



**UNIVERSITÉ  
DE GENÈVE**

# THERMODYNAMIQUE

EQUILIBRE

ENERGIE

ENTROPIE

Prof. Dirk van der Marel  
Département de Physique de la Matière Condensée  
Université de Genève

Dernière mise à jour : 23 octobre 2011

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>7</b>
1.1	Les quatre principes de la thermodynamique . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Équilibre</b>	<b>8</b>
2.1	Contraintes macroscopiques . . . . .	8
2.2	Relation entre macroscopique et microscopique . . . . .	8
2.3	Équilibre thermique . . . . .	9
2.4	Transformations (non) quasi-statiques . . . . .	10
2.5	Transformations (non) adiabatiques . . . . .	10
2.6	Transformations (ir)réversibles . . . . .	11
2.7	Principe zéro de la thermodynamique . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Énergie</b>	<b>14</b>
3.1	Énergie interne . . . . .	14
3.1.1	Chaleur . . . . .	15
3.1.2	Travail . . . . .	15
3.2	Interactions quelconques, mécanique et thermiques . . . . .	16
3.3	Premier principe de la thermodynamique . . . . .	17
3.4	Différentielles exactes et inexactes . . . . .	18
3.5	Fonction d'état et entropie . . . . .	20
3.6	Paramètres extensifs et intensifs . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Capacité Calorifique et Coefficients Thermo Elastiques</b>	<b>23</b>
4.1	Capacité Calorifique . . . . .	23
4.2	Application au gaz parfait . . . . .	24
4.3	Les coefficients thermo élastiques . . . . .	26
<b>5</b>	<b>Potentiel chimique</b>	<b>28</b>
5.1	L'équilibre chimique . . . . .	28
5.2	Le potentiel 'chimique' dans la physique . . . . .	29
<b>6</b>	<b>Entropie</b>	<b>31</b>
6.1	Les fonctions d'état E, S, V et N . . . . .	31
6.2	Relation entre l'entropie et l'énergie interne . . . . .	31
6.3	Les postulats de base de la thermodynamique . . . . .	32
6.4	Additivité de l'entropie de plusieurs sous-systèmes . . . . .	33
6.5	Homogénéité, paramètres extensifs et intensifs . . . . .	34
6.6	Le deuxième principe de la thermodynamique . . . . .	35
6.7	Température et équilibre thermique . . . . .	37
6.8	Pression et équilibre mécanique . . . . .	39
6.9	Potentiel chimique et équilibre 'chimique' . . . . .	40
6.10	Équations d'état . . . . .	41
6.11	Equations d'état du gaz parfait . . . . .	42

<b>7</b>	<b>Contraintes naturelles</b>	<b>46</b>
7.1	Potentiels Thermodynamiques . . . . .	46
7.2	Transformations de Legendre . . . . .	49
7.3	Conditions générales d'équilibres . . . . .	49
7.4	Relations de Maxwell . . . . .	50
7.5	Relation de Gibbs-Duhem . . . . .	51
7.6	Les coefficients thermoélastiques . . . . .	53
7.7	Potentiels thermodynamiques et constantes des gaz parfaits . . . . .	55
<b>8</b>	<b>Gaz réels : Atomes et Molécules Interagissantes</b>	<b>57</b>
8.1	Le modèle de Johannes van der Waals . . . . .	57
8.2	Transition gaz-liquide . . . . .	59
8.2.1	Considérations générales . . . . .	59
8.2.2	Volume fixe et équilibre thermique avec un thermostat . . . . .	61
8.2.3	Equilibre barométrique et thermique avec un thermostat . . . . .	62
8.3	L'effet Joule-Thompson . . . . .	64
<b>9</b>	<b>Mécanique Quantique pour Piétons et Vélos</b>	<b>67</b>
9.1	Le principe d'incertitude dans la mécanique quantique . . . . .	67
9.2	Quantification de l'Énergie . . . . .	69
9.3	Niveaux d'énergie d'une particule dans une boîte . . . . .	71
9.4	Bosons et Fermions . . . . .	72
<b>10</b>	<b>La Thermodynamique dans le Contexte Microscopique</b>	<b>74</b>
10.1	Énergie caractéristique du gaz parfait . . . . .	74
10.2	Energie d'une configuration, probabilité et température . . . . .	74
10.3	Entropie : Mesure de la quantité de désordre . . . . .	80
10.4	Revisite des postulats de base de la thermodynamique . . . . .	81
10.5	Entropie et probabilités à potentiel chimique fixé . . . . .	83
<b>11</b>	<b>Basses Températures</b>	<b>86</b>
11.1	Equilibre thermique et chimique d'un grand nombre de particules indépendantes . . . . .	87
11.2	L'équation d'état $\mu(N, V, T)$ . . . . .	88
11.3	Modèle de Maxwell et Boltzmann . . . . .	89
11.4	Maxwell-Boltzmann et le troisième principe. . . . .	91
<b>12</b>	<b>Fluides fermioniques</b>	<b>94</b>
12.1	Distribution Fermi-Dirac . . . . .	94
12.2	Equation d'état des gaz fermioniques . . . . .	95
12.3	Thermodynamique des gaz de fermions . . . . .	95
<b>13</b>	<b>Fluides bosoniques</b>	<b>98</b>
13.1	Distribution Bose-Einstein . . . . .	98
13.2	Equation d'état des gaz bosoniques . . . . .	99
13.3	Thermodynamique des gaz de bosons en deux dimensions . . . . .	99
13.4	Thermodynamique des gaz de bosons en trois dimensions : Condensation Bose-Einstein . . . . .	101

**Remerciements** : Un grand merci à Damien Stricker, au docteur Florence Lévy, à Frédérique Piche, Léonard Rouiller et Nicolas Sillitoe pour leurs corrections scrupuleuses de la grammaire et de l'orthographe.

## Liste des symboles fréquemment utilisés dans ce texte

		Introduit en chapitre
$V$	volume	2.4
$v = V/N$	volume par particule	8.1
$N$	nombre de particules	4.2
$n = N/V$	densité	6.5
$\mu$	potentiel chimique	5
$p$	pression	2.4
$T$	température	4.1
$\beta$	température inverse : $\beta = 1/(k_B T)$	10.2
$S$	entropie	6
$\bar{d}$	différentielle inexacte	3.4
$Q$	chaleur	2.3
$W$	travail	2.4
$C_V$	capacité calorifique à volume constant	4.1
$C_p$	capacité calorifique à pression constant	4.1
$\alpha$	coefficient de dilatation isobare	4.3
$\kappa_T$	coefficient de compressibilité isotherme	4.3
$\kappa_S$	coefficient de compressibilité isentrope	4.3
$\eta$	coefficient d'augmentation de pression à volume constant	4.3
$E$	énergie interne	3.1
$\bar{H}$	enthalpie	4.1
$F$	potentiel de Helmholtz	7.1
$G$	potentiel de Gibbs	7.1
$\Omega$	potentiel de Landau	7.1
$b$ et $a$	paramètres du modèle de van der Waals	8
$T_0$	limite inférieure d'applicabilité du loi des gaz parfaits	6.2
$\gamma$	coefficient dans la relation $pV = (\gamma - 1)E$	4.2
$\rho$	coefficient dans la relation $k_B T_0 = (\gamma - 1)\rho n^{\gamma-1}$	6.11
$T_c$	température d'une transition de phase	13.4
$n_{MB}(\epsilon)$	distribution de Maxwell-Boltzmann	11.3
$n_{BE}(\epsilon)$	distribution de Bose-Einstein	9.4
$n_{FD}(\epsilon)$	distribution de Fermi-Dirac	9.4
$Z$	fonction de partition	10.2
$Q$	grande fonction de partition	10.5
$\epsilon$	Energie cinétique d'une particule	9
$D(\epsilon)$	Densité d'états	9.3
$A, \eta$	coefficients dans la relation $D(\epsilon) = V \cdot A \cdot \epsilon^\eta$	11.1

### Constantes

accélération de la gravitation	$g = 9.807 \text{ m/s}^2$
nombre d'Avogadro	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ particules/mole}$
constante de Boltzmann	$k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
constante de gaz	$R = N_A k_B = 8.315 \text{ J/(K mole)}$
constante de Planck	$\hbar = 1.055 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
vitesse de la lumière	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
constante de Stefan-Boltzmann	$\sigma = 5.671 \cdot 10^{-8} \text{ W/(m}^2\text{K}^4)$
constante de Coulomb	$1/4\pi\epsilon_0 = 8.988 \cdot 10^9 \text{ kg m}^3/(\text{s}^2\text{C}^2)$
charge élémentaire	$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
constante de gravitation	$G = 6.673 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/(\text{kgs}^2)$
magneton de Bohr	$\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$
unité de la masse atomaire	$u = 1.661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
masse d'un électron	$m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
masse d'un proton	$m_p = 1.673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
masse d'un neutron	$m_n = 1.675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

### Conversions

1 Å	$= 10^{-10} \text{ m}$
1 litre	$= 10^{-3} \text{ m}^3$
1 atm	$= 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
1 eV	$= 1.606 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
1 cal	$= 4.184 \text{ J}$
température (K)	$= \text{température (}^\circ\text{C)} + 273.15 \text{ K}$

### Préfixes

tera	T	$10^{12}$
giga	G	$10^9$
mega	M	$10^6$
kilo	k	$10^3$
centi	c	$10^{-2}$
milli	m	$10^{-3}$
micro	$\mu$	$10^{-6}$
nano	n	$10^{-9}$
pico	p	$10^{-12}$
femto	f	$10^{-15}$

# 1 Introduction

La thermodynamique offre un formalisme très efficace pour lier des comportements sur une échelle macroscopique d'une grosse diversité de propriétés. Elle permet une analyse quantitative de ces propriétés, ainsi que des prédictions de leur comportement, toujours sur une échelle macroscopique. L'état macroscopique est spécifié par des variables macroscopiques externes comme le champ magnétique, la pression, etc. Plusieurs états microscopiques peuvent correspondre au même état macroscopique. Or, la thermodynamique permet de comprendre un phénomène macroscopique sans avoir besoin de descriptions détaillées des processus microscopiques qui le provoquent.

La thermodynamique est la science qui englobe l'étude des propriétés des corps ainsi que celle de tous les phénomènes faisant intervenir le travail, la chaleur et l'énergie en général. Les différents domaines de la thermodynamique incluent des propriétés macroscopiques de la matière (i.e. la capacité calorifique, la compressibilité, et la vitesse du son), des questions profondes concernant l'ordre des événements comme la *flèche du temps* et des questions très pratiques concernant la configuration et le mode de fonctionnement des machines thermiques.

*La quête principale de la thermodynamique est la détermination de l'état d'équilibre qui résulte après qu'on enlève les contraintes internes d'un système fermé, composé de plusieurs sous-systèmes.*

Les contraintes internes peuvent être des champs (électrique, magnétique), le volume, et des quantités conservées comme l'énergie, le nombre de molécules, etc.

## 1.1 Les quatre principes de la thermodynamique

Au fur et à mesure de la progression de ce cours, nous rencontrons les *quatre principes (ou "lois") de la thermodynamique* et nous en étudierons les conséquences pour des expériences et des observations dans tous les domaines de la physique et de l'astronomie. Afin de satisfaire la curiosité des lecteurs, les voici :

**Principe zéro :** *Si deux systèmes A et B sont en équilibre thermodynamique et si B et C le sont aussi, alors A et C sont en équilibre thermodynamique ; cette propriété est appelée, propriété de transitivité.*

**Premier principe :** *Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie interne est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, sous forme de chaleur et sous forme de travail .*

**Deuxième principe :** *Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de l'entropie globale incluant l'entropie du système et du milieu extérieur. On dit encore qu'il y a création d'entropie.*

**Troisième principe :** *À la limite du zéro absolu, température qui ne saurait être atteinte, l'entropie d'équilibre d'un système tend vers une constante indépendante des autres paramètres intensifs, constante qui est prise nulle, si possible.*

## 2 Équilibre

### 2.1 Contraintes macroscopiques

La séparation entre un (sous) système thermodynamique et le milieu extérieur (parfois indiqué comme le 'réservoir' extérieur) peut exister en raison de la présence matérielle d'une paroi. De la même manière, cette séparation peut être conceptuelle, l'observateur isolant par la pensée un ensemble d'objets par rapport aux autres.

Après avoir défini l'ensemble macroscopique qui constitue le système, il convient de préciser les propriétés de la paroi qui le sépare du milieu extérieur. Celles-ci définiront, en effet, les échanges possibles entre le système et le milieu extérieur ; des échanges d'énergie et (ou) de la matière. La présence de ces parois impose un certain nombre de contraintes au système, son évolution en dépendra. Une paroi peut être isolante (conducteur) pour la chaleur, imperméable (perméable) pour des molécules, fixe (contraignant le volume) ou mobile (ce qui permet de contraindre la pression au lieu du volume). Une paroi n'est cependant pas la seule manière d'imposer des contraintes : Des champs électriques ou magnétiques imposent également des contraintes aux matériaux diélectriques respectivement magnétiques.

#### Différentes types de paroi

Parois		
Rigide	$\Leftrightarrow$	Libre
Adiabatique	$\Leftrightarrow$	Diatherme
Imperméable	$\Leftrightarrow$	Perméable

Un système isolé a des parois rigides, adiabatiques et imperméables, tandis que les parois d'un système ouvert sont libres, diathermes et perméables.

### 2.2 Relation entre macroscopique et microscopique

**Définition :** Dans un système en équilibre thermodynamique, toutes les observations de variables macroscopiques (densité, pression, etc...) faites pendant un temps plus long que le temps de relaxation du système ne dépendent pas du temps.

**Exemple :** Considérons deux systèmes isolés soumis à des *contraintes extérieures fixes*. Ces contraintes, ou paramètres extérieurs, peuvent être le volume, la pression, le champ magnétique etc. et définissent l'état macroscopique des systèmes.

Cependant, l'état microscopique reste inconnu. En effet, il faut s'imaginer qu'au niveau microscopique les systèmes sont en continuelle évolution d'une configuration à l'autre. Même si tous les mouvements sont déterministes, cette évolution apparaît aléatoire à cause de la complexité des mouvements du grand nombre de particules en interaction. On s'imagine également que si le système évolue librement pendant un certain laps de temps, il passera par toutes les configurations possibles ; du moins tant que la probabilité de le trouver dans une configuration donnée ne dépend que de l'énergie de cet configuration et de la température. Du point de vue macroscopique, le système se trouve pourtant dans un état stable, pourvu qu'il soit en équilibre, ie. que les fluctuations macroscopiques soient négligeables.

**Remarque :** Les quantités macroscopiques sont en réalité des moyennes sommant toutes les configurations ainsi que leurs probabilités. Par conséquent, les quantités macroscopiques dépendent normalement de la température.

## 2.3 Équilibre thermique

En reprenant l'exemple précédent, on met maintenant les deux systèmes en contact, en fixant leurs paramètres extérieurs. Par exemple, on met un récipient froid dans une glacière comme dans la figure 1. L'air de la glacière et le contenant froid est en contact thermique. Ce *contact thermique* permet, par exemple, à la radiation électromagnétique ou aux vibrations des parois de transmettre de l'énergie d'un système à l'autre. En d'autres mots, dans une interaction thermique, l'énergie s'échange entre plusieurs degrés de liberté (de façon désordonnée). Cependant, les configurations microscopiques ne sont pas modifiées puisque les paramètres extérieurs sont fixes. Ce n'est que la probabilité d'occupation de ces configurations microscopiques qui est modifiée. C'est ce qu'on appelle des interactions thermiques. On ne peut pas prédire précisément ce qui va se passer pour un seul système, mais on peut faire des prédictions statistiques.

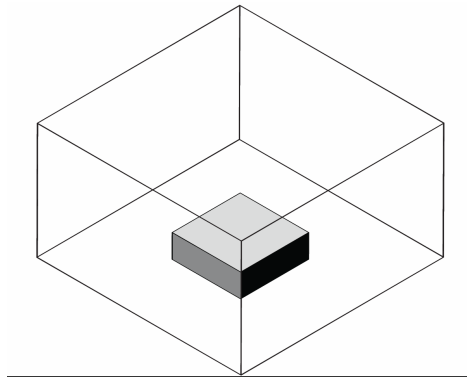


FIGURE 1 – Contact thermique entre un récipient et une glacière

L'énergie moyenne de chacun des systèmes va être modifiée, mais comme on sait que l'énergie est conservée, la relation suivante est satisfaite

$$\Delta E = -\Delta E' \quad (2.1)$$

On définit alors la *chaleur*  $Q = \Delta E'$ , et on écrit la loi de conservation de l'énergie sous forme de chaleur.

$$\Delta E = Q \quad (2.2)$$

**Définition :** La *chaleur*  $Q$  est l'énergie moyenne *absorbée*<sup>1</sup> par un système lors d'interactions thermiques.

---

1.  $Q$  et  $W$  sont comptés selon la convention "du banquier" : lorsque le système *reçoit* de l'énergie ou de la chaleur, cette dernière est comptée positivement.

**Remarque :** Lorsqu'on parle de chaleur, on parle donc aussi automatiquement et simultanément de la façon dont les systèmes macroscopiques se sont échangés de l'énergie. *La chaleur d'un système physique isolé* est un concept qui n'a pas de sens en thermodynamique.

## 2.4 Transformations (non) quasi-statiques

**Définition :** Dans un processus quasi-statique, les changements sont faits sur des échelles de temps plus longues que le temps de relaxation, de telle sorte qu'on peut considérer le système à l'équilibre à tout moment.

Pour ces processus, il est possible de calculer explicitement le travail fait par le système. C'est ce qui les rend intéressants. De plus, en pratique c'est une situation qui est réalisable.

**Remarque :** Pour calculer le travail fait dans un processus quasi-statique en connaissant la relation entre pression et volume du gaz, il suffit de procéder par intégration.

$$W_{if} = \int_{V_i}^{V_f} dW = - \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV \quad (2.3)$$

En général, cette intégrale dépend du chemin pris dans le plan  $p \times V$ , ce qui dépend entre autres des contraintes macroscopiques comme la température. Au chapitre 3.3 l'expression  $\vec{d}W$  au lieu de  $dW$  sera introduit pour exprimer le fait que la variable dépend du chemin utilisé. En attendant on peut quand même se rappeler de vieux souvenirs : pour un gaz parfait à *température fixe* on a  $p = \text{Cste}/V$ , ce qui nous donne  $W_{if} = \ln(V_i/V_f)$ .

## 2.5 Transformations (non) adiabatiques

**Définition :** On qualifiera d'adiabatique tout ce qui correspond à un processus, un changement où il n'y a pas d'échange thermique possible. Dans une telle situation, il est possible quand même de changer l'énergie du système en faisant du travail.

**Exemple :** Un gaz à haute pression est dans un contenant adiabatique surmonté d'un piston fixé en place. Le gaz n'a pas d'échanges thermiques avec l'extérieur. Ceci est illustré par la figure 2 et 3. Si on relâche le piston, celui-ci remonte, oscille et atteint finalement une position d'équilibre. L'énergie moyenne du gaz a été modifiée puisqu'il a fait du travail contre la gravité pour faire monter le piston. L'interaction entre les deux systèmes a été purement mécanique puisqu'il n'y a pas eu de chaleur échangée.

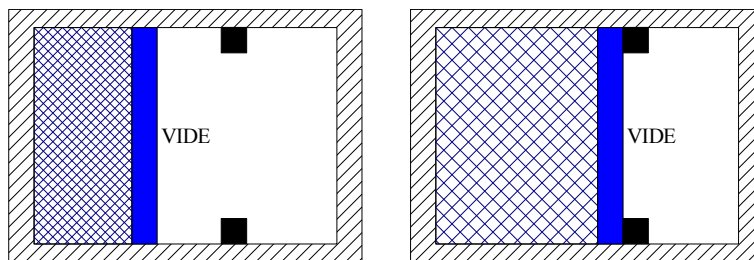


FIGURE 2 – Mouvement du piston adiabatique non quasi-statique

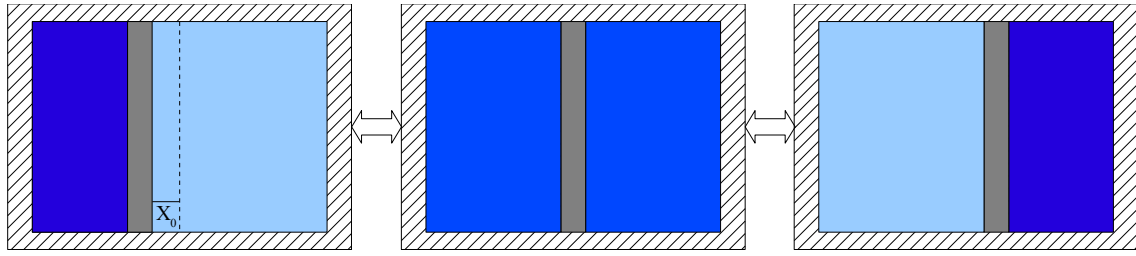


FIGURE 3 – Mouvement aller-retour d'un piston dans un cylindre rempli de gaz. Supposons que la masse du piston soit grande et  $X_0$  petit, alors on peut considérer que le mouvement du piston est quasi-statique.

**Exemple :** On peut penser à deux gaz initialement à des pressions différentes mais où on permet subitement à une paroi adiabatique située entre les deux gaz de se déplacer. Dans le dernier exemple, l'énergie est encore conservée. Bien qu'il n'y ait pas d'énergie potentielle acquise, comme dans le premier exemple, un des gaz a fait du travail et l'autre a absorbé l'énergie mécanique correspondante. On a donc encore  $\Delta E + \Delta E' = 0$ .

On peut minimiser les interactions thermiques entre les systèmes au point qu'elles soient négligeables sur les échelles de temps qui nous intéressent. Par exemple, on peut envelopper le système dans de l'amiante ou de la fibre de verre. Un thermos est formé de deux enveloppes avec le vide entre les deux. Ce vide minimise les échanges de chaleur par conduction dans l'air. Un revêtement d'aluminium minimise les échanges thermiques par radiation électromagnétique. De telles enveloppes sont dites adiabatiques.

## 2.6 Transformations (ir)réversibles

**Définition :** Une transformation affectant un système thermodynamique est dite réversible si elle est quasi-statique et s'effectue sans frottements entraînant un phénomène dissipatif de chaleur. Dans ces conditions, la transformation peut être considérée comme étant constituée d'une succession d'états d'équilibre.

Si on inverse le sens de la contrainte du milieu extérieur responsable de la transformation, on repasse alors par les mêmes états d'équilibre puisqu'il n'y a pas eu de phénomènes dissipatifs. On peut alors modéliser la transformation et décrire parfaitement, à chaque instant, l'état d'équilibre du système.

**Remarque :** La transformation réversible est donc un modèle idéal (à rapprocher du modèle idéal du gaz parfait). Lors de transformations réelles, on peut s'en rapprocher en s'assurant que la transformation soit très lente (ie. que le déséquilibre des variables d'état soit très faible) et en minimisant les frottements.

Les transformations réelles sont donc irréversibles à cause des phénomènes dissipatifs. On ne peut jamais revenir en arrière, l'énergie perdue par le système sous forme de chaleur contribue à l'augmentation du désordre global.

La grandeur la plus importante en thermodynamique s'appelle *entropie*<sup>2</sup>. En fait, la notion d'irréversibilité est inhérente au concept d'entropie. Sans empiéter sur le chapitre

2. la définition exacte sera abordée au chapitre 6

6, nous pouvons voir que l'entropie est une mesure quantitative de désordre, introduite par le second principe de la thermodynamique.

Alors que le premier principe est un principe de conservation de l'énergie, le second principe est un principe d'évolution. Il stipule que toute transformation réelle s'effectue avec augmentation du désordre global (système + milieu extérieur). On dit encore qu'il y a création d'entropie. Lors d'une transformation réelle, l'entropie d'un système peut diminuer mais il y a obligatoirement un transfert de chaleur vers le milieu extérieur ce qui se traduit par une augmentation de l'entropie de celui-ci et le bilan entropique (système + milieu extérieur) est positif.

**Exemple :** lorsque l'eau gèle, son entropie diminue (la glace est plus ordonnée que l'eau liquide) mais ce phénomène s'accompagne d'un dégagement de chaleur (inverse de la chaleur de fusion). Il s'ensuit que l'entropie du milieu extérieur augmente et comme la transformation est irréversible le bilan entropique est positif.

Les transformations réelles sont irréversibles donc l'entropie de l'univers ne fait qu'augmenter. Cette constatation est conforme à la théorie de l'expansion de l'univers. En effet en augmentant de volume depuis le big bang, l'univers devient de plus en plus désordonné et donc son entropie augmente.

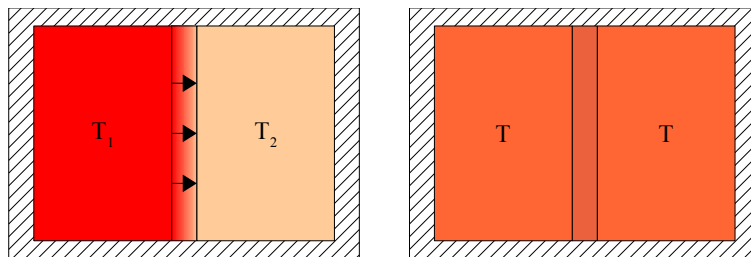


FIGURE 4 – Flux de chaleur vers la zone  $T_2 < T_1$ . Une fois les deux compartiments à la même température, le flux de chaleur se termine. Il est exclu d'avoir un retour du flux de chaleur de la zone froide.

## 2.7 Principe zéro de la thermodynamique

**Définition :** Principe zéro : Si deux systèmes  $A$  et  $B$  sont en équilibre thermodynamique et si  $B$  et  $C$  le sont aussi, alors  $A$  et  $C$  sont en équilibre thermodynamique ; cette propriété est appelée, propriété de *transitivité*.

Un système en équilibre thermodynamique est un système dont les propriétés de pression, température, volume, etc. ne varient pas avec le temps. Une tasse de café chaude n'est pas en équilibre avec son environnement ; parce qu'elle refroidit, sa température diminue. Lorsque sa température atteint la température de la pièce, la tasse de café est en équilibre avec son environnement.

## Résultats importants du chapitre 2

- Dans un système en équilibre thermodynamique, toutes les observations de variables macroscopiques (densité, pression, etc.) faites pendant un temps plus long que le temps de relaxation du système ne dépendent pas du temps.
- L'état macroscopique est spécifié par quelques variables macroscopiques externes comme le champ magnétique, la pression, etc. Plusieurs états microscopiques peuvent correspondre au même état macroscopique.
- Les contraintes macroscopiques peuvent être les champs (électrique, magnétique, etc.), le volume, et des quantités conservées comme l'énergie, le nombre de particules.
- Dans une interaction thermique l'énergie s'échange entre plusieurs degrés de liberté (de façon désordonnée). Cependant, les configurations microscopiques ne sont pas modifiées puisque les paramètres extérieurs sont fixes.
- Dans un processus quasi-statique, les changements sont faits sur des échelles de temps plus longues que le temps de relaxation, de telle sorte qu'on peut considérer qu'à tout moment le système est à l'équilibre thermodynamique.
- On qualifiera d'adiabatique tout ce qui correspond à un processus, un changement où il n'y a pas d'échange thermique possible. Dans une telle situation, il est possible quand même de changer l'énergie du système en faisant du travail.
- Une transformation affectant un système thermodynamique est dite réversible si elle est quasistatique et s'effectue sans frottements entraînant un phénomène dissipatif de chaleur.
- Le principe Zéro de la thermodynamique énonce que si deux systèmes A et B sont en équilibre thermodynamique et si B et C le sont aussi, alors A et C sont en équilibre thermodynamique ; cette propriété est appelée, propriété de transitivité.

## 3 Énergie

Dans cette section, nous allons clarifier plusieurs types d'interactions entre des systèmes macroscopiques. Vous ne serez pas tellement surpris de revoir le travail mécanique, mais la signification des interactions thermiques est moins familière. Nous verrons que lorsqu'il peut y avoir simultanément échange de chaleur et travail mécanique, on peut amener un système d'un état à un autre de plusieurs façons, ce qui nous forcera à apprendre la notion des différentielles exactes et inexactes. Une variable macroscopique particulièrement importante en thermodynamique est l'énergie, qui peut prendre différentes formes.

### 3.1 Énergie interne

En général, nous appellerons  $E$  l'énergie interne, c'est-à-dire toute l'énergie de toutes les molécules dans le gaz ou dans l'objet, quel qu'il soit. L'énergie interne<sup>3</sup>  $E$  est la moyenne de l'énergie pour tous les états microscopiques (pondérés par leurs probabilités) conduisant à l'état macroscopique considéré.

Dans un système mécanique où interviennent uniquement des forces conservatives dérivant d'un potentiel, l'énergie (mécanique)  $E$ , somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, est conservée : un système mécanique protégé de toute influence extérieure (i.e. isolé) voit son énergie conservée, c'est-à-dire indépendante du temps. En termes mathématiques,  $E$  s'écrit

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N U(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (3.1)$$

Pour simplifier l'écriture, nous avons supposé que toutes les particules étaient identiques et de masse  $m$  ;  $p_i$ , est l'impulsion de la particule  $i$ ,  $r_i$  sa position, et  $U$  l'énergie potentielle des deux molécules. Nous supposons également que les molécules sont sans structure interne. L'équation (3.1) donne aussi l'expression de l'hamiltonien  $H$  du système isolé.

Lorsqu'un système n'est pas isolé, on sait qu'on peut lui transférer de l'énergie sous forme mécanique : un ressort qu'on comprime acquiert de l'énergie supplémentaire sous forme d'énergie potentielle élastique. Dans le processus de compression, le point d'application de la force se déplace, avec pour conséquence un apport d'énergie au ressort sous forme de travail. De même on fournit de l'énergie à un gaz en le comprimant à l'aide d'un piston mobile. Dans les deux cas, les paramètres externes du système, longueur du ressort dans un cas, volume du gaz dans l'autre, sont modifiés de façon connue.

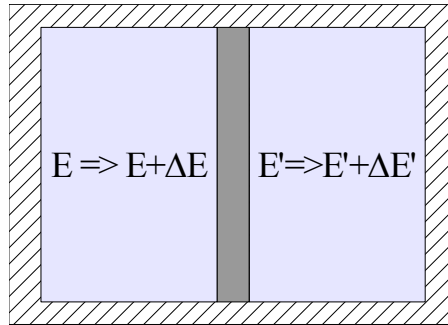
Cependant, on sait empiriquement que l'on peut aussi transférer de l'énergie à un objet de bien d'autres manières. Tout bricoleur sait que l'on peut transférer de l'énergie au foret d'une perceuse en perçant un trou dans du béton : le foret s'échauffe en raison du frottement, et, selon une expression familière, mais incorrecte du point de vue de la thermodynamique, une partie de l'énergie mécanique fournie par le moteur de la perceuse est *transformée en chaleur*. On peut arriver au même résultat en laissant le foret au soleil par une belle journée d'été, ce qui correspond à *transformer de l'énergie électromagnétique en chaleur*, ou encore en le trempant dans de l'eau bouillante, c'est-à-dire en utilisant un contact thermique. Dans ce dernier cas, il n'y a aucune modification visible des paramètres externes, ni du foret, ni de l'eau, et seuls les degrés de liberté microscopiques sont impliqués dans l'échange d'énergie : le réchauffement du foret correspond à des vibrations plus importantes des atomes autour de leur position d'équilibre, le refroidissement de l'eau

---

3. Dans beaucoup de livres le symbole  $U$  est réservé pour l'énergie interne.

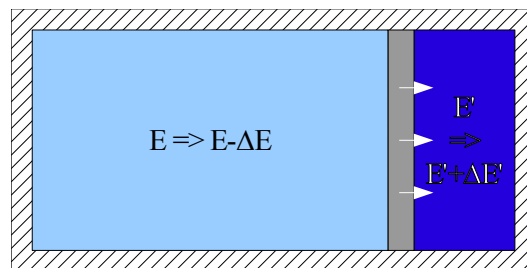
à la diminution de la vitesse moyenne de ses molécules. L'apport d'énergie sous forme de chaleur est caractérisé par le fait que ni les paramètres externes du système, ni la configuration du milieu extérieur ne sont modifiés. Cet apport de chaleur peut se faire soit par conduction (le forêt en contact avec de l'eau), soit par rayonnement (entre le soleil et le forêt).

### 3.1.1 Chaleur



L'énergie moyenne de chacun des systèmes va être modifiée, mais comme on sait que l'énergie totale est conservée, la relation  $\Delta E + \Delta E' = 0$  est satisfaite. On définit  $Q = \Delta E$  et on écrit la loi de conservation de l'énergie sous la forme  $Q + Q' = 0$  où par définition, la *chaleur*  $Q$  est l'*énergie moyenne* absorbée par un système lors d'interactions thermiques.

### 3.1.2 Travail



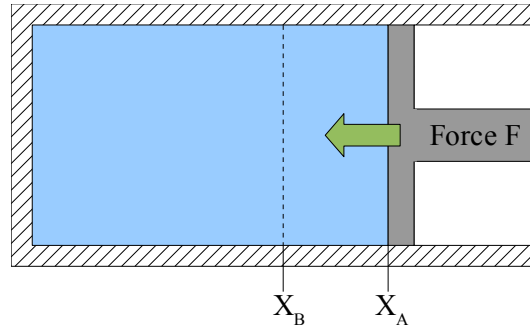
L'énergie moyenne de chaun des systèmes va être modifiée, mais comme on sait que l'énergie est conservée, la relation  $\Delta E + \Delta E' = 0$  est satisfaite. On définit  $W = \Delta E$  et on écrit la loi de conservation de l'énergie sous la forme  $W + W' = 0$ , où par définition la quantité  $W$  est le *travail* moyen fourni à un système lors d'interactions thermiques.

**Remarque :** Il faut bien remarquer le signe positif<sup>4</sup> que cela donne dans la relation entre  $W$  et le changement d'énergie  $W = \Delta E$ .

#### Exemple 1 :

---

4. Attention : La définition de  $W$  avec signe négatif est autant répandu dans la littérature que le signe positif!



Dans un processus adiabatique, il n'y a pas d'échanges thermiques. Il est pourtant possible de changer l'énergie du système en lui fournissant du travail.

$$E_B - E_A = W_{A \rightarrow B} = - \int_{x_A}^{x_B} F(x) dx \quad (3.2)$$

**Exemple 2 :** Un poids qui chute peut faire tourner une roue dans un liquide ou un gaz et augmenter l'énergie interne de ce système. On remarque que le travail fait par le poids qui tombe est fourni à l'énergie interne du gaz.

**Exemple 3 :** On peut faire circuler un courant dans une résistance placée dans un liquide. La puissance dissipée = voltage · courant électrique, est concédée à l'énergie interne du système. En résumé, un système peut recevoir de l'énergie soit sous forme de travail, soit sous forme de chaleur. L'énergie fournie sous forme de travail est, au moins en principe, mesurable à partir de considérations mécaniques, car le travail est fourni par un dispositif mécanique macroscopique dont les paramètres (masses, forces appliquées, etc.) sont supposés parfaitement connus : le travail est obtenu à partir d'une variation, soit de paramètres externes, soit de la configuration du milieu extérieur (ou les deux). Cependant, la quantité d'énergie reçue par un objet n'est connue avec précision à partir du principe de conservation de l'énergie totale que si on a été capable d'éliminer les échanges d'énergie sous forme de chaleur. Ceci se fera en isolant le système étudié par une paroi imperméable au passage de la chaleur, ou paroi adiabatique ; au contraire, une paroi diatherme laissera passer la chaleur. Inversement, on éliminera l'apport d'énergie sous forme de travail en imposant une paroi rigide et qui n'est traversée par aucun dispositif mécanique. La possibilité d'une description thermodynamique est fondée sur l'existence, au moins théorique (car une paroi n'est jamais ni parfaitement adiabatique, ni entièrement imperméable aux échanges de travail !), de parois capables de contrôler les différents types de transfert d'énergie.

**Définition :** Un système isolé est un système qui ne peut échanger d'énergie avec son environnement sous quelle que forme que ce soit : il est isolé du monde extérieur par des parois parfaitement adiabatiques, rigides, imperméables aux molécules, blindées électriquement et magnétiquement.

### 3.2 Interactions quelconques, mécanique et thermiques

Dans le cas général, on peut évidemment échanger à la fois de la chaleur et faire du travail. Donc, le changement d'énergie dans un système soumis à des influences extérieures sera donné par  $\Delta E = Q + W$ . Puisque  $Q$  est la chaleur absorbée par le système et  $W$

le travail qui lui est fourni. Un des buts principaux de notre étude est de comprendre les changements produits par des interactions thermiques ou mécaniques. C'est pourquoi on appelle thermodynamique la discipline classique qui traite de ce sujet.

**Exemple :** Retournons à notre exemple de deux gaz séparés par une paroi et un piston qui peut être isolé ou non et qui peut bouger ou non. Pour illustrer les différents types d'interactions, nous pouvons considérer les cas suivants

1. La paroi est fixe et isolée thermiquement : les deux systèmes n'interagissent pas.
2. La paroi n'est pas isolante, mais elle ne peut pas se déplacer : les systèmes interagissent thermiquement.
3. La paroi est isolante mais peut se déplacer : les systèmes interagissent mécaniquement.
4. La paroi n'est pas isolante et peut se déplacer : les systèmes interagissent à la fois thermiquement et mécaniquement.

Pour un changement infinitésimal d'énergie, on peut écrire  $dE = \bar{d}Q + \bar{d}W$ . Les  $\bar{d}$  indiquent que ces quantités réfèrent à la façon dont nous sommes passés d'un état à l'autre et ne caractérisent pas l'état macroscopique lui-même. En effet, on peut arriver à la même situation finale de plusieurs façons. La différence d'énergie entre les deux états est bien définie, mais cela n'a pas de sens de parler de la différence de chaleur ou de la différence de travail entre deux états à l'équilibre thermodynamique l'un avec l'autre. Mathématiquement, on dit que  $dE$  est une différentielle exacte, mais que  $\bar{d}Q$  et  $\bar{d}W$  ne le sont pas. Nous y reviendrons au chapitre 3.4.

**Exemple :** Dans notre exemple favori des deux gaz séparés par une paroi, si je rends la paroi thermiquement conductrice avant ou après l'avoir laissée libre de se déplacer, j'arriverai au même état macroscopique final (celui correspondant à l'équilibre thermodynamique), mais le travail et la chaleur échangées dans ces deux processus auront été différents.

### 3.3 Premier principe de la thermodynamique

Soit une transformation de  $A$  à  $B$  qui se fait à la fois avec un échange de travail et de chaleur. Sur cette transformation, on applique deux contraintes ; premièrement on contrôle le travail  $W_{A \rightarrow B}$  (déterminé par des paramètres mécaniques macroscopiques), deuxièmement, la différence d'énergie  $E_B - E_A$  est connue. Alors on peut déterminer la quantité de chaleur fournie  $Q_{A \rightarrow B}$  par

$$\boxed{Q_{A \rightarrow B} = (E_B - E_A) - W_{A \rightarrow B}} \quad (3.3)$$

Cette équation, qui traduit simplement la conservation de l'énergie, constitue le premier principe de la thermodynamique. On l'écrit souvent sous forme infinitésimale :

$$\boxed{dE = \bar{d}Q + \bar{d}W} \quad (3.4)$$

Contrairement à l'accroissement d'énergie interne  $E_{A \rightarrow B} = E_B - E_A$ , la quantité de chaleur  $Q_{A \rightarrow B}$  et le travail  $W_{A \rightarrow B}$  ne sont pas fixés par l'état initial et l'état final, ils dépendent de la transformation. C'est pourquoi les quantités infinitésimales  $\bar{d}Q$  et  $\bar{d}W$  ne sont pas des différentielles, contrairement à  $dE$ .

**Exemple :** On peut se faire une idée intuitive de cette propriété par une analogie mécanique. Si une force  $F$  est telle que  $\vec{V} \times \vec{F} \neq 0$ , le travail de cette force du point  $A$  à  $B$  est donné par

$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{l} \quad (3.5)$$

Cette intégrale ne dépend pas que de  $A$  et de  $B$ , mais aussi du trajet emprunté ; il n'existe aucune fonction dont le travail infinitésimal en soit la différentielle.

Une manière de traduire ce premier principe de la thermodynamique consistera à affirmer que  $dW + dQ$  est une différentielle totale exacte. Rappelons encore une fois que  $dW$  et  $dQ$  n'en sont pas. Le travail (resp. la quantité de chaleur) reçue par un système au cours d'un processus le menant d'un état d'équilibre  $A$  à un autre état d'équilibre  $B$  dépend de l'évolution de la transformation, et non pas seulement des états initiaux et finaux. Par contre, la variation totale  $dE$  d'énergie interne est entièrement déterminée par  $A$  et  $B$  ( $\Delta E = E(B) - E(A)$ ) où  $E(A)$  et  $E(B)$  sont les énergies internes des états  $A$  et  $B$ .

### 3.4 Différentielles exactes et inexactes

Lorsque nous calculons le changement d'énergie lors d'interactions mécaniques et thermiques simultanées, la quantité de chaleur absorbée et le travail fait par le système se répartiront de façon différente selon la façon dont le changement est fait. Si la chaleur et le travail étaient, respectivement, comme  $x$  et  $y$  de l'expression suivante

$$dF = F(x + dx, y + dy) - F(x, y) \quad (3.6)$$

Alors nous aurions

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy \quad (3.7)$$

Dans ce cas, chaque état du système serait caractérisé par  $x$  et  $y$  (travail et chaleur dans cet exemple hypothétique) et par la valeur correspondante de  $F$  (équivalent à l'énergie interne). Donc, la différence de travail entre un état final et un état initial serait donnée par  $x_f - x_i$  et la différence de chaleur entre l'état final et l'état initial par  $y_f - y_i$ , sans dépendre du chemin pris pour aller de l'état initial à l'état final. Comme nous l'avons déjà vu, ce n'est pas le cas ; chaleur et travail peuvent se transformer l'un dans l'autre. Pour un état initial et un état final donné, le travail fait par le système et la chaleur absorbée dépendant de la transformation. Travail et chaleur infinitésimal sont en fait des *différentielles inexactes*. Les différentielles inexactes ont des intégrales de ligne qui dépendent du trajet. Pour comprendre ce concept, commençons par considérer le problème de façon purement mathématique en prenant l'exemple de Reif.

**Exemple de Reif :** Soit la différentielle inexacte suivante

$$dG = \alpha dx + \beta \frac{x}{y} dy \quad (3.8)$$

On veut calculer l'intégrale de ligne pour obtenir  $G$  le long de deux parcours différents. Dans les deux cas, nous voulons aller de  $(1, 1)$  à  $(2, 2)$  (cf. figure 5). Dans le premier cas,

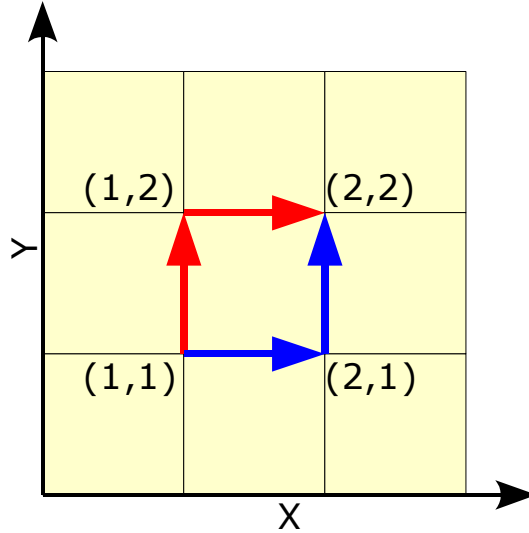


FIGURE 5 – Illustration de l'intégrale d'une différentielle inexacte le long de deux chemins différents

nous changeons  $x$  puis  $y$ , donc

$$\int_{(1,1)}^{(2,1)} \alpha dx + \int_{(2,1)}^{(2,2)} \beta \frac{x}{y} dy = \alpha + 2\beta(\ln 2 - \ln 1) = \alpha + 2\beta \ln 2 \quad (3.9)$$

Dans le deuxième cas, nous changeons  $y$  puis  $x$ , donc

$$\int_{(1,1)}^{(1,2)} \beta \frac{x}{y} dy + \int_{(1,2)}^{(2,2)} \alpha dx = \beta(\ln 2 - \ln 1) + \alpha = \beta \ln 2 + \alpha \quad (3.10)$$

Les deux résultats sont différents car nous n'avons pas affaire à une différentielle exacte. En effet, si tel était le cas, nous aurions

$$dG = Adx + Bdy = \frac{\partial G}{\partial x} dx + \frac{\partial G}{\partial y} dy \quad (3.11)$$

Les coefficients  $A$  et  $B$  de  $dx$  et de  $dy$  respectivement obéiraient à l'équation

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} \quad (3.12)$$

puisque

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial^2 G}{\partial y \partial x} = \frac{\partial B}{\partial x} = \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial y} \quad (3.13)$$

Or dans l'exemple qui nous préoccupe

$$\frac{\partial A}{\partial y} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial B}{\partial x} = \frac{\beta}{y} \quad (3.14)$$

Donc  $dG$  n'est pas une différentielle exacte.

Revenons à la physique. Dans une interaction générale entre systèmes, un système peut changer d'énergie. Ce changement d'énergie infinitésimal est une différentielle exacte. On dit que l'énergie est une fonction d'état. En d'autres mots, si je connais les paramètres externes et l'énergie de départ, la conservation de l'énergie lors de l'interaction me donne l'énergie finale.

**Définition :** Une fonction d'état est une quantité physique qui ne dépend que de l'état macroscopique du système. Par exemple, la pression, le volume, le nombre de particules sont des fonctions d'état. Le travail et la chaleur ne sont pas des fonctions d'état. Le travail par contre dépendra de l'énergie absorbée sous forme thermique dans le processus. Pour prendre un cas concret,  $\int_{V_i}^{V_f} p(V)dV$  pourra donner un résultat différent dans deux processus quasi-statiques différents même si le volume initial  $V_i$  et le volume final  $V_f$  sont les mêmes. Il est clair que  $dV$  est une différentielle exacte, c'est-à-dire que le volume d'un état initial et celui d'un état final sont bien définis. Par contre, le travail dépend du chemin pour aller d'un point à l'autre puisque les superficies sous la courbe pointillée et sous la courbe pleine de la figure 6 sont différentes.

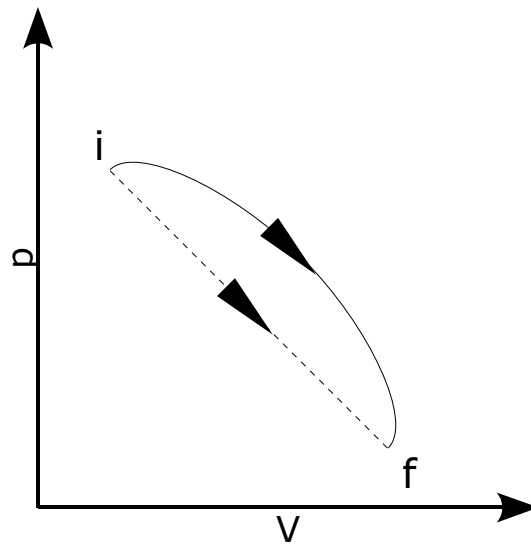


FIGURE 6 – Deux chemins différents correspondant à des travaux différents, mais aux mêmes états initiaux et finaux

**Remarque :** Notez cependant que si le système est isolé thermiquement, le travail fait pour aller d'un état initial donné à un état final donné est indépendant de la façon dont on est produit le travail. Par exemple, on peut comprimer et faire tourner une roue tour à tour pour chauffer un gaz. La conservation de l'énergie nous dit que peu importe comment on procède, le travail total doit être, dans tous les cas, égal à la différence d'énergie interne entre l'état initial et l'état final puisque le système est isolé.

### 3.5 Fonction d'état et entropie

Nous donnons ici un aperçu de la suite du cours. L'énergie est une fonction d'état. Si je passe d'un état à l'autre, à la fois en faisant du travail et en absorbant de la chaleur, j'aurai  $dE = \vec{d}Q + \vec{d}W$ . Or nous venons de voir que pour un processus quasi-statique dans un gaz, nous avons

$$dE = \vec{d}Q - pdV \quad (3.15)$$

En supposant que le volume ne change pas, on retrouve  $dE = \vec{d}Q$ . De la même façon que  $V$  est une fonction d'état associée au travail, la dernière équation suggère qu'il doit bien y avoir une fonction d'état associée à la chaleur. Nous verrons au chapitre 6 que cette

fonction d'état est l'entropie  $S$ . En d'autres termes, dans un processus quasi-statique,  $\vec{d}Q = TdS$  où  $dS$  est une différentielle exacte. Dans ce cas, nous pouvons donc écrire

$$dE(S, V) = T(S, V)dS - p(S, V)dV \quad (3.16)$$

L'énergie, une fonction d'état, se laisse donc écrire comme une fonction de l'entropie et du volume qui sont elles-mêmes des fonctions d'état. Retournons à un exemple mathématique aidant à comprendre, par analogie, pourquoi  $\vec{d}Q$  n'est pas une différentielle exacte. Soit

$$F(x, y) = x^2y^2 \quad ; \quad dF = 2xy^2dx + 2x^2ydy \quad (3.17)$$

Même si on définit  $\vec{d}Q = 2xy^2dx$  et  $\vec{d}W = 2x^2ydy$  cela n'en fait pas des différentielles exactes. Et cela même si elles sont des quantités infinitésimales et que  $dF, dx$  et  $dy$  le sont aussi. Par exemple,  $\int \vec{d}Q = \int 2xy^2 dx$  dépend de la valeur de  $y$  le long du parcours même si les points initiaux et finaux des intégrales sont identiques, ce qui n'est pas le cas de  $\int dx$ . Dans cet exemple,  $dx$  est donc une différentielle exacte, mais pas  $\vec{d}Q$ . Notons finalement que dans cet exemple,  $F, x$  et  $y$  sont analogues aux fonctions d'état.

### 3.6 Paramètres extensifs et intensifs

**Définition :** Une fonction satisfaisant la relation  $F(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots) = \lambda^n F(x_1, x_2, \dots)$  est homogène de l'ordre  $n$ . Quant à  $E(N, V, S)$ , nous constatons que l'énergie interne est une fonction homogène du premier ordre des paramètres extensifs.

**Définition :** Une grandeur *extensive* est une fonction homogène de l'ordre 1 de la quantité de matière considérée.

Les paramètres extensifs dépendent donc de manière linéaire de la quantité de matière considérée. L'énergie interne est par exemple une grandeur extensive :

$$E(\lambda N, \lambda V, \lambda S) = \lambda E(N, V, S) \quad (3.18)$$

**Exemple :**

Grandeur	Méthode de mesure
Volume	règle
Entropie	capacité calorifique
Nombre de molécules	compter
Flux magnétique	magnétomètre

**Définition :** Une grandeur *intensive* est une fonction homogène de l'ordre 0 de la quantité de matière considérée.

Cela veut dire, que les grandeurs intensives sont définies en chaque point du système.

**Exemple :**

Grandeur	Méthode de mesure
Pression	manomètre
Température	thermomètre
Potentiel chimique	Kelvin probe
Densité de courant électrique	Ampèremètre

## Résultats importants du chapitre 3

- La *chaleur*  $Q$  est l'énergie moyenne absorbée par un système lors d'interactions thermiques.
- On définit  $W$  comme le travail moyen fourni au système. ("Convention de banquier")
- Dans le cas général, on peut évidemment échanger à la fois de la chaleur et faire du travail. Donc, le changement d'énergie dans un système soumis à des influences extérieures sera donné par  $\Delta E = Q + W$ .
- Pour un changement infinitésimal d'énergie, on peut écrire  $dE = \bar{d}Q + \bar{d}W$ .
- Les barres sur  $\bar{d}Q$  et  $\bar{d}W$  sont là pour indiquer que ces quantités réfèrent à la façon dont nous sommes passés d'un état à l'autre et ne caractérisent pas l'état macroscopique lui même.
- Pour calculer le travail fait dans un processus quasi-statique, lorsqu'on connaît la relation entre pression et volume du gaz, il suffit de procéder par intégration

$$W_{if} = \int_{V_i}^{V_f} \bar{d}W_{if} = - \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV \quad (3.19)$$

- Une fonction d'état est une quantité physique qui ne dépend que de l'état macroscopique du système. Par exemple, la pression, le volume, le nombre de particules sont des fonctions d'état. Le travail et la chaleur ne sont pas des fonctions d'état. *La chaleur d'un corps* ne veut rien dire du point de vue thermodynamique! La chaleur n'est définie que comme la quantité d'énergie échangée lors d'interactions thermiques. Des remarques analogues s'appliquent au travail.

# 4 Capacité Calorifique et Coefficients Thermo Elastiques

## 4.1 Capacité Calorifique

Considérons un système simple fermé constitué d'une seule espèce de molécules. Si dans une transformation élémentaire quasistatique (sous des conditions soit isochore, soit isobare, soit autrement, pour l'instant indiqué avec l'index  $\alpha$ ) le système échange avec l'extérieur la quantité de chaleur  $\vec{d}Q$  alors que sa température varie de  $dT$ , on appelle *capacité calorifique* du système dans la transformation (a) la grandeur  $C_\alpha$  telle que

$$\vec{d}Q = C_\alpha dT \quad (4.1)$$

$C_\alpha$  est donc une grandeur extensive comme  $\vec{d}Q$ . Si le système ne comporte qu'une mole  $c_\alpha$  est la *capacité calorifique molaire*. A chaque transformation peut être associée une capacité calorifique  $C_\alpha$ . Ainsi définit-on une capacité calorifique  $C_V$  ( $C_p$ ) à volume (pression) fixe. Supposons que le système échange avec l'extérieur la quantité de chaleur  $\vec{d}Q$  sans que le volume ne change. Cela provoquerait un changement de température  $dT$  :  $\vec{d}Q = C_V dT$ . Si le système ne comporte qu'une mole de matière,  $C_V \cdot N_A/N$  est la chaleur spécifique isochore. La capacité calorifique isochore n'est rien d'autre que la quantité de chaleur nécessaire pour effectuer un changement de température  $dT$  tandis que le volume reste fixe. A cause de cette dernière condition  $\vec{d}W = 0$ , en conséquence  $\vec{d}Q = dE$ , et

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (4.2)$$

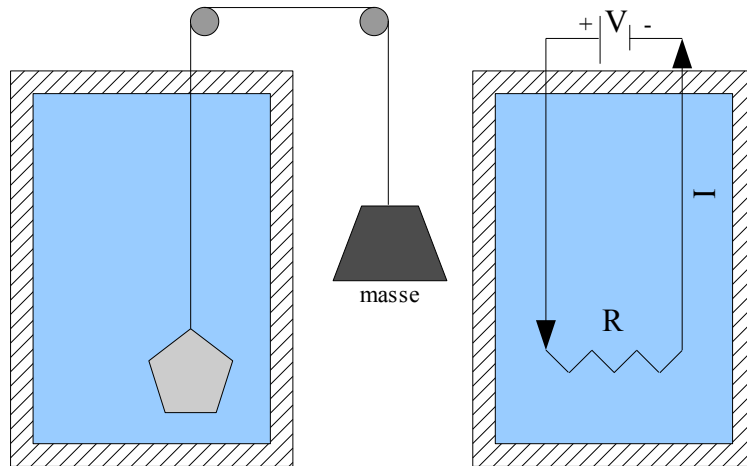


FIGURE 7 – Exemple 1 et 2 : Travail mécanique, Energie électrique

Diverses méthodes existent pour mesurer la capacité calorifique. On peut par exemple chauffer une quantité de liquide à l'aide d'un courant circulant dans une résistance (cf. figure 7). La chaleur fournie au liquide est donnée par l'intégrale  $\vec{d}Q = \int_{t_0}^{t_1} V(t')I(t') dt'$ . Il suffit de mesurer le changement de la température  $dT$  après et avant le processus de chauffage et de le diviser par le nombre de moles de liquide. En principe il faut contraindre le volume du liquide, mais en réalité, cela reste très difficile car sous de telles conditions, la pression devient énorme.

Considerons maintenant donc des conditions isobares. Selon le premier principe de la thermodynamique

$$dE = \bar{d}W + \bar{d}Q \quad (4.3)$$

Une manière de traduire ce premier principe de la thermodynamique consistera à affirmer que  $dE$  est une différentielle totale exacte. Soulignons bien que  $\bar{d}W$  et  $\bar{d}Q$  n'en sont pas. Le travail (resp. la quantité de chaleur) reçu par un système au cours d'un processus le menant d'un état d'équilibre  $A$  à un autre état d'équilibre  $B$  est fonction de la transformation suivie, et pas seulement des états  $A$  et  $B$ . Par contre, la variation totale  $dE$  de l'énergie interne est entièrement déterminée par  $A$  et  $B$ , et de la forme :  $dE = E(B) - E(A)$  où  $E(A)$  et  $E(B)$  sont les énergies internes des états  $A$  et  $B$ . Revenons à la formulation du premier principe, et supposons que le gaz est tenu dans un cylindre avec un piston, en équilibre barométrique avec l'extérieur. En chauffant le système le piston va sans doute être déplacé et conséquemment un travail,  $W = - \int_A^B p dV$ , est effectué. Il s'ensuit que

$$dE = -pdV + \bar{d}Q \quad (4.4)$$

En fait il est plus agréable d'introduire une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie,  $\bar{H}$ , construite à partir de  $E$  :

$$\boxed{\bar{H} = E + pV} \quad (4.5)$$

La capacité calorifique isobare n'est rien d'autre que la quantité de chaleur nécessaire pour effectuer un changement de température  $dT$  tandis que la pression reste fixe,  $C_p = \bar{d}Q/dT$ , et

$$\boxed{C_p = \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_{p,N}} \quad (4.6)$$

On retiendra que pour traduire le premier principe :

- en variables  $T$  et  $V$ , on choisira l'énergie interne  $E$  ;
- en variables  $T$  et  $p$ , on choisira l'enthalpie  $\bar{H}$ .

Nous avons ici un premier exemple de la recherche de la fonction la mieux adaptée aux variables choisies pour décrire un système.

## 4.2 Application au gaz parfait

Nous avons postulé l'existence d'une fonction d'état énergie interne  $E$ . Dans le modèle du gaz parfait on néglige les interactions entre les molécules du gaz. En conséquence, dans la contribution à l'énergie, les termes d'énergie potentielle d'interaction sont supposé ne pas dépendre de la distance des particules. Ainsi l'énergie interne  $E(N, V, T)$  d'un système fermé de  $N$  atomes est alors indépendante du volume et uniquement fonction de la température :

$$E = \frac{1}{\gamma - 1} N k_B T \quad (4.7)$$

Nous pouvons combiner cette expression avec la loi des gaz parfaits

$$\boxed{\text{La loi des gaz parfaits : } pV = N k_B T} \quad (4.8)$$

et la définition de l'enthalpie  $\bar{H} = E + pV$ , afin d'obtenir

$$\bar{H} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} N k_B T$$

qui à son tour ne dépend aussi que de la température. Quant aux capacités calorifiques  $C_v$  et  $C_p$  elles s'écrivent dans ce cas

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{1}{\gamma - 1} Nk_B \quad (4.9)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_{N,p} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} Nk_B \quad (4.10)$$

et ne dépendent que de  $T$ , d'où

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma \quad (4.11)$$

et

$$C_p - C_v = Nk_B \quad (4.12)$$

qui est la relation de Robert Mayer. Considérons maintenant des conditions adiabatiques, c'est à dire que  $\vec{d}Q = 0$  dans la relation 4.4.

$$C_v dT + Nk_B T \frac{dV}{V} = 0 \quad (4.13)$$

Nous divisons les deux membres de cette expression par  $C_v T$ , ainsi

$$\frac{dT}{T} + \frac{Nk_B}{C_v} \frac{dV}{V} = d \ln(T) + (\gamma - 1) d \ln(V) = 0 \quad (4.14)$$

où  $\gamma$  est le paramètre qui caractérise le nombre de degrés de liberté dans le "théorème d'équipartition". Ce dernier est le résultat central de la théorie cinétique des gaz parfaits : Pour un gaz de molécules, tenant compte du mouvement relatif des atomes constituant les molécules :

$$E = \frac{1}{\gamma - 1} Nk_B T. \quad (4.15)$$

Pour le cas mono-atomique  $\gamma = 5/3$ . En intégrant nous obtenons

$$\ln(T) + (\gamma - 1) \ln(V) = \text{Cte} \quad (4.16)$$

et l'équation de l'adiabatique s'écrit alors :

$$TV^{\gamma-1} = \text{Cte} \quad (4.17)$$

En passant aux variables  $p$  et  $V$  à l'aide de la loi des gaz parfaits, nous obtenons finalement la relation entre pression et volume d'un gaz parfait, *pour des conditions adiabatiques*

Equation de l'adiabatique des gaz parfaits	$pV^\gamma = \text{Cte}$	(4.18)
--	--------------------------	--------

Pour l'instant, il est intéressant de constater la différence entre la loi des gaz parfaits ( $pV = \text{Cte}$ ) et l'équation de l'adiabatique des gaz parfaits ( $pV^\gamma = \text{Cte}$ ). Pour un gaz mono-atomique on a  $\gamma = 5/3$ , dont nous concluons que lors une détente adiabatique la pression diminue beaucoup plus rapidement que lors une détente isotherme. Nous y reviendrons au chapitre ?? où nous discuterons les cycles thermodynamiques, et leurs applications au fonctionnement de moteurs et frigos.

### 4.3 Les coefficients thermo élastiques

Si on augmente la température d'une substance, le volume normalement augmente (il existe par ailleurs quelques substances dont le volume diminue). Il faut bien préciser que, pendant cette expérience la pression ne soit pas varié, ni évidemment la quantité de substance, c'est-à-dire qu'on à des conditions *isobare* (pression est fixe) et *isarithme* (nombre de particules est fixe). Le changement relatif de volume par unité de température à laquelle le volume varie est une propriété caractéristique de la substance, qui dépend de la température et pression. La définition du *coefficient de dilatation isobare* est donc

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.19)$$

Le deuxième coefficient thermo élastiques auquel nous nous intéressons mesure la variation du volume en fonction d'une variation de la pression, tant que la température est tenu constante. Le *coefficient de compressibilité isotherme* est

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (4.20)$$

On peut également envisager une expérience ou on fixe le volume, tandis qu'on mesure la variation de la pression par unité de température. Nous allons réserver le symbole  $\eta$  pour le coefficient d'augmentation de pression à volume constant,  $(\partial p / \partial T)_V$

En effet, ces trois coefficients ne sont pas indépendants. Il suffit d'en connaître deux pour obtenir la troisième. Cela est une conséquence immédiate du fait que  $p, V$  et  $T$  obéissent une relation de la forme  $f(p, V, T) = 0$ . C'est-à-dire, il suffit d'en connaître deux parmi ces trois paramètres afin d'en déduire le troisième. Une telle relation est une identité analytique. Alors  $p$  peut être considéré comme une fonction de  $V$  et  $T$ ; on a :  $(\frac{\partial p}{\partial V})_T = \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right]^{-1}$ . Deux seulement des trois variables étant indépendantes, l'expression d'une certaine grandeur  $u$  pourra être  $u = u(p, V)$  ou encore  $u = u(p, T)$ . Considérons alors le quotient des deux dérivées partielles  $(\frac{\partial u}{\partial V})_p$  et  $(\frac{\partial u}{\partial T})_p$ ; il vient  $(\frac{\partial u}{\partial V})_p \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_p \right]^{-1} = (\frac{\partial T}{\partial V})_p$ . De la relation  $f(p, V, T) = 0$  on tire  $df = 0 = \left( \frac{\partial f}{\partial p} \right)_{V,T} dp + \left( \frac{\partial f}{\partial V} \right)_{p,T} dV + \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p,V} dT$

On en déduit :

$$\begin{aligned} \bullet dp = 0 : & \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p,V} \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial V} \right)_{p,T} \right]^{-1} \\ \bullet dV = 0 : & \quad \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = - \left( \frac{\partial f}{\partial p} \right)_{V,T} \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p,V} \right]^{-1} \\ \bullet dT = 0 : & \quad \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial f}{\partial V} \right)_{p,T} \left[ \left( \frac{\partial f}{\partial p} \right)_{V,T} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (4.21)$$

En multipliant membre à membre les trois égalités il vient ainsi :

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1 \quad (4.22)$$

A l'aide de cette expression nous obtenons une relation qui permet de calculer, à partir de  $\alpha$  et  $\kappa_T$ , le coefficient d'augmentation de pression à volume constant

$$\eta \equiv \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \alpha \kappa_T^{-1} \quad (4.23)$$

## Résultats importants du chapitre 4

- Le coefficient de dilatation isobare est  $\alpha = V^{-1} (dV/dT)_{p,N}$
- Le coefficient d'augmentation de pression est  $\eta = (dp/dT)_V$
- Le coefficient de compressibilité isotherme est  $\kappa_T = -V^{-1} (dV/dp)_{N,T}$
- Ces trois coefficients satisfont la relation  $(dp/dT)_V = \alpha/\kappa_T$
- La capacité calorifique isochore est donné par la relation  $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}$
- On appelle enthalpie le potentiel thermodynamique  $\bar{H} = E + pV$
- La capacité calorifique isobare est donné par la relation  $C_p = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_{p,N}$
- Pour une compression adiabatique la relation entre  $p$  et  $V$  est :  $pV^\gamma = \text{constant}$

## 5 Potentiel chimique

### 5.1 L'équilibre chimique

Jusqu'à présent nous avons considéré des conditions où le nombre de particules est fixe. Des telles conditions nous appelons isarithme (du Grec 'isos' = égal, 'arimos' = nombre). Souvent les conditions réelles sont différentes, et le(s) (sous) système(s) auquel(s) on s'intéresse se trouvent dans un équilibre où des particules sont librement échangé entre le(s) système(s) thermodynamique(s) considéré(s) et l'extérieur, un réservoir, ou simplement parmi des sous-systèmes. Sous des telles conditions les sous-systèmes peuvent aussi se trouver dans un état d'équilibre. Ici le nombre dans un réservoir donné peut fluctuer avec le temps. Etant donnée que nous considérons des quantités macroscopiques, des telles fluctuations sont négligeables (sur une échelle macroscopique). C'est la moyenne du nombre de molécules qui nous intéresse. Or, même le nombre moyen n'est pas fixe au préalable. En effet, à l'équilibre il y a une compensation entre les flux de particules entre les sous-systèmes afin que le nombre moyen de particules dans chaque sous-système soit constant. Cela est un "équilibre chimique". C'est évidemment une condition sine qua non, qu'une ou plusieurs parois soient perméables, sans pourtant être nécessairement diathermes. Souvent des transformations chimiques, en équilibre ou non, n'ont pas besoin d'une paroi : Considérons par exemple la réaction



ce qui correspond à une solution d'ammoniaque. Clairement les nombres  $N(H_2O)$ ,  $N(NH_3)$ ,  $N(OH^-)$ , et  $N(NH_4^+)$  varient en fonction de la température. On peut pourtant déterminer leur nombre moyen. Ces nombres sont en effet déterminés par la condition, que l'énergie nécessaire pour la transformation soit nulle. Remarquez, que, dans une solution d'ammoniaque ces sous-systèmes sont complètement mélangés. Ils ont forcément la même température et la même pression. En effet, le traitement correct de l'équilibre barométrique et/ou thermique de plusieurs systèmes nécessite tout d'abord une introduction sur l'énergie libre, ce dont nous allons discuter plus tard, au chapitre 7.1. Cela ne nous empêche pas de discuter de l'équilibre chimique, mais nous devons limiter notre discussion à des conditions isochores et adiabatiques. C'est-à-dire, nous allons considérer deux réservoirs contenant une solution aqueuse de protéines, en contact mutuel à travers une membrane. Nous considérons le cas où la dernière est perméable pour les molécules d'eau mais pas pour les protéines. De plus, la membrane est suffisamment épaisse, qu'on peut le considérer comme adiabatique. Ainsi on obtient deux sous-systèmes isochores et adiabatiques, qui peuvent pourtant obtenir un équilibre chimique des molécules d'eau, car les molécules d'eau passent à travers de la membrane d'un côté vers l'autre. Bien que de telles conditions soient difficile à approcher en pratique, cette construction théorique nous permet de discuter l'évolution vers l'équilibre chimique sans s'occuper du travail ni d'un flux de chaleur. A l'équilibre les nombres de moles de  $H_2O$  dans les sous-systèmes A et B sont  $N^A$  et  $N^B$  respectivement. Considérons le processus où  $N$  moles de  $H_2O$  passe du réservoir A au réservoir B.  $N^A$  devient donc  $N^A - N$  et  $N^B$  s'accroît et devient  $N^{(B)} + N$ . Le coût d'énergie de ce transfert est

$$N e_{A \rightarrow B} = E^{(A)}(N^A - N) - E^{(A)}(N^A) + E^{(B)}(N^B + N) - E^{(B)}(N^B) \quad (5.2)$$

En prenant la limite  $N \rightarrow 0$ , cette condition s'écrit :

$$e_{A \rightarrow B} = \mu^{(B)} - \mu^{(A)} \quad (5.3)$$

où

$$\mu^{(j)} \equiv \left. \frac{\partial E^{(j)}}{\partial N^{(j)}} \right|_{N^{i \neq j}, V, S} \quad (5.4)$$

est le *potentiel chimique* du sous-système  $j$ .

**Définition :** L'équilibre chimique correspond à la condition que le coût d'énergie de la réaction soit nul.

Pourquoi cela correspond à l'équilibre? C'est simple : Imaginez-vous, qu'au début  $e_{A \rightarrow B} > 0$ . Cela veut dire, qu'une certaine quantité d'énergie est produite lors d'un transfert du réservoir A au réservoir B. Vu que  $e_{A \rightarrow B} > 0$ , une telle transformation aura sans doute lieu, tandis que l'énergie libérée pendant ce processus sera transformé en chaleur. Tandis que cette transformation progresse, le gain d'énergie de réaction va diminuer (si non, toute la substance va se transformer) et le processus se termine au moment où  $e_{A \rightarrow B}$  devient nulle. Si  $e_{A \rightarrow B} < 0$ , une transformation va démarrer dans l'autre sens, mais à nouveau le processus termine quant  $e_{A \rightarrow B}$  devient nulle, et l'équilibre est atteint ainsi. Nous voyons qu'un équilibre entre deux sous-systèmes peut s'établir, où le flux de particules dans les deux sens est en équilibre, et qu'un tel équilibre chimique entre les sous-systèmes A et B requerrait

$$\mu^{(A)} = \mu^{(B)} \quad (5.5)$$

## 5.2 Le potentiel 'chimique' dans la physique

Contrairement aux apparences linguistiques le concept de potentiel chimique n'est pas limité au domaine de la chimie ! Il existent effectivement beaucoup de situations en physique où, au lieu de fixer  $N$ , c'est  $\mu$  qu'on peut contrôler de l'extérieur. Cela est par exemple le cas dans tout ce qui concerne les phénomènes électriques et des dispositifs électroniques. La raison est, que normalement les électrons ne sont pas contraints dans un système si, par exemple, on laisse circuler un courant électrique. Imaginez un fil de tungstène dans une lampe à incandescence : Les deux bouts du fil sont tenu à un voltage relatif de 220 V, tandis que les électrons diffusent d'un côté du fil vers l'autre à cause du champ électrique. Clairement nous ne contrôlons à aucun instant le nombre exact d'électrons dans le fil. Or, en ajustant le voltage nous pouvons en principe influencer le nombre moyen des électrons. C'est particulièrement facile de manipuler le potentiel électrochimique des électrons, parce que c'est simplement la superposition du potentiel chimique et du potentiel électrique. Ce dernier se laisse régler à l'aide d'un rhéostat, d'une alimentation électrique et de quelques résistances électriques. De pareilles considérations s'appliquent aux équilibres entres des particules élémentaires dans des noyaux, des étoiles de neutrons, des réacteurs à fusion (le soleil par exemple) ou l'univers pendant les premières millisecondes du Grand Coup<sup>5</sup>. Donc, l'adjectif 'chimique' est un petit peu trompeur ; ce n'est pas du tout la prérogative de la chimie !

**Remarque :** Donné que  $\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S, V}$ , et que E et N sont des paramètres extensifs, il suit que  $\mu$  est un paramètre intensif.

Nous avons vu, que  $N$ ,  $V$  et  $S$  sont des paramètres extensifs, tandis que  $\mu$ ,  $p$  et  $T$  sont intensifs. Parce que les trois derniers sont les dérivées de l'énergie interne par rapport

---

5. Théoriquement, on s'attend à la même chose lors du Pouc Dnarg, mais on verra : la réalité et la théorie ne sont pas toujours en accord l'un avec l'autre.

aux trois premiers, on dit que  $\mu$  est conjugué à  $N$ . De la même façon la pression  $p$  est conjuguée à  $V$ , et la température  $T$  est conjuguée à l'entropie  $S$ .

C'est peu satisfaisant de confiner la discussion du potentiel chimique aux conditions adiabatiques et isochores, tandis que les conditions expérimentales sont dans la grande majorité des cas isothermes et isobares. En effet, nous avons définie le potentiel chimique comme la dérivée  $\mu = \partial E / \partial N|_{S,V}$ , tout en fixant  $V$  et  $S$ , où  $S$  est l'entropie. Cette expression n'est pas valable pour un système en équilibre thermique. En effet, dans le chapitre 7 nous obtiendrons :  $\mu(T) = \partial E / \partial N|_{V,T} - T \partial S / \partial N|_{V,T}$ . Pour ce résultat il faut pourtant comprendre l'entropie en détail, ce qui, enfin, est le but du prochain chapitre.

## Résultats importants du chapitre 5

- Le potentiel chimique correspond au coût d'énergie nécessaire pour ajouter une particule au système.
- Le potentiel chimique du sous-système  $j$  est donné par l'expression  $\mu^{(j)} \equiv \left. \frac{\partial E^{(j)}}{\partial N^{(j)}} \right|_{N^{i \neq j}, V, S}$
- La condition isarithme correspond à la contrainte que le nombre de particules soit fixe.
- La condition isodyne correspond à la contrainte que le potentiel chimique soit fixe.
- Un équilibre chimique entre deux sous-systèmes  $A$  et  $B$  requiert  $\mu^{(A)} = \mu^{(B)}$

## 6 Entropie

Dans les chapitres précédents nous avons introduit quelques quantités essentielles pour la thermodynamique, notamment la température, la pression et le potentiel chimique, sans pour l'instant faire appel aux formalismes emphatiques. Bien que nous avons déjà brièvement rencontré l'entropie au chapitre 3, il est nécessaire pour une compréhension plus profonde de la thermodynamique de regarder plus en détail ce que signifie exactement l'entropie. Cette introduction est le but du chapitre en occurrence.

### 6.1 Les fonctions d'état $E$ , $S$ , $V$ et $N$

Suite à l'exemple du travail fourni à un système selon l'expression  $\delta W = -pdV$  nous avons, au chapitre 3, postulé une quantité  $S$ , qu'on appelle "entropie", qui joue pour la chaleur un rôle pareil au rôle que le volume joue pour le travail. En d'autres mots, dans un processus quasi-statique,  $\delta Q = TdS$  où  $dS$  est une différentielle exacte. De plus, on peut ajouter ou retirer des particules, ce qui, selon les arguments du dernier chapitre, rajoute une énergie  $\mu$  pour chaque particule. Une variation  $dN$  rajoute donc une quantité d'énergie  $\mu dN$  au système. Ainsi nous avons trouvé la différentielle de l'énergie interne

$$\boxed{dE = TdS - pdV + \mu dN} \quad (6.1)$$

ce qui veut dire que l'énergie, une fonction d'état, peut s'écrire comme une fonction de l'entropie, du nombre de particules et du volume qui sont elles-mêmes des fonctions d'état. L'énergie interne est donc une fonction de forme  $E = E(N, V, S)$  qui ne dépend pas seulement du volume et du nombre de particules, mais qui est apparemment déterminé par encore un troisième paramètre, en l'occurrence l'entropie  $S$ . Il serait utile à ce point de rappeler la raison principale de la présence de  $N$ ,  $V$  et  $S$  dans cette expression, et non la pression, potentiel chimique et/ou la température : L'énergie interne correspond à l'énergie totale d'un système de  $N$  particules occupant un volume  $V$ . Malgré le fait qu'en règle général l'énergie totale varie en fonction de la pression et/ou de la température, il suffit de spécifier  $N$ ,  $V$  et  $S$  afin d'en déduire  $p$ ,  $T$ , et également l'énergie interne. Rien n'exclut, par ailleurs, d'écrire  $E$  en fonction d'autres trios de paramètres, par exemple  $E(N, p, S)$ ,  $E(N, V, T)$ , même  $E(N, V, p)$ . Or,  $N$ ,  $V$  et  $S$  sont les paramètres naturels pour en exprimer l'énergie interne. La raison étant que, pour un système fermé,  $N$ ,  $V$ ,  $S$  ainsi que  $E$  sont conservées à cause du fait qu'on fixe le volume, et que les parois en occurrence soient imperméables aux particules et à la chaleur. C'est à dire  $dV = 0$ ,  $dN = 0$  et  $TdS = 0$ , et par conséquent on trouve également  $dE = 0$ .

Ni la pression ni la température ne sont des paramètres naturels d'un système fermé : En règle générale lors d'une transformation d'un système comportant plusieurs sous-systèmes, il y aura des variations de pression et de la température de chacun de ses sous-systèmes tandis que le volume total, l'énergie totale et l'entropie totale seront conservés, pourvu évidemment qu'il n'y ait pas de transfert de chaleur ou de particules, ni de travail fait de l'extérieur vers l'intérieur de notre système.

### 6.2 Relation entre l'entropie et l'énergie interne

Ci-dessus nous avons définie la différentielle de l'entropie comme  $dS = T^{-1}\delta Q$ . Par conséquent la température suit de la dérivée de l'énergie interne par rapport à l'entropie :

$$T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{N,V} \quad (6.2)$$

Peut-on mesurer l'entropie expérimentalement ? Bien sur, l'entropie est avant tout une quantité expérimentale. Considérons d'abord la capacité calorifique isochore

$$C_v = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V \quad (6.3)$$

où nous supposons toujours la condition isarithme ( $N$  est fixe). Dans l'expression ci-dessus il faut réaliser que, tandis que  $E$  est une fonction explicite de  $V$  et  $S$ , l'entropie est seulement constante pourvu que le système soit isolé thermiquement. C'est toujours possible de définir l'énergie interne pour un système soumis à des conditions isotherme. Evidemment, afin de mesurer  $C_V$  il est nécessaire de chauffer le système, donc  $S$  ne peut pas rester constante, et elle va varier tandis que nous varions la température.  $S$  est forcément une fonction de la température, bien entendu nous ne permettons pas une variation de  $N$  et de  $V$ , donc  $S = S(T)$ . L'énergie interne dépend par conséquent de la température de la manière suivante :

$$E = E(N, V, S(T)) \quad (6.4)$$

La capacité calorifique isochore suit en appliquant la règle de la chaîne

$$C_v(T) = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \quad (6.5)$$

Nous voyons que l'entropie est obtenue en intégrant le quotient de la capacité calorifique et la température

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' \quad (6.6)$$

Nous voyons, qu'en dépit du fait que pour l'instant l'entropie reste encore un concept un peu évasif, et semblant être introduit surtout pour la convenance mathématique, clairement nous savons bien comment de mesurer  $S(T)$  ! Il faut néanmoins avouer qu'une telle expérience ne peut que rendre la valeur de l'entropie à une constante additive près, c'est-à-dire qu'il n'existe aucune méthode expérimentale qui permette de mesurer  $S(T_0)$ . La situation est similaire à celle de l'énergie : Pratiquement on n'a besoin que des dérivées partielles de  $S$  ( $\partial S/\partial E$ ,  $\partial S/\partial V$ ,  $\partial S/\partial T$ , etc.) donc le fait que nous ne pouvons pas mesurer  $S(T_0)$  reste sans conséquence pour les observables. La théorie microscopique (dont nous parlerons en détail dans le chapitre 6.8) impose pourtant une valeur absolue, et assure notamment que l'entropie soit nul au zéro absolu de la température.

### 6.3 Les postulats de base de la thermodynamique

Formellement la thermodynamique s'appuie sur quatre postulats, qui sont reproduits ci-dessous. Ces postulats ne font mention que de l'énergie interne, du volume, des nombres molaires et de l'entropie, qui sont tous des paramètres extensifs. Les autres propriétés comme pression, potentiel chimique, température n'y apparaissent pas explicitement, mais le formalisme permet d'identifier ces paramètres avec les dérivées de l'entropie par rapport au  $E$ ,  $N$ , et  $V$ .

**Postulat I :** *Il existe des états particuliers (des états d'équilibre) des systèmes simples qui sont caractérisés complètement par leur énergie interne  $E$ , le volume  $V$ , et les nombres molaires  $N_1, N_2, N_3, \text{etc}$  des composants chimiques.*

Il n'est pas nécessaire de dissenter longuement sur le premier postulat, car il résume effectivement la discussion des chapitres précédentes.

**Postulat II :** *Pour chaque système à l'équilibre il existe une fonction (l'entropie  $S$ ) des paramètres extensifs, définie pour tous les états d'équilibre et ayant la propriété suivante : Les valeurs prises par les paramètres extensifs dans l'absence d'une contrainte interne sont celles qui maximisent l'entropie parmi les variétés des états.*

Ce '**principe du maximum d'entropie**' forme le coeur de la thermodynamique. Il donne effectivement un mode d'emploi pour indiquer la direction unique dans laquelle des processus thermodynamiques évoluent. C'est peut-être le plus difficile à accepter, car ce postulat dicte l'absence de réversibilité dans le temps pour des processus macroscopiques. C'est un peu désobligeant pour ceux qui viennent d'apprendre dans des cours de mécanique et électrodynamique qu'on peut prédire quelconque trajectoire, mais c'est impossible de faire la thermodynamique sans postulat 2. Une échappatoire consiste de regarder ce postulat comme une loi empirique, qui est valide dans des cas où on mesure des grandes quantités de particules, mais qui perd sa vigueur sur une échelle microscopique où on considère une ou deux particules. Nous nous retournerons vers le postulat 3 au chapitre 6.7, et il nous accompagnera ensuite à jamais.

**Postulat III :** *Pour chaque système composé de  $M$  sous-systèmes,  $S$  est additive, ou extensive :  $S = \sum_{j=1}^M S_j$ . L'entropie est continue et différentiable, et c'est une fonction monotonement croissante de l'énergie.*

Ce postulat évoque entre autres que l'entropie est extensive. Nous y reviendrons dans le prochain chapitre, 6.4.

**Postulat IV :** *L'entropie d'un quelconque système tend vers zéro dans l'état pour lequel  $\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} = 0$ .*

Le dernier postulat évoque entre autres que l'entropie tend vers zéro au zéro absolu de la température, nous y reviendrons quand nous discuterons la troisième loi de la thermodynamique.

## 6.4 Additivité de l'entropie de plusieurs sous-systèmes

Regardons à nouveau la relation 6.6. Nous avons déjà constaté que les relations thermodynamiques seules nous donnent les valeurs relatives de l'entropie, c'est à dire  $S(T) - S(T_0)$ , mais non la valeur absolue. En vue du fait que cette constante ne joue aucun rôle pour les observables, qui dépendent toujours des dérivées de  $S$ , rien nous n'empêche de choisir le zéro de l'entropie à la température zéro absolu, ce qui correspond à dire que  $T_0 = 0$ , et  $S(T_0) = 0$ . Cela est par ailleurs conforme au postulat 4, que nous avons rencontré dans chapitre 6.3, mais le plus important est, que ce choix n'influence aucune quantité expérimentale. Avec cette convention de la valeur absolue de l'entropie,

nous obtenons la relation suivante entre l'entropie et l'énergie interne

$$\boxed{S(T) = \int_0^T \frac{1}{T'} \left. \frac{\partial E}{\partial T'} \right|_{N,V} dT'} \quad (6.7)$$

Imaginons, que nous ayons deux systèmes identiques, caractérisés par la même relation entre  $S$ ,  $N$ ,  $E$  et  $T$ . Le nombre de particules est  $2N$ . Pourvu que les deux systèmes aient la même température  $T$ , l'énergie totale est donc  $2E$ . La température, la pression et le potentiel chimique sont égaux, ce qui garantit que les deux systèmes sont déjà en équilibre. Par conséquent, si nous unissons les deux systèmes en retirant une paroi, cela ne changerait rien. La seule chose qui change dans la relation 6.7 est, que l'énergie soit doublée, donc il suit qu'aussi l'entropie est doublée. De manière plus générale, l'énergie interne dépend de manière linéaire de la quantité de matière considérée, tandis que  $T$  n'en dépend pas. Forcément  $S$  dépend également de manière linéaire de la quantité de matière considérée.

*Par conséquent l'entropie est une variable extensive.*

## 6.5 Homogénéité, paramètres extensifs et intensifs

Retournons maintenant à l'énergie interne. Jusqu'à présent nous avons représenté l'énergie comme une fonction d'état qui dépend explicitement de trois variables. Pour ce trio nous pouvons choisir les variables 'naturelles' de l'énergie interne ( $N, V, S$ ). Mais rien nous empêche de prendre quelconque combinaison, par exemple ( $N, V, T$ ), ou bien ( $N, p, T$ ), etcetera. L'énergie, comme  $S$ ,  $V$ , et  $N$ , est extensive, tandis que  $p$  et  $T$  sont des paramètres intensifs, ce qui implique (chapitre 3.6) que si on réunit en un système unique deux sous-systèmes identiques à l'équilibre,  $E$ ,  $S$  et  $N$  sont doublés. Formulé mathématiquement  $E(2N, 2V, 2S) = 2E(N, V, S)$ . On peut généraliser cela sans problème en disant que pour le système " $\lambda$  fois plus grand" toutes les variables sont multipliées par  $\lambda$ , c'est-à-dire

$$E(\lambda N, \lambda V, \lambda S) = \lambda E(N, V, S) \quad (6.8)$$

En prenant la première dérivée par rapport à  $\lambda$  pour le cas  $\lambda = 1$ , il suit que

$$\left. \frac{\partial}{\partial \lambda} E(\lambda N, \lambda V, \lambda S) \right|_{\lambda=1} = E(N, V, S) \Rightarrow N \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} + V \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} + S \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{N,V} = E \quad (6.9)$$

Or, nous pouvons maintenant substituer  $\mu$ ,  $-p$  et  $T$  pour les trois dérivées de  $E$ , afin de conclure qu'en tout généralité l'énergie interne est donnée par l'expression bilinéaire des paramètres extensifs  $N, V, S$  et leurs conjugués intensifs  $\mu, p$  et  $T$

$$\boxed{E = N\mu - pV + ST} \quad (6.10)$$

Divisons maintenant  $E$  par  $N$ , et nous obtenons une quantité qui correspond à l'énergie moyenne par molécule,

$$e = \frac{E}{N} = \mu - \frac{p}{n} + Ts \quad (6.11)$$

où  $n(N, V) = N/V$  et  $s(S, N) = S/N$  sont la densité de particules et l'entropie par particule respectivement. En admettant que  $p$ ,  $T$  et  $\mu$  soient des paramètres intensifs, la seule façon dont ils peuvent dépendre de  $N$  et  $V$  est de la manière

$$\begin{aligned} p(N, V, S) &= p(n, s) \\ T(N, V, S) &= T(n, s) \\ \mu(N, V, S) &= \mu(n, s) \end{aligned} \quad (6.12)$$

Ainsi nous arrivons à la conclusion que l'énergie interne est de la forme

$$E(N, V, S) = Ne(n, s) \quad (6.13)$$

Nous voyons maintenant, que les trois dérivées  $\mu = \partial E / \partial N$ ,  $p = -\partial E / \partial V$ , et  $T = \partial E / \partial S$  ne sont pas indépendante, et qu'en effet, en appliquant la règle de la chaîne :

$$\begin{aligned} T &= \left. \frac{\partial E(N, V, S)}{\partial S} \right|_{N, V} = N \left. \frac{\partial e(n, s)}{\partial s} \right|_n \left. \frac{\partial s(S, N)}{\partial S} \right|_N = \frac{\partial e}{\partial s} \\ p &= - \left. \frac{\partial E(N, V, S)}{\partial V} \right|_{N, S} = -N \left. \frac{\partial e(n, s)}{\partial n} \right|_s \left. \frac{\partial n(N, V)}{\partial V} \right|_N = n^2 \frac{\partial e}{\partial n} \\ \mu &= \left. \frac{\partial E(N, V, S)}{\partial N} \right|_{N, V} = e + N \left. \frac{\partial e(n, s)}{\partial n} \right|_s \left. \frac{\partial n(N, V)}{\partial N} \right|_V + N \left. \frac{\partial e(n, s)}{\partial s} \right|_n \left. \frac{\partial s(S, N)}{\partial N} \right|_S = e + \frac{p}{n} - Ts \end{aligned}$$

En multipliant la dernière expression avec  $N$ , nous fermons le cercle car nous retrouvons l'expression 6.10 pour l'énergie interne.

## 6.6 Le deuxième principe de la thermodynamique

Au chapitre 6.3 nous avons énoncé quatre postulats, qui ensemble forment la base de la thermodynamique. Le deuxième dit que, pour chaque système composé à l'équilibre, il existe une fonction (l'entropie  $S$ ) des paramètres extensifs, définie pour tous les états d'équilibre et ayant la propriété suivante : Les valeurs pris par les paramètres extensifs en l'absence d'une contrainte interne sont celles qui maximisent l'entropie parmi les variétés des états. Ce postulat n'est rien d'autre que *le deuxième principe de la thermodynamique*, selon laquelle lors chaque transformation l'entropie d'un système fermé augmente, ou reste au moins constante. Une fois qu'un nouvel équilibre est trouvé, l'entropie totale du système est maximale, tenant compte des contraintes du système. Dessous nous allons discuter plusieurs conséquences de ce postulat. Pour commencer, nous allons voir que, pourvu que l'entropie soit une fonction concave de l'énergie interne, avec le temps un système fermé tend à devenir homogène. Nous allons voir, que si  $S(E)$  est convexe, le système tend à devenir inhomogène.

Considérons un récipient isolé de l'extérieur. Le récipient est partagé en deux compartiments, qui dans la configuration initiale sont séparés par une paroi adiabatique, imperméable et rigide. Nous assumons que les deux réservoirs aient le même volume, et contiennent la même substance et la même quantité. Ces substances se trouvent chacune dans un état d'équilibre, qui n'est pourtant pas le même. Dans le premier compartiment l'entropie est  $S_1$ , et l'énergie interne est  $E_1$ , tandis que dans le deuxième compartiment l'entropie et l'énergie interne sont  $S_2$  et  $E_2$ . Maintenant l'expérimentateur va retirer prudemment la paroi qui sépare les deux compartiments, sans qu'il change l'énergie dans le récipient. Que va-t-il passer ? Obéissant au deuxième postulat le système va maintenant se transformer vers un nouvel équilibre, dont l'entropie est plus grande qu'auparavant. D'après le troisième postulat l'entropie est une fonction monotonement croissante de l'énergie, ce qui permet pourtant de distinguer deux possibilités, celle où  $S(E)$  est concave ou convexe.

Considérons tout d'abord le cas où  $S(E)$  est concave, nous reviendrons à la deuxième après. La situation est esquissée dans la figure 8. Pendant la transformation les énergies  $E_1$  et  $E_2$  changent, mais à cause du premier principe, l'énergie totale, la somme des deux énergies dans les compartiments 1 et 2, est conservée. Par conséquent  $E_{1'} + E_{2'} = E_{tot}$  pendant la transformation. Si donc  $E_1$  diminue,  $E_2$  va forcément augmenter. Dans ce cas-là l'entropie totale, qui est donnée la somme  $S = S_{1'} + S_{2'}$ , va diminuer. Ce dernier est une conséquence immédiat du fait que la fonction  $S(E)$  soit concave.

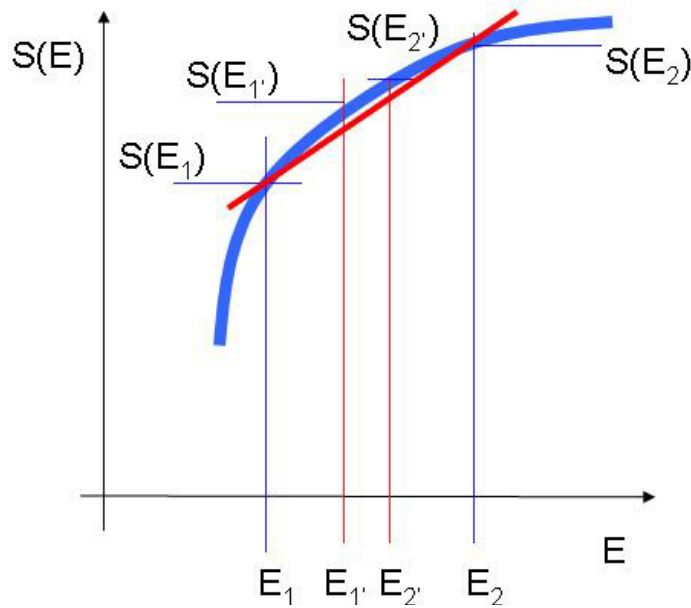


FIGURE 8 –

**Définition :** Une fonction  $f(x)$  est concave si  $\partial^2 f / \partial x^2 < 0$ , et convexe si  $\partial^2 f / \partial x^2 > 0$ .

Obéissant au deuxième postulat les énergies des deux compartiments vont, docilement, se rapprocher. Ce processus termine quand l'entropie totale a atteint son maximum. Etant donné qu'il n'y a qu'une seule énergie qui peut varier indépendamment, nous cherchons le minimum par rapport à  $E_1$  ou  $E_2$ . Donc nous cherchons l'énergie  $E_1$  où  $\partial S_{tot} / \partial E_1 = 0$ . Pour  $S$  nous pouvons écrire

$$\begin{aligned} S^{tot} &= S(E_1) + S(E_2) \\ \text{premier principe : } E^{tot} &= E_1 + E_2 \\ \Rightarrow S^{tot} &= S(E_1) + S(E^{tot} - E_1) \end{aligned} \quad (6.14)$$

Au maximum on a

$$\frac{\partial S(E_1)}{\partial E_1} + \frac{\partial S(E_2)}{\partial E_1} = 0 \Rightarrow 0 = \frac{\partial S(E_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial S(E_2)}{\partial E_2} \quad (6.15)$$

La seule possibilité d'avoir la même tangente est d'avoir

$$S(E_1) = S(E_2) \quad (6.16)$$

Par conséquent, dans le nouvel équilibre

$$E_1^{eq.} = E_2^{eq.} = E^{tot} / 2 \quad \text{et} \quad S_1^{eq.} = S_2^{eq.} \quad (6.17)$$

C'est-à-dire, le système est devenu homogène, et lors de cette transformation l'entropie a bien crû. Cela est une propriété plus générale de l'entropie : Pourvu que  $S(E)$  soit concave, le système tend à devenir homogène. Mutatis mutandis on peut appliquer les considérations aux autres paramètres dont l'entropie dépend, pourvu qu'ils soient soumis à une loi de conservation. C'est le cas pour le nombre de particules  $N_j$  d'espèce  $j$  (sans parler des réactions chimiques ou nucléaires), et pour le volume total du système.

Que ce passe-t-il si  $S(E)$  est convexe, au moins pour un certain intervalle d'énergies ? La figure 9 montre cette situation. Maintenant il est mieux de prendre comme point

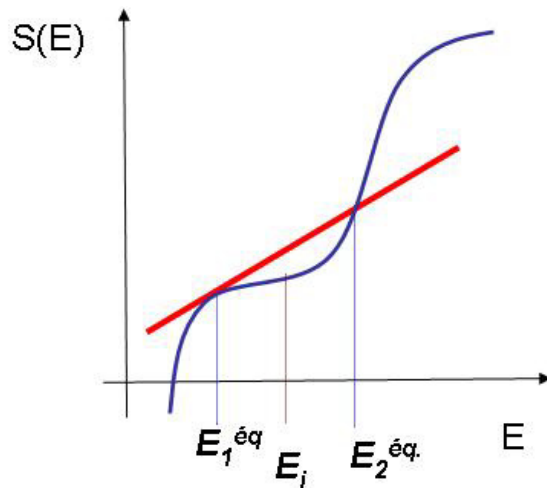


FIGURE 9 –

de départ un seul compartiment contenant un liquide ou un gaz homogène. Or, selon le deuxième postulat un tel système est instable : Sans violer la première loi l'énergie interne du gaz peut se répartir dans l'espace, de manière que l'énergie totale reste conservée mais l'entropie va augmenter. Dans une première étape on va trouver une séparation de phases comme indiqué dans la figure 9 : Les intersections de la ligne droite avec la courbe  $S(E)$  montrent les deux phases qui vont se former au début. L'état  $E_1$  correspond à un point stable, car  $S(E)$  est concave pour cette énergie, mais  $E_2$  se trouve dans une région convexe, donc le processus de séparation de phases va continuer jusqu'au point où toutes les phases sont devenues stables. Un tel comportement est le signal d'une transition de phase, c'est à dire une transition entre deux phases de la matière différentes du même matériau comme gaz-liquide ou métal-isolant. Une séparation de phases apparaît assez souvent dans la nature. Presque tous les phénomènes météorologiques comme le brouillard, la pluie, la neige, le givre, sont de bons exemples. La gastronomie offre également beaucoup d'opportunités pour s'amuser avec la thermodynamique des systèmes instables : Caillage du lait, préparation du beurre, dépôts de tartre dans le vin, etcetera..

## 6.7 Température et équilibre thermique

Dans le chapitre 4 nous avons constaté, que *L'énergie cinétique moyenne d'une molécule est donc une certaine fonction de la température. Mais qui nous dira quelle échelle utiliser pour la température ? Nous pouvons arbitrairement définir l'échelle de température de telle sorte que l'énergie moyenne soit linéairement proportionnelle à la température. La meilleure manière de faire serait d'appeler "température" l'énergie moyenne elle-même. L'énergie cinétique associée avec les trois directions indépendantes qui sont en cause est au total  $3/2k_B T$ . Cette définition s'applique pourtant seulement au cas du gaz parfait. Ensuite, dans la discussion du même chapitre nous avons évoqué une définition qui est indépendante du système considéré, et qui relie la température à la dérivée partielle de*

l'énergie interne par rapport à l'entropie :

$$\boxed{\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, N^i} = T} \quad (6.18)$$

**Souci :** Est-ce que la définition  $1/T = \partial S / \partial E|_{N, V}$  est conforme au théorème d'équipartition qui suit de la théorie cinétique d'un gaz parfait ?

**Contrôle :**

$$\left. \begin{array}{l} E = \frac{3}{2} N k_B T \\ T = \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{N, V} \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N, V} = \frac{3 N k_B}{2 E}$$

Pour obtenir  $S(E, V, N)$  il suffit d'intégrer cette expression, avec le résultat pour le gaz parfait :

$$S(E, V, N) = \frac{3}{2} N k_B \ln(E) + C$$

où  $C$  est une constante qui peut dépendre de  $N$  et de  $V$ , mais non de  $E$ . Or, dans cette expression la valeur de  $\ln(E)$  va dépendre de notre choix pour les unités dans lesquelles nous exprimons l'énergie interne. Evidemment cela n'est pas possible. Nous devons donc ajuster  $C$  ainsi que le membre gauche de cette formule ne dépende pas du choix des unités pour l'énergie. Pour obtenir cela il faut d'abord réexprimer  $C = -\frac{3}{2} N k_B \ln(N e_0)$  (où  $e_0$  est une constante qui reste toujours une fonction de  $N$  et de  $V$  et non de  $E$ ). En utilisant la propriété des logarithmes que  $\ln(a) - \ln(b) = \ln(a/b)$ , nous arrivons à

$$S(E, V, N) = \frac{3 N k_B}{2} \ln \left( \frac{E}{N e_0(N, V)} \right) \quad (6.19)$$

Premièrement  $S(E)$  est bien une fonction croissante de l'énergie, ce qui garantit que la température reste toujours positive. Deuxièmement  $S(E)$  est concave, donc en équilibre le gaz parfait est homogène.

**Conclusion :** Le théorème d'équipartition pour le gaz parfait et la relation  $1/T = \partial S / \partial E|_{N, V}$  ne sont pas mutuellement contradictoires. La combinaison de ces deux relations nous permet de déterminer la relation  $S(E)$  du gaz parfait.

Montrons d'abord que notre définition de la température permet bien d'arriver à la notion d'équilibre thermique. Utilisons à nouveau le système présenté sur la figure 10, où le piston est initialement fixe, adiabatique et imperméable aux molécules : les deux compartiments (sous-systèmes) ne se trouvent pas en équilibre l'un avec l'autre. Afin d'alléger les notations tant que nous supposons le piston imperméable aux molécules, il sera commode de définir les fonctions entropie  $S_1(E_1, V_1)$  et  $S_2(E_2, V_2)$  des deux sous-systèmes. Rendons le piston diatherme : il s'établit un nouvel équilibre correspondant à un maximum d'entropie. Toute variation infinitésimale autour de ce nouvel état d'équilibre doit obéir à la condition d'extremum  $dS = 0$ , où  $S$  est l'entropie totale

$$\left. \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right|_{V_1} dE_1 + \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{V_2} dE_2 = 0 \quad (6.20)$$

La contrainte de conservation de l'énergie  $E_1 + E_2 = E = \text{cste}$  implique  $dE_1 = -dE_2$ , et, compte tenu de la définition, on conclut que  $T_1$  et  $T_2$  sont égales :  $T_1 = T_2 = T$ . Lorsque

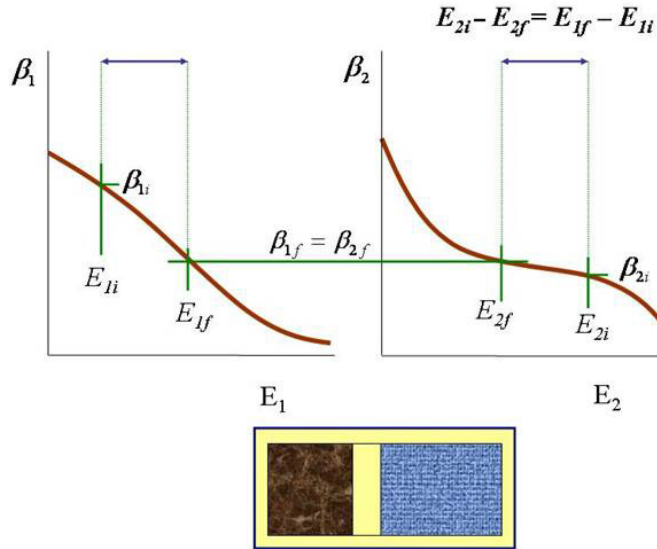


FIGURE 10 – Illustration graphique du flot d'énergie

l'on permet à la chaleur de s'écouler librement, la situation d'équilibre final correspond à l'égalité des températures des deux sous-systèmes, c'est-à-dire à l'équilibre thermique.

Montrons maintenant que la chaleur s'écoule du compartiment chaud vers le compartiment froid. Sur la figure 10 sont portées les courbes donnant  $\partial S/\partial E$  pour les deux sous-systèmes, ou, de façon équivalente,  $p/T$  et  $\mu/T$  en fonction de  $E$ ; compte tenu de la concavité de  $S(E)$ , les deux courbes  $\partial S_1/\partial E_1$  et  $\partial S_2/\partial E_2$  sont des fonctions décroissantes de  $E_1$  et  $E_2$  respectivement. On a supposé pour les températures initiales  $1/T_1'' > 1/T_2''$ , ou bien  $T_1' < T_2'$ , c'est-à-dire que le compartiment (1) est initialement plus froid que le compartiment (2).

Supposons que l'énergie finale  $E_1$  de (1) soit plus petite que son énergie initiale :  $E_1 < E_1'$ , et donc  $T_1 < T_1'$  par conservation de l'énergie,  $E_2 > E_2'$ , et donc  $T_2 > T_2'$ . Il est alors impossible d'arriver à l'égalité des températures et l'état final n'obéit pas au principe du maximum d'entropie. L'égalité des températures n'est possible que si  $E_1 > E_1'$  et  $E_2 < E_2'$ , c'est-à-dire que l'énergie, ou la chaleur, s'écoule du compartiment à haute température vers celui à basse température : cette propriété est bien conforme à l'idée intuitive de température.

## 6.8 Pression et équilibre mécanique

Partons à nouveau de la situation schématisée sur la figure 10, et rendons cette fois le piston à la fois diatherme et mobile. Une fois l'équilibre atteint, la variation d'entropie  $dS$  doit s'annuler pour toute petite fluctuation de l'énergie et du volume

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E_1} \right|_{V_1} dE_1 + \left. \frac{\partial S}{\partial E_2} \right|_{V_2} dE_2 + \left. \frac{\partial S}{\partial V_1} \right|_{E_1} dV_1 + \left. \frac{\partial S}{\partial V_2} \right|_{E_2} dV_2 \quad (6.21)$$

Les conditions de conservation de l'énergie  $E_1 + E_2 = E = \text{constante}$  et du volume  $V_1 + V_2 = V = \text{constante}$  impliquent  $dE_1 = -dE_2$  et  $dV_1 = -dV_2$ . Les variations d'énergie et de volume étant indépendantes au premier ordre en  $(dE, dV)$ , le principe du maximum de

l'entropie implique, que  $dS = 0$ , donc

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S}{\partial E_1} \right|_{V_1} &= \left. \frac{\partial S}{\partial E_2} \right|_{V_2} \\ \left. \frac{\partial S}{\partial V_1} \right|_{E_1} &= \left. \frac{\partial S}{\partial V_2} \right|_{E_2} \end{aligned} \quad (6.22)$$

La première égalité implique qu'à nouveau  $T_1 = T_2$ . Pour évaluer la deuxième il nous faut exprimer  $\partial S/\partial V|_{E,N}$  en  $p, T$  et  $\mu$ . Pour cela nous écrivons tout d'abord la différentielle  $dE$  pour des conditions isarithme

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} dV + \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} dS$$

Le cas spécial  $dE = 0$ , nous permet d'écrire

$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} dV + \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} dS \Rightarrow 0 = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} \\ &\Rightarrow 0 = -p + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} T \end{aligned}$$

Nous voyons maintenant, que

$$\boxed{\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N}}.$$

La deuxième égalité de l'expression 6.22 implique que  $p_1/T_1 = p_2/T_1$ . En vue que  $T_1 = T_2$ , la pression des deux compartiments est la même. Vu que la pression est simplement la force par unité de surface, ce résultat n'a rien de surprenant : L'égalité des deux pressions nous dit qu'à équilibre la force nette est nulle ! Le lecteur remarquera que la situation où le piston est mobile et adiabatique n'est pas symétrique à celle où le piston est diatherme et fixe. En effet, une variation de volume entraîne aussi un transfert d'énergie, tandis qu'un piston fixe bloque les transferts de volume. Si l'on rend le piston mobile sans le rendre diatherme, le piston oscillera indéfiniment en l'absence de frottements. Si l'on tient compte des frottements du piston sur le cylindre et de la viscosité des deux fluides, on arrivera à une situation finale stationnaire où les températures des deux compartiments seront a priori différentes et déterminées par les viscosités et le frottement.

Revenons à 6.21 en supposant que nous soyons au voisinage de l'équilibre, avec  $T_1 = T_2 = T$  et  $p_1$  légèrement supérieur à  $p_2$  : la variation  $dV_1$  doit être telle que l'entropie augmente ( $dS > 0$ ), ce qui implique que  $dV_1 > 0$ , c'est-à-dire que le volume du compartiment où la pression initiale est la plus forte augmente.

## 6.9 Potentiel chimique et équilibre 'chimique'

Dans une dernière étape, nous divisons les deux compartiments à l'aide d'une paroi diatherme, fixe, et perméable aux molécules de type (i). Revenant à la notation générale  $S(E_m, V_m, N^{(1)}, \dots, N^{(r)})$  pour l'entropie, on utilise à nouveau le principe du maximum d'entropie

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} dE_1 + \left. \frac{\partial S}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} dE_2 + \left. \frac{\partial S}{\partial N_1} \right|_{E_1, V_1} dN_1 + \left. \frac{\partial S}{\partial N_2} \right|_{E_2, V_2} dN_2 \quad (6.23)$$

Les lois de conservation de l'énergie et du nombre de molécules impliquent  $dE_1 = -dE_2$  et  $dN_1 = -dN_2$ . Comme pour le cas de la pression la condition du maximum d'entropie,

$dS = 0$ , implique  $T_1 = T_2 = T$  (les deux premiers termes de l'expression 6.23), tandis que la deuxième moitié implique

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N_1} \right|_{E_1 V} = \left. \frac{\partial S}{\partial N_2} \right|_{E_2 V}$$

La différentielle  $dE$  pour des conditions isochores est

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S, V} dN + \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, N} dS$$

Le cas spécial  $dE = 0$ , nous permet d'écrire,

$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S, V} dN + \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, N} dS \Rightarrow 0 = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S, V} + \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E, V} \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, N} \\ &\Rightarrow 0 = \mu + \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E, V} T \end{aligned}$$

où dans la dernière ligne nous avons utilisé Eq. 5.4 :  $\mu = \partial E / \partial N|_{E, V}$ . Nous voyons maintenant, que

$$\boxed{\frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E, V}}.$$

Finalement (5.21) implique  $\mu_1 = \mu_2$ , et  $T_1 = T_2$ . La stationnarité de l'entropie implique l'égalité à l'équilibre des potentiels chimiques ; à l'équilibre, le transfert de molécules entre sous-systèmes s'arrête. La condition d'équilibre est

$$\mu_1 = \mu_2$$

Un raisonnement analogue à celui utilisé pour la pression permet de montrer que le nombre de molécules diminue dans le compartiment où le potentiel chimique est initialement le plus élevé.

## 6.10 Équations d'état

Résumant les trois sous-chapitres précédente : Premièrement, à partir de la fonction  $S(E, V, N)$  nous sommes parvenus à montrer que les dérivées partielles de cette fonction fournissent des expressions pour la température, la pression et le potentiel chimique sont :

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N, V} & \text{(a)} \\ \frac{p}{T} &= \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N} & \text{(b)} \\ \frac{\mu}{T} &= - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{V, E} & \text{(c)} \end{aligned}} \quad (6.24)$$

La deuxième constatation est, que l'équilibre thermique, mécanique et chimique entre des sous-systèmes est caractérisé par l'égalité de respectivement  $T$ ,  $p$  et  $\mu$  dans les sous-systèmes. Ceci démontre que ces définitions sont en accord avec les chapitres précédents où nous avons introduit ces paramètres d'une façon intuitive. En supposant que  $N$  soit

constant en (6.24a) et (6.24b), les définitions de  $p$  et de  $T$  définissent les fonctions  $f_p(E, V)$  et  $f_T(E, V)$  de  $E$  et de  $V$

$$f_T(E, V, N) = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N} \quad \text{et} \quad f_p(E, V, N) = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, N}.$$

Puisque  $f_T$  est une fonction strictement décroissante de  $E$  pour un système homogène, on peut déterminer  $E$  en fonction de  $T$  à  $V$  fixé,  $E = g(V, T)$ . En reportant celle-ci dans l'équation pour la pression :

$$p = T f_p(g(V, T), V) = h(V, T).$$

La relation  $p = h(V, T)$  est l'équation d'état pour une mole de substance homogène.

**Définition :** Une équation d'état est une équation mathématique reliant les variables d'état d'un système quelconque à l'équilibre thermodynamique.

**Remarque :** L'équation d'état la plus connue est celle du gaz parfait :

$$p = N k_B T / V$$

## 6.11 Equations d'état du gaz parfait

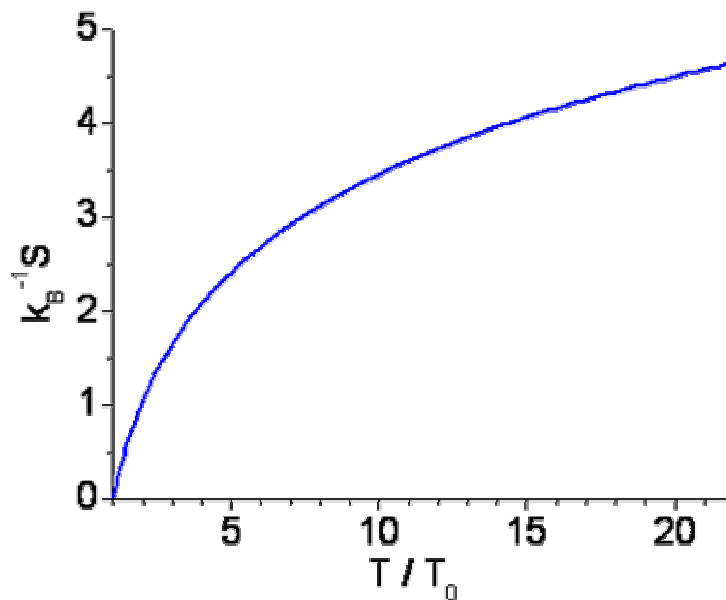


FIGURE 11 – Entropie en fonction de la température du gaz parfait.

Retournons maintenant à l'expression 6.19 pour le gaz parfait :  $S = (3/2)Nk_B \ln(E/(Ne_0))$ , où  $e_0(N, V)$  dépend encore de  $N$  et  $V$ , mais non de  $T$ . De plus, étant donné que  $S$  est extensive,  $e_0(N, V)$  est forcément intensive et ne peut dépendre que du quotient  $N/V$ , c'est-à-dire de la densité,  $n(N, V) = N/V$ , qui est elle-même intensive. Cela dit, nous ne

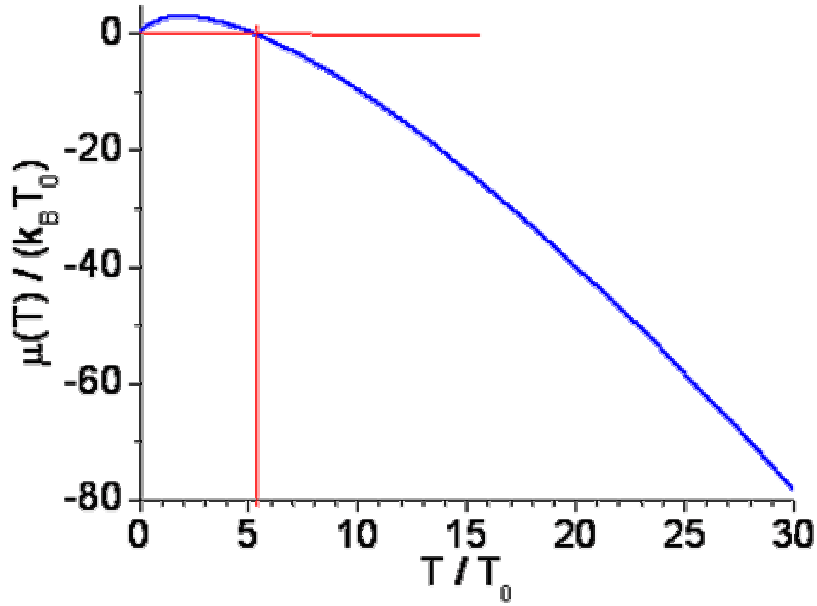


FIGURE 12 – Potentiel chimique du gaz parfait en fonction de la température

connaissons toujours pas la relation exacte entre  $e_0$  et  $n$ . Nous l'aimerons bien obtenir, car cela nous permettra d'en déduire la relation qui donne explicitement l'énergie interne en fonction de tous les paramètres extensifs, c'est-à-dire de  $N$ ,  $V$ , et de  $S$ . En effet la relation entre  $e_0$  et  $n$  se laisse obtenir en se rendant compte que la définition 6.24b pour la pression doit donner la loi du gaz parfait comme résultat ! Examinons donc les conséquences :

$$\begin{aligned} \frac{p}{T} &= \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = \frac{Nk_B}{\gamma-1} \left. \frac{\partial \{\ln E - \ln N - \ln e_0\}}{\partial V} \right|_{E,N} = -\frac{Nk_B}{\gamma-1} \left( \frac{\partial \ln e_0(N/V)}{\partial(N/V)} \cdot \frac{\partial(N/V)}{\partial V} \right) \\ &= -\frac{Nk_B}{\gamma-1} \frac{\partial \ln e_0}{\partial n} \frac{-N}{V^2} = \frac{n^2 k_B}{\gamma-1} \frac{\partial \ln e_0}{\partial n} \end{aligned}$$

La fonction  $e_0(n)$  doit être construit ainsi, qu'au même temps :

$$\frac{p}{T} = nk_B$$

En combinant les deux expressions pour la pression nous obtenons

$$\begin{aligned} \frac{n^2 k_B}{\gamma-1} \frac{\partial \ln(e_0)}{\partial n} &= nk_B \Rightarrow \frac{\partial \ln(e_0)}{\partial n} = \frac{\gamma-1}{n} \\ \Rightarrow \ln(e_0) &= \ln(\rho) + (\gamma-1) \ln(n) \end{aligned}$$

où  $\ln(\rho)$  est une constante qui ne dépend ni de  $V$ , ni de  $N$  ni de  $S$ . Cette expression montre que  $e_0$  dépend de  $N$  et  $V$  de la manière

$$e_0(N/V) = \rho \frac{N^{\gamma-1}}{V^{\gamma-1}} \quad (6.25)$$

En combinant cette expression avec la relation 6.19 pour  $S(E, V, N)$  nous obtenons l'équation d'état

$$S(E, V, N) = \frac{Nk_B}{\gamma-1} \ln \left( \frac{EV^{\gamma-1}}{\rho N^\gamma} \right) \quad (6.26)$$

L'équation d'état  $E(S, V, N)$  est obtenu après inversion de cette expression

$$E(N, V, S) = \rho \frac{N^\gamma}{V^{\gamma-1}} \exp \left\{ \frac{(\gamma-1)S}{Nk_B} \right\} \quad (6.27)$$

L'entropie du gaz parfait se laisse maintenant facilement exprimer en fonction de  $N, V$  et  $T$ . Il suffit de substituer  $E = Nk_B T / (\gamma - 1)$ , ainsi :

$$S(N, V, T) = \frac{Nk_B}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{V^{\gamma-1} k_B T}{(\gamma - 1) \rho N^{\gamma-1}} \right) \quad (6.28)$$

Nous voyons dans l'expression ci-dessus, que dans le logarithme une échelle de température caractéristique est apparue, c'est à dire, on peut simplifier cette expression comme suit

$$(\gamma - 1)S = Nk_B \ln(T/T_0) \quad (6.29)$$

où

$$k_B T_0 \equiv (\gamma - 1) \rho n^{\gamma-1} \quad (6.30)$$

Cette fonction est montrée dans la Figure 11. Jusqu'à ici nous avons obtenu les équations d'état du gaz parfait qui expriment :

- (i)  $p$  en fonction de  $N, V$  et  $T$
- (ii)  $S$  en fonction de  $N, V$  et  $T$
- (iii) Il manque encore l'équation d'état  $\mu(N, V, T)$  pour le potentiel chimique.

Ce dernier est obtenu comme suite :

$$\begin{aligned} -\frac{\mu}{k_B T} &= \frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{V, E} = \frac{\partial}{\partial N} \left\{ \frac{N}{\gamma-1} \ln \left( \frac{EV^{\gamma-1}}{\rho N^\gamma} \right) \right\} \Big|_{V, E} = \\ &= \frac{1}{\gamma-1} \left\{ \ln \left( \frac{EV^{\gamma-1}}{\rho N^\gamma} \right) + N \cdot \frac{-\gamma}{N} \right\} = \frac{1}{\gamma-1} \ln \left( \frac{T}{e^\gamma T_0} \right) \end{aligned}$$

L'équation d'état est donc :

$$(\gamma - 1)\mu = k_B T \ln(e^\gamma T_0/T) \quad (6.31)$$

Cette fonction est montrée dans la figure 12.

En résumé, plusieurs formes existent pour l'équation d'état. Pour le cas des gaz parfaits nous avons déduit trois versions :

$$\left. \begin{aligned} pV &= Nk_B T \\ (\gamma - 1)S &= Nk_B \ln(T/T_0) \\ (\gamma - 1)\mu &= k_B T \ln(e^\gamma T_0/T) \end{aligned} \right\} k_B T_0 \equiv (\gamma - 1) \rho (N/V)^{\gamma-1} \quad (6.32)$$

## Résultats importants du chapitre 6

- Différentielle de l'énergie interne :  $dE = TdS - pdV + \mu dN$
- L'entropie est obtenue en intégrant le quotient de la capacité calorifique et la température :  $S(T) = \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT'$
- Postulat I : Il existent des états particuliers (des états d'équilibre) des systèmes simples

qui sont caractérisés complètement par leur énergie interne  $E$ , le volume  $V$ , et les nombres molaires  $N_1, N_2, N_3$ , etc. des composants chimiques.

- Postulat II : Pour chaque système composé à l'équilibre il existe une fonction (l'entropie  $S$ ) des paramètres extensifs, définie pour tous les états d'équilibre et ayant la propriété suivante : Les valeurs prises par les paramètres extensifs en l'absence d'une contrainte interne sont celles qui maximalisent l'entropie parmi les variétés des états.
- Postulat III : Pour chaque système composé de  $M$  sous-systèmes,  $S$  est additive, ou extensive :  $S = \sum_{j=1}^M S_j$ . L'entropie est continue et différentiable, et c'est une fonction monotonement croissante de l'énergie.
- Postulat IV : L'entropie d'un quelconque système tend vers zéro dans l'état pour lequel  $\partial E / \partial S|_{V,N} = 0$ .
- Expression bilinéaire de l'énergie interne :  $E = N\mu - pV + ST$
- Conséquence du deuxième postulat : Si l'entropie d'un système est une fonction concave de l'énergie, le système tend à devenir homogène.
- Conséquence du deuxième postulat : Si l'entropie d'un système est une fonction convexe de l'énergie, le système tend à devenir inhomogène.
- Conséquence du deuxième postulat : L'équilibre de deux systèmes séparés par une paroi rigide, diatherme et imperméable est caractérisé par :  $T_1 = T_2$
- Conséquence du deuxième postulat : L'équilibre de deux systèmes séparés par une paroi libre, diatherme et imperméable est caractérisé par :  $p_1 = p_2$  et  $T_1 = T_2$
- Conséquence du deuxième postulat : L'équilibre de deux systèmes séparés par une paroi rigide, diatherme et perméable est caractérisé par :  $\mu_1 = \mu_2$  et  $T_1 = T_2$
- Relation entre température et dérivée partielle de l'entropie :  $\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N,V}$
- Relation entre pression et dérivée partielle de l'entropie :  $\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N}$
- Relation entre potentiel chimique et dérivée partielle de l'entropie :  $\frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{V,E,N}$
- Une équation d'état est une équation mathématique reliant les variables d'état d'un système quelconque à l'équilibre thermodynamique.
- L'équation d'état reliant  $p, V, N$  et  $T$  du gaz parfait :  $pV = Nk_B T$
- L'équation d'état reliant  $S, V, N$  et  $T$  du gaz parfait :  $(\gamma - 1)S = Nk_B \ln(T/T_0)$  où  $k_B T_0 = (\gamma - 1)\rho n^{\gamma-1}$ , et  $\rho$  est une constante (c.f. chapitre 9)
- L'équation d'état reliant  $\mu, V, N$  et  $T$  du gaz parfait :  $(\gamma - 1)\mu = k_B T \ln(e^\gamma T_0/T)$

## 7 Contraintes naturelles

### 7.1 Potentiels Thermodynamiques

Dans les chapitres précédents nous nous sommes servis intensivement du concept de l'énergie interne,  $E$ . Nous avons vu que, si le système est en équilibre thermique avec l'extérieur, et qu'au début la température à l'extérieur est légèrement supérieure à celle du système, l'énergie interne du système va augmenter jusqu'au point où l'équilibre thermique sera rétabli. Dans le processus une certaine quantité de chaleur  $\vec{d}Q = TdS$  est transférée, où  $T$  est la température du système et de l'extérieur (n'oubliez pas que les deux sont supposés être en quasi-équilibre thermique) et  $dS$  est l'augmentation de l'entropie du système. Evidemment l'entropie externe change aussi, mais il n'est pas nécessaire de le traiter quantitativement. Il est pourtant important de réaliser, en vue de la deuxième loi, qu'on n'a pas le droit de dire qu'on transfère une certaine quantité d'entropie de l'extérieur au système. L'entropie totale (système plus extérieur) n'est pas conservée lors d'une transformation thermodynamique; elle est donc censée augmenter. Ceci est un exemple où, bien que l'énergie totale (système plus extérieur) est conservée, l'énergie interne elle-même n'est pas une quantité conservée. Si, au contraire, le système est thermiquement isolé de l'extérieur, ni l'énergie interne ni l'entropie du système ne changent. En effet, si on change le volume quasistatiquement à l'aide d'un piston (également thermiquement isolé) on va bien changer l'énergie interne du système, mais l'entropie ne change pas. Pourvu que le système soit thermiquement isolé, que le volume soit fixe, et qu'il n'y ait pas d'échange de particules avec l'extérieur, l'énergie interne est conservée. Vu que, sous des telles conditions,  $N$ ,  $V$  et  $S$  du système sont également conservés, ceux-ci sont les paramètres naturels de l'énergie interne.

**L'énergie interne** est donc une fonction unique des paramètres naturels  $N$ ,  $V$  et  $S$ , et la fonction  $E(N, V, S)$  est un potentiel thermodynamique. La notion de potentiel thermodynamique généralise la notion d'énergie interne (ce sont des "énergies libres"). Ces notions seront discutées en détail dans la suite de ce chapitre.

Dans le chapitre 6.5 nous avons montré que, en conséquence au fait que  $E$ ,  $N$ ,  $S$  et  $V$  sont des paramètres extensifs, l'énergie interne est donnée par la suivante expression bilinéaire (Eq. 6.10) :

$$E(N, V, S) = N\mu - pV + ST$$

Considérons à nouveau la situation où il peut avoir transfert de chaleur entre l'extérieur et l'intérieur d'un système. Afin d'appliquer la première loi de la thermodynamique, il est nécessaire de comptabiliser toutes les contributions de l'énergie totale, c'est à dire  $E(\text{interne}) + E(\text{externe})$ . En effet, seuls les *variations* de l'énergie sont significatives. Si les parois sont diathermes, une certaine quantité de chaleur  $\vec{d}Q$  peut passer entre l'extérieur et l'intérieur. A l'intérieur du système l'entropie change de  $S$  à  $S + dS$ , et  $dS = \vec{d}Q/T$ . Le changement d'énergie externe est donc  $-TdS$  (où  $dS$  correspond au changement d'entropie à l'intérieur du système). La valeur de  $dE - TdS$  est conservée dans le processus, pourvu que le volume et le nombre de particules dans le système ne changent pas. Les paramètres naturels sont maintenant  $N, V$ , et  $T$ . Prenons comme point de départ le système avec entropie= 0, nombre de particules  $N$  et volume  $V$ . Nous laissons évoluer vers l'équilibre thermique avec l'extérieur, en transférant de la chaleur à travers la paroi diatherme. Etant donné que  $N$  et  $V$  restent fixes, le *changement* d'énergie externe dû au transfert de

chaleur, est

$$E_{\text{final}}^{\text{externe}} - E_{\text{initial}}^{\text{externe}} = \int_{\text{initial}}^{\text{final}} [-dQ] = \int_0^S [-T dS'] = -TS$$

Désormais nous appellerons  $E - TS$  "le potentiel de Helmholtz".

**Le potentiel de Helmholtz**  $F(N, V, T) = E - TS$  somme les contributions de l'énergie totale pour des conditions à la fois isotherme, isochore et isarithme. Ses paramètres naturelles sont  $N$ ,  $V$  et  $T$ .

De la même manière on peut construire l'énergie totale pour des processus où seul le volume varie, et où  $S$  et  $N$  sont fixes. Si on change le volume du système de zéro à  $V$ , le piston est déplacé contre la force exercée par la pression de l'extérieur. L'énergie externe augmente donc avec la quantité  $pV$ . Ainsi nous obtenons **l'enthalpie**  $\bar{H} = E + pV$ , ce qui somme les contributions à l'énergie totale pour des conditions à la fois isentrope, isobare et isarithme. Ses paramètres naturelles sont  $N$ ,  $p$  et  $S$ .

Souvent les conditions sont telles, qu'on puisse contrôler le volume au lieu de la pression. Dans des tels cas, et sous des conditions d'un quasi-équilibre thermique, on utilise le **potentiel de Gibbs**,  $G(N, p, T) = E - TS + pV$  qui somme les contributions à l'énergie pour des conditions à la fois isotherme, isobare et isarithme. Ses paramètres naturels sont  $N$ ,  $p$  et  $T$ .

Pour finir nous complétons la présentation des potentiels thermodynamiques avec le **potentiel de Landau**,  $\Omega(\mu, V, T) = E - TS - \mu N$  qui est particulièrement pratique dans le domaine de la matière condensée et la physique du solide. Ce potentiel somme les contributions à l'énergie totale pour des conditions à la fois isotherme, isochore et isodyne. Ses paramètres naturelles sont  $\mu$ ,  $V$  et  $T$ .

On peut encore construire d'autres fonctions thermodynamiques. Parce qu'ils ne sont que rarement utilisés dans la littérature, nous les résumons dans la table 7.1 sans entrer en détails.

Nom	Energie Interne	Potentiel de Helmholtz	Enthalpie	Potentiel de Gibbs	Potentiel de Landau	—	—
Symbole :							
Ici	$E$	$F$	$\bar{H}$	$G$	$\Omega$	$U'$	$W'$
Stowe	$E$	$F$	$H$	$G$	$\Omega$	—	—
Bellac	$E$	$F$	$\bar{H}$	$G$	$\Omega$	—	—
L&L	$E$	$F$	$W$	$\Phi$	$\Omega$	—	—
Callen	$U$	$F$	$\bar{H}$	$G$	$\Omega$	—	—
Hulin	$U$	$F$	$\bar{H}$	$G$	$\Omega$	—	—
IUPAC	$U$	$A$	$\bar{H}$	$G$	$\Omega$	$U'$	$W'$
Energie libre	$TS + \mu N - pV$	$\mu N - pV$	$TS + \mu N$	$\mu N$	$-pV$	$TS - pV$	$TS$
Variables	$N, V, S$	$N, V, T$	$N, p, S$	$N, p, T$	$\mu, V, T$	$\mu, V, S$	$\mu, p, S$
Différentielle	$dE = \mu dN - pdV + TdS$	$dF = \mu dN - pdV - SdT$	$d\bar{H} = \mu dN + Vdp + TdS$	$dG = \mu dN + Vdp - SdT$	$d\Omega = -Nd\mu - pdV - SdT$	$dU' = -Nd\mu - pdV + TdS$	$dW' = -Nd\mu + Vdp + TdS$
$N$	—	—	—	—	$-\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\Big _{T,V}$	$-\frac{\partial U'}{\partial\mu}\Big _{S,V}$	$-\frac{\partial W'}{\partial\mu}\Big _{S,p}$
$\mu$	$\frac{\partial E}{\partial N}\Big _{S,V}$	$\frac{\partial F}{\partial N}\Big _{T,V}$	$\frac{\partial \bar{H}}{\partial N}\Big _{S,p}$	$\frac{\partial G}{\partial N}\Big _{T,p}$	—	—	—
$V$	—	—	$\frac{\partial \bar{H}}{\partial p}\Big _{S,N}$	$\frac{\partial G}{\partial p}\Big _{T,N}$	—	—	$\frac{\partial W'}{\partial P}\Big _{S,\mu}$
$p$	$-\frac{\partial E}{\partial V}\Big _{S,N}$	$-\frac{\partial F}{\partial V}\Big _{T,N}$	—	—	$-\frac{\partial\Omega}{\partial V}\Big _{T,\mu}$	$-\frac{\partial U'}{\partial V}\Big _{S,\mu}$	—
$T$	$\frac{\partial E}{\partial S}\Big _{V,N}$	—	$\frac{\partial \bar{H}}{\partial S}\Big _{p,N}$	—	—	$\frac{\partial U'}{\partial S}\Big _{V,\mu}$	$\frac{\partial W'}{\partial S}\Big _{p,\mu}$
$S$	—	$-\frac{\partial F}{\partial T}\Big _{V,N}$	—	$-\frac{\partial G}{\partial T}\Big _{p,N}$	$-\frac{\partial\Omega}{\partial T}\Big _{V,\mu}$	—	—

**Table 7.1**

Resumé des potentiels thermodynamiques, des symboles utilisés dans la littérature, et des dérivés partielles de l'énergie libre.

## 7.2 Transformations de Legendre

La façon d'obtenir un potentiel thermodynamique à partir d'un autre a la structure mathématique d'une transformation de Legendre. En général une telle transformation s'effectue comme suit : Supposons que la fonction  $f(x_1, x_2, \dots)$  de  $N$  variables  $x_j$  soit continue et différentiable.

La **variable conjuguée** de  $x_j$  est défini ainsi :

$$u_j \equiv \partial f / \partial x_j |_{j' \neq j}$$

Considérons une nouvelle fonction  $g$ , que nous définissons à l'aide de la fonction  $f$ , de variable conjuguée de  $x_j$  et de  $x_j$  elle-même :  $g = f - x_j u_j$ . La nouvelle fonction a les propriétés suivantes

$$\begin{aligned} \partial g / \partial x_j |_{j' \neq j} &= 0 \\ \partial g / \partial u_j |_{j' \neq j} &= -x_j \end{aligned}$$

Une **transformation de Legendre** correspond à la suivante transformation de variables

$$\left. \begin{aligned} x_j &\rightarrow u_j = \partial f / \partial x_j |_{j' \neq j} \\ f &\rightarrow g = f - x_j u_j \end{aligned} \right\}$$

La nouvelle fonction  $g$  dépend explicitement des variables  $u_j$  et  $x_{j'}$  ( $j' \neq j$ ), et sa différentielle est

$$dg = \sum_{j' \neq j} u_{j'} dx_{j'} - x_j du_j$$

**Preuve :**  $dg = \sum_{j' \neq j} \partial f / \partial x_{j'} dx_{j'} + \partial f / \partial x_j dx_j - u_j dx_j - x_j du_j$ . Il y a une simplification entre  $\partial f / \partial x_j dx_j$  et  $-u_j dx_j$ , donc  $dg = \sum_{j' \neq j} u_{j'} dx_{j'} - x_j du_j$ , ben voilà.

Bien qu'il soit utile de connaître ses classiques en mathématique, le plus important du point de vue conceptuel reste de savoir *pourquoi* on veut parfois appliquer des transformations de Legendre aux fonctions thermodynamiques. Normalement la raison est *qu'on cherche à comptabiliser toutes les contributions à l'énergie tel qu'avec les contraintes en vigueur, cette énergie soit conservée*. Si, pour une raison ou une autre, on connaît déjà, disons, la fonction  $G(N, p, T)$  mais que l'on veut décrire la situation avec, disons, des contraintes isentrope en lieu d'isotherme, la transformation de Legendre  $\bar{H} = G + TS$ , où  $S = -\partial G / \partial T$  fournit le potentiel thermodynamique approprié pour ces nouvelles contraintes. Ici, la fonction  $\bar{H}$  n'est pas encore exprimée explicitement en fonction de  $N$ ,  $p$  et  $S$ . Pour cela il est nécessaire d'inverser la relation  $S(N, p, T)$  qui découle de  $S = -\partial G / \partial T$  afin d'obtenir la relation  $T(N, p, S)$ . On substitue finalement cette dernière dans l'expression  $G(N, p, T) + TS$ . Ainsi  $\bar{H}(N, p, S)$  est exprimé en fonction de ces paramètres naturels  $N$ ,  $p$  et  $T$ .

## 7.3 Conditions générales d'équilibres

Dans le chapitre 6.6 nous avons discuté des conséquences du 'principe du maximum d'entropie', c'est-à-dire de la deuxième loi de la thermodynamique. Cette discussion portait sur un système fermé (parois à la fois rigides, adiabatiques et imperméables) dont l'énergie interne était, par conséquent, une quantité conservée. Or, très souvent nous nous intéressons au comportement d'un système plus ouvert par rapport à l'un ou plusieurs de

ses paramètres. Afin d'appliquer le deuxième principe il serait donc nécessaire de connaître non seulement l'entropie du système, mais également celle du réservoir extérieur. Evidemment on préfère ne pas avoir besoin d'une connaissance détaillée des propriétés du réservoir extérieur, car cela revient à connaître les propriétés de l'univers. Heureusement ce n'est pas nécessaire; c'est exactement pour cette raison que l'énergie libre est un concept extrêmement utile. Regardons l'exemple d'un système ( $\sigma$ ) avec volume ( $V$ ) et nombre de particules ( $N$ ) fixe en équilibre thermique avec un réservoir extérieur ( $\rho$ ) qui est beaucoup plus large que le système  $\sigma$ . Conséquemment les variations de la température  $T$  du réservoir par suite du contact thermique avec le système sont négligable. L'ensemble (système et réservoir) est isolé. Dans une transformation à température constante, le système reçoit une chaleur  $dQ$  du réservoir, et nous pouvons écrire :

$$dE_\sigma = dQ \quad dS_\rho = -dQ/T$$

L'entropie totale du système isolé ne peut que croître :

$$dS_{tot} = dS_\sigma + dS_\rho > 0$$

soit  $dS_\sigma - dQ/T = dS_\sigma - dE_\sigma/T > 0$ , donc  $dE_\sigma - TdS_\sigma < 0$  ou encore

$$dF_\sigma < 0$$

De plus, l'équilibre est atteint quand  $S_{tot}$  est maximale, c'est-à-dire, compte tenu des transformations précédentes, quand  $F_\sigma$  est minimale. La condition d'invariance du volume nous sert d'ailleurs qu'à exclure la possibilité pour le système de recevoir du travail mécanique de l'extérieur, ainsi pouvons-nous écrire l'égalité  $dE_\sigma = dQ$ . Apparemment l'énergie libre du système va décroître quand nous libérons une contrainte, et le nouvel équilibre correspond à la condition que l'énergie libre est minimale (en occurrence  $dF = 0$ ). Il faut remarquer ici que, pour des conditions isochore (où l'énergie libre est  $F$ ) et isobare (où il faut utiliser  $G$ ) des arguments pareils mènent à la condition  $dG = 0$ , et plus en générale que pour quelconques conditions, l'équilibre est atteint quand l'énergie libre correspondant à ces conditions ( $\bar{H}, G, F, \Omega, E$  etc.) est minimale. Bref, pour des systèmes en quasi-équilibre avec un réservoir extérieur, le deuxième principe de la thermodynamique implique :

**Quand nous libérons une contrainte interne au sein d'un système, l'énergie libre de ce système ne peut que décroître. L'équilibre est atteint lorsqu'énergie libre est minimale.**

Cette conséquence de la deuxième loi est très pratique : Dans les sous-sections précédentes du chapitre actuel nous avons appris comment on peut calculer les potentiels thermodynamiques pour des différentes conditions, ce qui nous permet d'en tirer l'énergie minimale de l'énergie libre. Nous l'appliquerons dans le traitement des transformations de phase gaz-liquide au chapitre 8.2.

## 7.4 Relations de Maxwell

Nous allons maintenant investiger les relations entre les variables thermodynamiques telle que les coefficients thermo-elastiques. Les derniers sont alliés aux potentiels thermodynamiques par des dérivés de deuxième ordre. Prenons comme exemple le coefficient

de dilatation isobare,  $\alpha = \partial \ln(V)/\partial T|_{N,p}$  : Donné que les conditions soient isobares et isarithmes, tandis que la température est une variable, le point de départ approprié est le potentiel de Gibbs,  $G(N, p, T)$ . Le volume à  $N$  et  $p$  fixe est  $V = \partial G/\partial p|_{N,T}$ . Il suit que  $\alpha V = \partial^2 G/\partial p \partial T|_N$ . Or, donné que  $\partial G/\partial T|_{N,p} = -S$  nous obtiendrons le résultat  $\alpha V = -\partial S/\partial p|_{N,T}$ . Cela veut dire, que, en lieu de déterminer le coefficient de dilatation isobare directement en mesurant les dimensions spatiales en fonction de la température, une méthode alternative existe qui consiste de mesurer la variation de l'entropie (à l'aide de la capacité calorifique par exemple) en fonction de la pression. Représentée sous la forme

$$\partial V/\partial T|_{N,p} = -\partial S/\partial p|_{N,T}$$

cette relation entre les variations de  $V$ ,  $T$ ,  $S$  et  $p$  est une "relation de Maxwell". Cette relation est membre d'une plus large famille de relations, toujours obtenus en utilisant les dérivés de deuxième ordre d'un potentiel thermodynamique. Chaque potentiel thermodynamique fournit 3 relations de Maxwell. Les 7 · 3 relations sont resumés dans la Table 7.4.

Afin qu'on puisse appliquer ces relations, il est nécessaire que les deuxièmes dérivés des potentiels thermodynamiques existent. Cette condition est presque toujours satisfaite, or, parfois les premières ou deuxièmes dérivés d'une fonction thermodynamique sont discontinues. *Si une discontinuité apparait dans la dérivé d'ordre  $n$  d'un potentiel thermodynamique, on dit que le système subit une transition de phase d'ordre  $n$ .* Les transitions gaz-liquides sont les transitions de phase les plus communes, et elles sont en général du premier ordre. Un diagramme du potentiel de Helmholtz en fonction de la température exhibit donc une cassure à la température de la transition gaz-liquide. Donné que la dérivé ne peut pas être définie pour une cassure, les relations de Maxwell ne sont pas applicables à un tel point.

## 7.5 Relation de Gibbs-Duhem

Dans la Table 7.1 nous avons dénombré 7 différentes fonctions thermodynamiques. Leurs trois variables sont  $S$  ou sa variable conjuguée  $T$ , pareillement  $N/\mu$  et  $p/V$ , ce qui permet de définir  $2^3 = 8$  fonctions thermodynamiques. Il apparait donc, qu'un potentiel thermodynamique est absent, notemment celui qui a  $T$ ,  $p$ , et  $\mu$  comme ses variables naturelles. En effet, cette combinaison de paramètres nécessite un traitement spécial, dont nous nous occupons ici : Dans la section précédente nous avons vu, que la première loi de la thermodynamique implique la suivante relation entre la variation de l'énergie interne et celle de ses trois paramètres naturelles ( $N, V, S$ )

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

De plus, la valeur absolue de l'énergie interne est donnée par l'expression bilinéaire  $E = TS - pV + \mu N$  (c.f. Eq.6.10), qui implique que la différentielle de l'énergie interne soit

$$dE = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu$$

En comparant ces deux expressions, nous obtenons la relation de Gibbs-Duhem :

$$\boxed{SdT - Vdp + Nd\mu = 0} \quad (7.1)$$

qui exprime le fait que, si parmi les trois paramètres intensifs deux sont constants, le troisième ne peut pas varier.

$E(N, V, S)$	$\frac{\partial \mu}{\partial V} \Big _{N,S} = - \frac{\partial p}{\partial N} \Big _{V,S}$ (1a)	$\frac{\partial \mu}{\partial S} \Big _{N,V} = \frac{\partial T}{\partial N} \Big _{V,S}$ (1b)	$\frac{\partial p}{\partial S} \Big _{N,V} = - \frac{\partial T}{\partial V} \Big _{N,S}$ (1c)
$F(N, V, T)$	$\frac{\partial \mu}{\partial V} \Big _{N,T} = - \frac{\partial p}{\partial N} \Big _{V,T}$ (2a)	$\frac{\partial \mu}{\partial T} \Big _{N,V} = - \frac{\partial S}{\partial N} \Big _{V,T}$ (2b)	$\frac{\partial p}{\partial T} \Big _{N,V} = \frac{\partial S}{\partial V} \Big _{N,T}$ (2c)
$\bar{H}(N, p, S)$	$\frac{\partial \mu}{\partial p} \Big _{N,S} = \frac{\partial V}{\partial N} \Big _{p,S}$ (3a)	$\frac{\partial \mu}{\partial S} \Big _{N,p} = \frac{\partial T}{\partial N} \Big _{p,S}$ (3b)	$\frac{\partial V}{\partial S} \Big _{N,p} = \frac{\partial T}{\partial p} \Big _{N,S}$ (3c)
$G(N, p, T)$	$\frac{\partial \mu}{\partial p} \Big _{N,T} = \frac{\partial V}{\partial N} \Big _{p,T}$ (4a)	$\frac{\partial \mu}{\partial T} \Big _{N,p} = - \frac{\partial S}{\partial N} \Big _{p,T}$ (4b)	$\frac{\partial V}{\partial T} \Big _{N,p} = - \frac{\partial S}{\partial p} \Big _{N,T}$ (4c)
$\Omega(\mu, V, T)$	$\frac{\partial \mu}{\partial p} \Big _{V,T} = \frac{\partial V}{\partial N} \Big _{\mu,T}$ (5a)	$\frac{\partial \mu}{\partial S} \Big _{V,T} = \frac{\partial T}{\partial N} \Big _{\mu,V}$ (5b)	$\frac{\partial V}{\partial S} \Big _{\mu,T} = \frac{\partial T}{\partial p} \Big _{\mu,V}$ (5c)
$U'(\mu, V, S)$	$\frac{\partial \mu}{\partial p} \Big _{V,S} = \frac{\partial V}{\partial N} \Big _{\mu,S}$ (6a)	$\frac{\partial \mu}{\partial T} \Big _{V,S} = - \frac{\partial S}{\partial N} \Big _{\mu,V}$ (6b)	$\frac{\partial V}{\partial T} \Big _{\mu,S} = - \frac{\partial S}{\partial p} \Big _{\mu,V}$ (6c)
$W'(\mu, p, S)$	$\frac{\partial \mu}{\partial V} \Big _{p,S} = - \frac{\partial p}{\partial N} \Big _{\mu,S}$ (7a)	$\frac{\partial \mu}{\partial T} \Big _{p,S} = - \frac{\partial S}{\partial N} \Big _{\mu,p}$ (7b)	$\frac{\partial p}{\partial T} \Big _{\mu,S} = \frac{\partial S}{\partial V} \Big _{\mu,p}$ (7c)

**Table 7.4**  
Resumé des relations de Maxwell

En appliquant subséquemment la condition que  $\mu$ ,  $p$ , ou  $T$  soit fixe, nous trouvons trois relations entre des dérivés des paramètres intensives et les paramètres extensives :

$$\begin{array}{l}
 \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{\mu} = \frac{S}{V} \quad (a) \\
 \left. \frac{\partial T}{\partial \mu} \right|_p = -\frac{N}{S} \quad (b) \\
 \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_T = \frac{V}{N} \quad (c)
 \end{array} \tag{7.2}$$

Retournons au huitième potentiel thermodynamique qu'on obtient avec la transformation de Legendre  $\Omega \rightarrow \Omega + PV$ . La relation de Gibbs-Duhem implique, que la variation d'un des trois paramètres ( $p, \mu, T$ ) soit nulle, si les deux autres sont fixes. Par conséquent les dérivés du type  $\partial(\Omega + pV)/\partial\mu|_{p,T}$  sont inexistantes et c'est donc impossible de définir les variables conjugués à  $p$ ,  $T$  et  $\mu$ . Nous pouvons approcher ce résultat d'un autre angle, et considérer le potentiel thermodynamique lui-même : En vue que le potentiel de Landau est  $-pV$ , le 'huitième potentiel thermodynamique' correspond à  $-pV + pV$ , ce qui est nul ! La différentielle est également zéro, donc à nouveau nous ne pouvons pas définir les dérivés partielles. Physiquement  $\Omega + pV$  correspond à  $E(\text{interne}) + E(\text{externe})$  d'un système où la pression, la température et le nombre de particules sont en équilibre avec l'extérieur. Si on déplace par exemple le piston, cela n'a aucune influence ! Des conditions à la fois isobare, isodyne et isotherme correspondent donc à l'absence totale de contraintes. Voilà pourquoi le potentiel thermodynamique des paramètres naturelles ( $p, T, \mu$ ) n'a aucun sens et n'apparaît pas dans la table 7.1 !

## 7.6 Les coefficients thermoélastiques

Rappelons-nous les relations 6.24, par exemple 6.24(b) :  $\partial S/\partial V|_{E,N} = p/T$ . A première vue cette expression semble similaire aux équations 7.2. Or, dans le dernier cas il y a une seule contrainte, tandis que dans les relations 6.24 il y en a deux ! En effet c'est facile à voir pourquoi : Les relations 6.24 sont obtenues de la différentielle  $dE = TdS - pdV + \mu dN$  avec 4 variables ( $E, S, V$  et  $N$ ) tandis que Eq. 7.2 est déduit de la relation de Gibbs-Duhem qui en compte 3 ( $T, p$  et  $\mu$ ). Dans le premier cas le nombre de contraintes requises pour définir la dérivé est 2, et dans le deuxième cas il n'en faut qu'une seule.

Les différentielles des fonctions thermodynamiques listées dans la table 7.1 nous permettent de déduire plusieurs relations donnant des propriétés qui nous intéressent. La table 7.6 resume les relations ayant un rapport aux paramètres  $S, T, p$ , et  $V$ , et plusieurs autres, parmi lesquels quelques-unes que nous avons déjà rencontré dans le chapitre 4.3. où  $\alpha$ ,  $\kappa_T$  ( $\kappa_S$ ) et  $C_V$  ( $C_p$ ) sont respectivement le coefficient de dilatation isobare, le coefficient de compressibilité isotherme (isentrope), et la capacité calorifique à volume (pression) constant (c.f. 4.3).

Les relations 7.6(1a-1c) et (2a-2b) sont en effet des *définitions* des 5 coefficients thermoélastiques les plus répandues. Les autres dérivés dans la Table 7.6 sont exprimées à l'aide de ces 5 coefficients. Nous avons déjà déduit Eq. (2d) dans le chapitre 4.3. Pour déduire (3d) il suffit d'utiliser la relation de Maxwell (3c) (c.f. Table 7.4) pour montrer que (3d) et (2d) sont identiques. La déduction des autres équations utilise des méthodes pareilles, et le lecteur est invité les dériver à titre d'exercice.

$\frac{\partial S}{\partial T}\Big _p \equiv \frac{C_p}{T}$ (1a)	$\frac{\partial S}{\partial T}\Big _V \equiv \frac{C_V}{T}$ (1b)	$\frac{\partial V}{\partial T}\Big _p \equiv V\alpha$ (1c)	$\frac{\partial V}{\partial T}\Big _S = -\frac{C_V\kappa_T}{\alpha T}$ (1d)
$\frac{\partial V}{\partial p}\Big _T \equiv -V\kappa_T$ (2a)	$\frac{\partial V}{\partial p}\Big _S \equiv -V\kappa_S$ (2b)	$\frac{\partial p}{\partial T}\Big _S = \frac{C_p}{V\alpha T}$ (2c)	$\frac{\partial p}{\partial T}\Big _V = \frac{\alpha}{\kappa_T}$ (2d)
$\frac{\partial S}{\partial p}\Big _T = -V\alpha$ (3a)	$\frac{\partial S}{\partial p}\Big _V = \frac{C_V\kappa_T}{\alpha T}$ (3b)	$\frac{\partial S}{\partial V}\Big _p = \frac{C_p}{V\alpha T}$ (3c)	$\frac{\partial S}{\partial V}\Big _T = \frac{\alpha}{\kappa_T}$ (3d)

**Table 7.6**

Les 12 coefficients thermoélastiques ayant un rapport avec  $p$ ,  $V$ ,  $S$ , et  $T$ . Dans ces expressions  $N$  est fixe.

Les 5 coefficients thermo-élastiques ne sont pourtant pas indépendants les uns des autres : Dans ce chapitre nous considérons des situations avec  $N$  fixe, donc l'équation d'état est une relation reliant 3 fonctions d'état indépendantes (par exemple  $p$ ,  $V$ , et  $T$ ). Par conséquent le nombre de coefficients indépendants pour en exprimer les dérivés est aussi 3. Forcément 2 relations reliant les 5  $C_p, C_V, \alpha, \kappa_T$ , et  $\kappa_S$  doivent exister. Les voici :

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \quad (7.3)$$

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \quad (7.4)$$

Preuve de la relation 7.3 :

$$\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_p = \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p + \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_V \Rightarrow C_p = C_V + T \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p \Rightarrow \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{\partial T}{\partial S}\Big|_V \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p$$

Nous substituons pour  $\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p$  la relation  $\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p = -\frac{\partial V}{\partial p}\Big|_T \frac{\partial p}{\partial T}\Big|_V$  afin d'obtenir

$$\frac{C_p}{C_V} = 1 - \frac{\partial T}{\partial S}\Big|_V \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T \frac{\partial V}{\partial p}\Big|_T \frac{\partial p}{\partial T}\Big|_V$$

Nous simplifions cette expression à l'aide de  $\frac{\partial T}{\partial S}\Big|_V \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T = -\frac{\partial T}{\partial V}\Big|_S$  avec le résultat

$$\frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{\partial T}{\partial V}\Big|_S \frac{\partial V}{\partial p}\Big|_T \frac{\partial p}{\partial T}\Big|_V = \frac{\partial V}{\partial p}\Big|_T \left( \frac{\partial p}{\partial V}\Big|_T + \frac{\partial p}{\partial T}\Big|_V \frac{\partial T}{\partial V}\Big|_S \right)$$

Avec la règle de la chaîne il suit

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\partial V}{\partial p}\Big|_T \frac{\partial p}{\partial V}\Big|_S = \frac{\partial V/\partial p|_T}{\partial V/\partial p|_S}$$

et avec les définitions de  $\kappa_S$  et  $\kappa_T$  :  $\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$ , ben voilà.

Preuve de la relation 7.4 :

$S(V, T)$  peut être réexprimé en fonction de la pression comme  $S(V(p, T), T)$ . Par conséquent :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V$$

Nous effectuons les substitutions les suivantes

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p \rightarrow C_p/T \quad (\text{définition})$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{N,T} \rightarrow \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{N,V} \quad (\text{relation de Maxwell 7.4(2.c)})$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \rightarrow -\alpha V \quad (\text{définition})$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \rightarrow \frac{C_V}{T} \quad (\text{définition})$$

avec le résultat

$$\frac{C_p}{T} = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \{-\alpha V\} + \frac{C_V}{T} \Rightarrow C_p - C_V = -\alpha VT \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

Le côté droit peut être développé comme suite :

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = \alpha V \frac{-1}{V \kappa_T} = -\frac{\alpha}{\kappa_T}$$

Ce qui montre qu'effectivement  $C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$ .

Les 12 coefficients thermoélastiques dans la Table 7.6 ne sont pas les seuls dans ce genre. On peut en définir beaucoup d'autres, notamment celles avec un rapport avec  $\mu$ , et  $N$ , ou bien celles ayant une contrainte sur un potentiel thermodynamique. Un exemple de la dernière catégorie est l'énergie interne dans les relations 6.24 qui nous ont accompagné depuis le chapitre 6.10. Des situations pratiques existent où il y a une contrainte sur un autre potentiel thermodynamique. Dans la discussion de l'effet de Joule-Thompson (c.f. 8.3) on utilise par exemple l'équation

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{\bar{H}, N} \quad (7.5)$$

Ce processus est caractérisé par une contrainte sur l'enthalpie. On l'utilise pour des buts de refroidissement et de liquéfaction, en exploitant la détente isenthalpe d'un gaz imparfait. Les gaz imparfaits sont le thème du chapitre 8.

## 7.7 Potentiels thermodynamiques et constantes des gaz parfaits

Nous finissons ce chapitre avec une compilation des potentiels thermodynamiques et les coefficients thermo-élastiques des gaz parfaits. Le lecteur est invité à dériver ces ex-

pressions à titre d'exercice.

$$E(N, V, S) = \rho N^\gamma V^{1-\gamma} \exp \left\{ \frac{(\gamma-1)S}{Nk_B} \right\} \quad (a)$$

$$\bar{H}(N, p, S) = N\gamma\rho^{1/\gamma} \left( \frac{p}{\gamma-1} \right)^{1-1/\gamma} \exp \left\{ \frac{(\gamma-1)S}{\gamma Nk_B} \right\} \quad (b)$$

$$F(N, V, T) = -Nk_B T \ln \left\{ \frac{V}{N} \cdot \left( \frac{k_B T}{e(\gamma-1)\rho} \right)^{1/(\gamma-1)} \right\} \quad (c) \quad (7.6)$$

$$G(N, p, T) = \frac{Nk_B T}{\gamma-1} \left\{ \gamma - \ln \left( \frac{(k_B T)^\gamma}{\rho(\gamma-1)p^{\gamma-1}} \right) \right\} \quad (d)$$

$$\Omega(\mu, V, T) = -V \frac{(ek_B T)^{\gamma/(\gamma-1)}}{(\rho(\gamma-1))^{1/(\gamma-1)}} \exp \left\{ \frac{\mu}{k_B T} \right\} \quad (e)$$

Enfin les coefficients thermo-élastiques. A nouveau c'est un bon exercice de dériver ces constantes à partir d'un potentiel thermodynamique. Il est utile, et pourtant très facile, de vérifier que les relations 7.3 et 7.4 sont satisfaites ici.

$\alpha = \frac{1}{T}$	$\kappa_T = \frac{1}{p}$	$\kappa_S = \frac{1}{\gamma p}$	$C_V = \frac{1}{\gamma-1} Nk_B$	$C_P = \frac{\gamma}{\gamma-1} Nk_B$
------------------------	--------------------------	---------------------------------	---------------------------------	--------------------------------------

(7.7)

## Résultats importants du chapitre 7

- Potentiel de Helmholtz :  $F(N, V, T) = E - TS$
- Potentiel de Gibbs :  $G(N, p, T) = E - TS + pV$
- Potentiel de Landau :  $\Omega(\mu, V, T) = E - TS - \mu N$
- Enthalpie :  $\bar{H}(N, p, S) = E - TS - \mu N$
- Conséquence importante du deuxième principe : Quand nous libérons une contrainte interne au sein d'un système, l'énergie libre de ce système ne peut que décroître. L'équilibre est atteint lorsqu'il est minimale.
- Les relations de Maxwell sont une conséquence de la continuité des deuxièmes dérivés des potentiels thermodynamiques ('énergies libres').
- Relation de Gibbs-Duhem :  $SdT - Vdp + Nd\mu = 0$ .
- On peut calculer les 12 coefficients thermo-élastiques d'un gaz à l'aide de seulement trois coefficients indépendants.
- En général  $C_p/C_V = \kappa_T/\kappa_S$
- En général  $C_p - C_V = TV\alpha^2/\kappa_T$

## 8 Gaz réels : Atomes et Molécules Interagissantes

### 8.1 Le modèle de Johannes van der Waals

Le modèle du gaz parfait marche bien, pourvu que la densité ne soit pas trop large. Or quand la taille d'un atome ou molécule n'est *pas* négligeable par rapport à la distance à laquelle les atomes (molécules) commencent à interagir les uns avec les autres, le modèle doit être modifié.

**La première chose** qu'on constate est, qu'une molécule (atome) n'est *pas* une particule-point. Elle occupe en effet un certain volume, que nous indiquons désormais avec le symbole  $b$ . Il faut donc tenir compte du fait que le volume du gaz imparfait est au moins  $Nb$ . L'espace dans lequel les particules agissent et rebondissent n'est donc pas donné par le volume  $V$ , mais par le volume libre  $V - Nb$ . Par conséquent la loi du gaz parfait,  $pV = Nk_B T$ , devient  $p(V - Nb) = Nk_B T$  dans toutes les fonctions thermodynamiques, donc le potentiel de Helmholtz (eq. 7.6(c)) s'écrit :

$$F(N, V, T) = -Nk_B T \ln \left\{ \frac{V - Nb}{N} \cdot \left( \frac{k_B T}{e(\gamma - 1)\rho} \right)^{1/(\gamma-1)} \right\}$$

**Deuxièmement** il faut prendre en compte qu'il existe des forces entre les atomes (molécules) même s'ils ne sont pas en contact direct. Bien que les atomes et molécules d'un gaz soient neutres, la charge électrique n'est pas distribuée homogènement à l'intérieur de l'atome (molécule). Même la distribution de charge d'un atome d'un gaz noble, bien que sa configuration moyenne possède une symétrie complètement sphérique, exhibe des fluctuations quantiques (c.f. chapitre 9) autour cette symétrie. Des exemples du premier cas on trouve pour les molécules communes comme le  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , etcetera, que tous portent ce qu'on appelle un moment électrique dipolaire, c'est à dire que deux côtés d'une telle molécule portent des charges opposées. Normalement l'orientation des molécules est aléatoire<sup>6</sup>. Avec un peu de théorie sur électromagnétisme on peut facilement démontrer que l'effet net des telles interactions est toujours attractif, et que la force dépend de la distance de la manière

$$\text{force} \propto -\frac{1}{(\text{distance})^4}$$

Conséquemment le potentiel d'interaction est proportionnel à  $(\text{distance})^{-3}$ . Or la  $(\text{distance})^3$  est proportionnelle à  $V/N$ . Il suit que la valeur moyenne de l'énergie d'interaction de  $N$  molécules est

$$E(\text{interactions}) = -a \frac{N^2}{V}$$

ou  $a$  est une constante. Cette énergie doit être additionnée à l'énergie interne ou, ce qui revient au même, au potentiel de Helmholtz. Le resultat est le potentiel de Helmholtz du **modèle de van der Waals**

$$F(N, V, T) = -Nk_B T \ln \left\{ \frac{V - Nb}{N} \cdot \left( \frac{k_B T}{e(\gamma - 1)\rho} \right)^{1/(\gamma-1)} \right\} - a \frac{N^2}{V} \quad (8.1)$$

---

6. Or, dans des liquides cela n'est pas le cas et on y trouve plusieurs façons dont les orientations intermoléculaires sont corrélées. Les cristaux liquides utilisés dans des écrans fonctionnent sur ce principe.

Dans la table suivante les paramètres de quelques gaz communs sont resumés. On y voit bien, que le paramètre d'interaction dipolaire ( $a$ ) est le plus faible dans les gaz nobles, et le plus fort dans les molécules polaires.

Gaz	a [ $10^{-50}\text{Pa} \cdot \text{m}^6$ ]	b [ $10^{-29}\text{m}^3$ ]
He	0.95	3.93
Ne	5.87	2.83
Ar	37.5	5.34
H <sub>2</sub>	6.81	4.41
Azote	38.8	6.46
O <sub>2</sub>	37.9	5.28
Air	37.4	6.04
CO <sub>2</sub>	100	7.09
H <sub>2</sub> O	153	5.14
Cl <sub>2</sub>	181	9.33
NH <sub>3</sub>	116	6.16
CH <sub>4</sub>	62.0	7.10
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	14.5	50.5
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	10.4	39.4
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	5.18	19.8

La pression est facilement obtenue de la définition  $p = -\partial F/\partial V|_{N,T}$ , et nous obtenons l'équation d'état du modèle de van der Waals,

$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2}$$

On l'exprime souvent en utilisant la définition  $v \equiv V/N = 1/n$ . Ainsi on écrit la version la plus répandue de l'équation d'état de van der Waals

$$p = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (8.2)$$

De cette équation on déduit l'allure générale des isothermes, comparées dans la figure 13 pour un gaz parfait et un gaz van der Waals avec  $a = b = 1$ .

Pour chaque température la pression du gaz imparfait est inférieure à la valeur, pour la même température, de celle du gaz parfait.

A très haute température, la pression  $p$  et le volume  $v$  sont grands par rapport aux termes correctifs (pression interne  $a/v^2$  et covolume  $b$ ) et dans la limite  $v \rightarrow \infty$  on retrouve asymptotiquement  $pv = RT$ , l'isotherme du gaz parfait. Les isothermes se déforment progressivement quand la température baisse. Pour une certaine "température critique", il apparaît un point d'inflexion à tangente horizontale : c'est le point critique  $C$ , avec un volume critique  $V_c$  et une pression critique  $p_c$ .

Pour  $T < T_c$  les isothermes présentent alors une zone d'instabilité mécanique  $\partial p/\partial v|_T > 0$ , qui traduit en fait l'existence de deux phases fluides, liquide et vapeur. On détermine les coordonnées du point critique en imposant les conditions

$$\partial p/\partial v = 0 \Rightarrow \frac{k_B T}{(v - b)^2} = \frac{2a}{v^3}$$

$$\partial^2 p / \partial v^2 = 0 \Rightarrow \frac{k_B T}{(v-b)^3} = \frac{3a}{v^4}$$

En divisant ces deux égalités, on obtient  $v_c = 3b$ , ce qui donne alors  $T_c = 8a/(27bk_B)$ , et de l'équation d'état on déduit  $p_c = a/(27b^2)$ .

Un critère additionnel pour la stabilité d'un fluide<sup>7</sup> est que la compressibilité soit positive. La compressibilité isotherme  $\kappa_T = -v^{-1} \partial v / \partial p|_T$  (chapitre 4.3) est facilement obtenue de l'équation 8.2 :

$$\kappa_T = \frac{v^2(v-b)^2}{k_B T v^3 - 2a(v-b)^2}$$

La courbe  $\kappa_T = \infty$  est représenté par la courbe grise dans la figure 13. Une instabilité se produit pour  $\kappa_T < 0$ , c'est à dire en-dessous la courbe grise. Dans la suite nous verrons, que ce critère pour l'instabilité est trop faible : La vraie zone d'instabilité englobe la courbe grise.

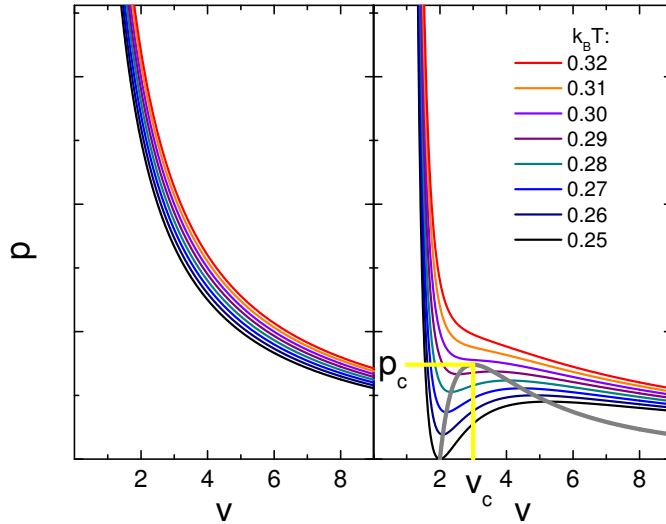


FIGURE 13 – Isothermes pour un gaz parfait et un gaz van der Waals avec  $a = b = 1$ . La courbe grise correspond à  $\kappa_T = \infty$ . Dessous cette courbe  $\kappa_T < 0$ , ce qui indique que le fluide est mécaniquement instable.

## 8.2 Transition gaz-liquide

### 8.2.1 Considérations générales

Revenons à la discussion du chapitre 6.6, où nous avons étudié pour un système isolé les conditions qui mènent à un fluide homogène et à une séparation de phase. Ces conditions sont resumés par les figures 8 et 9, montrant qu'un système dont  $S(E)$  est concave tend à rester homogène, tandis qu'une séparation de phase se présente quand  $S(E)$  est

7. Les fluides sont des milieux parfaitement déformables. On regroupe sous cette appellation les gaz qui sont l'exemple des fluides compressibles, et les liquides, qui sont des fluides peu compressibles. Dans certaines conditions (températures et/ou pressions), le milieu n'est ni liquide, ni gazeux, il reste fluide.

inhomogène. L'entropie suit, comme toujours, de la définition  $S = -\partial F/\partial T|_{N,V}$

$$S = Nk_B \ln \left\{ \frac{V - Nb}{N} \cdot \left( \frac{k_B T}{e(\gamma - 1)\rho} \right)^{1/(\gamma - 1)} \right\} + \frac{Nk_B}{\gamma - 1}$$

$$\Rightarrow S = \frac{Nk_B}{\gamma - 1} \ln \left\{ \frac{k_B T (v - b)^{\gamma - 1}}{(\gamma - 1)\rho} \right\} \quad (8.3)$$

L'énergie interne suit directement de l'expression  $F = E - ST$ , ce qui avec l'équation 8.1 pour l'énergie libre resulte en

$$E = \frac{Nk_B T}{\gamma - 1} - a \frac{N^2}{V}$$

Afin d'obtenir la relations  $S(E)$  nous substituons  $k_B T/(\gamma - 1) = E/N + aN/V$  dans la relation 8.3, avec le resultat

$$S = \frac{Nk_B}{\gamma - 1} \ln \left\{ \rho^{-1} (v - b)^{\gamma - 1} \left( \frac{E}{N} + \frac{a}{v} \right) \right\} \quad (8.4)$$

Si on regarde cette entropie en fonction du volume à énergie interne fixe (Fig. 14), on observe que cette courbe devient convexe si l'énergie interne est inférieure à une certaine valeur critique. C'est exactement ce que nous avons rencontré dans le chapitre 6 : Normalement la fonction  $S(x)$  est concave, ce qui correspond à un système homogène. Quand  $S(x)$  est convexe, le système n'est pas stable et il va se décomposer en deux phases, qui sont caractérisées par leurs densités différentes.

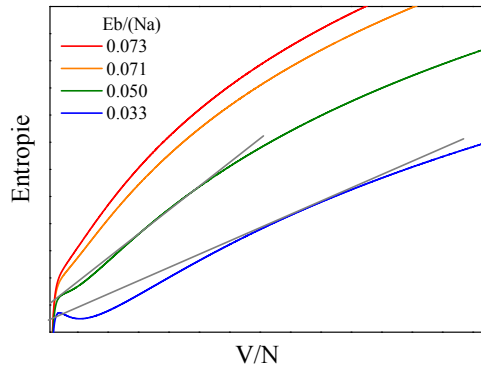


FIGURE 14 – Résultat du modèle de van der Waals pour l'entropie d'un gaz en fonction du volume avec énergie interne fixe.

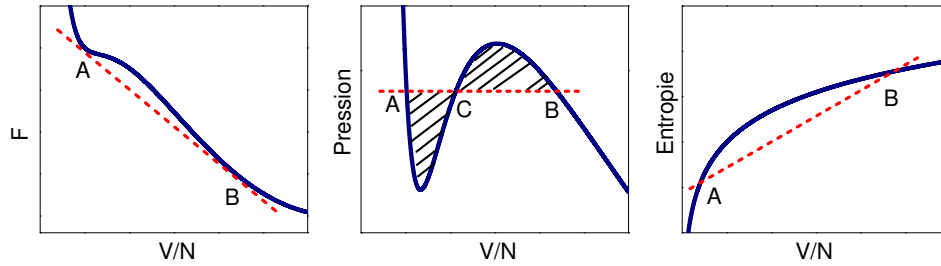


FIGURE 15 – Potentiel de Helmholtz, pression et entropie en fonction du volume pour un gaz de van der Waals. La température est fixée à une valeur en-dessous de la température critique. L’entropie en fonction du volume  $V$  est concave. La différence avec la figure 14 est, qu’ici la température est fixée au lieu de l’énergie interne  $E$ .

### 8.2.2 Volume fixe et équilibre thermique avec un thermostat

Nous considérons toujours un gaz réel dans un récipient à volume fixe, qui est en équilibre thermique avec le réservoir extérieur. L’énergie libre appropriée pour ces conditions est donc le potentiel de Helmholtz, Eq. 8.1. Dans la section précédente nous avons constaté que, dans une certaine région dans le plan  $p - V$  la compressibilité isotherme,  $\kappa_T$ , atteint des valeurs négatives. Donnée que  $1/\kappa_T = v\partial^2 f/\partial v^2|_T$ , il suit que le potentiel de Helmholtz est une fonction concave de  $v$  pour certaines valeurs de  $v$ . Un exemple de ce comportement est montré dans la figure 15. Nous voyons, qu’une partie de la courbe  $F(V)$  est concave. La situation est analogue au cas où  $S(E)$  est convexe (Fig. 14) : ce dernier indique que le système tend à devenir inhomogène.<sup>8</sup> A ce point il est utile de se rappeler une conséquence du deuxième principe que nous avons introduit dans le chapitre 7.3 : *l’équilibre est atteint lorsque l’énergie libre est minimale*. Investigons ce que devient l’énergie libre si nous séparons le gaz en deux portions avec pour volumes molaires  $v_A$  et  $v_B$ , tout en veillant à ce que le volume total reste  $V = V_A + V_B$ , où  $v_A \equiv V_A/N_A$  et  $v_B \equiv V_B/N_B$ . Les deux points  $A$  et  $B$ , qui correspondent à deux ‘phases’ différentes, sont indiqués dans la figure 15(a). Ensemble les deux contraintes  $N_A + N_B = N$  et  $v_A + v_B = v$  déterminent les quantités exactes de particules dans les ‘phases’  $A$  et  $B$

$$\frac{N_A}{N} = \frac{v_B - v}{v_B - v_A} \quad \text{et} \quad \frac{N_B}{N} = \frac{v - v_A}{v_B - v_A}$$

8. Attention : Bien que la courbe  $S(v, T)$  dans la figure 15c est concave, cela ne veut pas dire que le système va rester homogène. Ici nous avons fixée la température, au lieu de fixer l’énergie interne  $E$  !

On voit donc, qu'une certaine fraction  $N_A/N$  est condensée dans la phase  $A$ , et qu'une fraction  $N_B/N$  se trouve dans la phase plus raréfiée,  $B$ . Imaginons qu'au début le volume vaille  $v = v_B$ . Toutes les particules se trouvent encore dans la phase  $B$ . Si nous réduisons la volume graduellement de  $v_B$  vers  $v_A$ , la quantité de phase  $A$  va augmenter linéairement, tandis que la quantité de phase  $B$  diminue linéairement tel, que pour  $v = v_A$  toutes les particules soient condensées dans la phase  $A$ . L'énergie libre devient également une fonction linéaire du volume

$$\frac{F}{N} = \frac{v_B - v}{v_B - v_A} F_A + \frac{v - v_A}{v_B - v_A} F_B$$

ce qui est représenté par la ligne pointillée dans la figure 15(a). Cette courbe est située en-dessous de la fonction  $F(V)$ , donc si nous permettons au système de devenir inhomogène, l'énergie libre (en l'occurrence le potentiel de Helmholtz) devient inférieure à  $F(V)$ . Le principe mentionné au-dessus implique alors, qu'à l'équilibre le système est devenu *inhomogène*. Si, une fois au-delà du point  $A$ , nous continuons à réduire le volume, la courbe est convexe et le système en équilibre reste homogène. Etant donné que la densité de la phase fluide avec  $v < v_A$  est supérieure à celle pour  $v > v_B$ , la première correspond à la phase 'liquide' et la dernière à la phase 'gazeuse'. Remarquons, que la pente  $\partial F/\partial V$  est identique aux points  $A$  et  $B$ . Etant donné que  $\partial F/\partial V|_T = -p$ , cela veut dire qu'apparemment les pressions  $p_A$  et  $p_B$  sont égales l'une à l'autre. Afin de déterminer le point  $(p, T)$  où la transition de phase a lieu, nous utilisons l'expression  $\partial F/\partial V|_T = -p$ . Or, les changements d'énergie libre de Helmholtz de  $A$  à  $B$  le long du parcours pointillé et celui le long de la courbe solide sont égaux, c'est à dire

$$-F_B + F_A = \int_A^B p(V, T) dV \quad \text{et} \quad -F_B + F_A = (V_B - V_A)p_A \quad (p_A = p_B)$$

Conséquemment  $A$  et  $B$  correspondent aux deux points sur la courbe  $p(N, V, T)$  satisfaisant les deux conditions, que  $p_A = p_C = p_B$  et que les aires entre la courbe  $p(N, V, T)$  et la courbe pointillée, qui se trouvent à gauche et à droite du point  $C$  soient égales :

$$p_C(V_C - V_A) - \int_A^C p(V, T) dV = \int_C^B p(V, T) dV - p_C(V_B - V_C) \quad (8.5)$$

### 8.2.3 Equilibre barométrique et thermique avec un thermostat

Le diagramme de phase dans le plan  $(p, V)$  devrait être égal si l'on considère des conditions où, au lieu de contrôler le volume, on contrôle la pression. Cela nous permet de vérifier le résultat 8.5. Nous allons donc regarder comment l'énergie libre de Gibbs,  $G$ , varie en fonction de la pression. La différentielle (Table 7.1) pour une mole de gaz,  $dg = v dp - s dT$ , nous montre que, pour une température donnée, la pente dans un diagramme  $g(p)$  est égale au volume molaire  $v$ . De plus, nous pouvons calculer la valeur de  $g$  en intégrant

$$\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T = v \Rightarrow g(p_B) = g_A + \int_A^B v(p, T) dp$$

Nous pouvons par exemple commencer au point  $A$  de la courbe  $p(v)$  dans la figure 16(a), et travailler en arrière. Dans chaque région nous suivons la pente de  $g(p)$ , et nous établissons si  $g$  croît ou diminue

- De  $A$  à  $C$  la fonction  $g(p)$  croît ( $dp > 0$ ); la pente  $v$  est large et elle diminue.

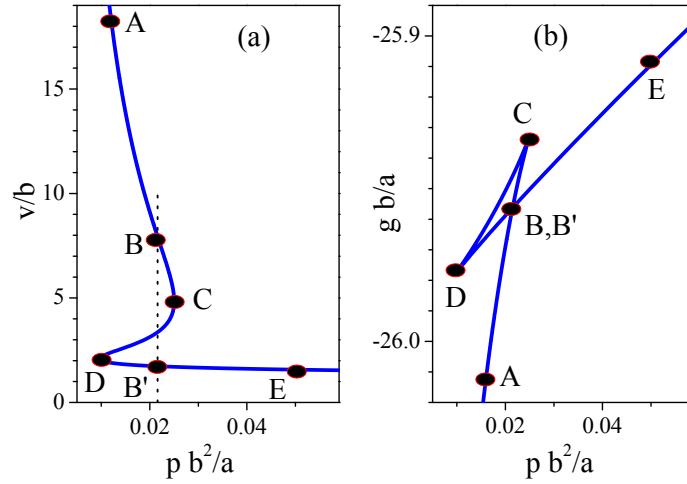


FIGURE 16 – Volume et potentiel de Gibbs d'un gaz de van der Waals en fonction de la pression.

- De  $C$  à  $D$  la fonction  $g(p)$  diminue ( $dp < 0$ ) ; la pente  $v$  est moins large et elle diminue.
- De  $D$  à  $E$  la fonction  $g(p)$  croît ( $dp > 0$ ) ; la pente  $v$  est encore plus petite et elle diminue encore.

Par conséquent, notre figure de  $g$  en fonction de  $p$  ressemble à celle de la figure 16(b). A nouveau nous faisons appel au deuxième principe que nous avons introduit dans le chapitre 7.3 : *l'équilibre est atteint lorsque l'énergie libre est minimale..* Suivant ce principe, le système devrait suivre la courbe inférieure de la figure 16(b), et la transition gaz-liquide aurait lieu au point  $B, B'$ . Faites attention, il y a un changement de pente discontinu à ce point, ce qui implique que le volume molaire (et la densité) subit un changement

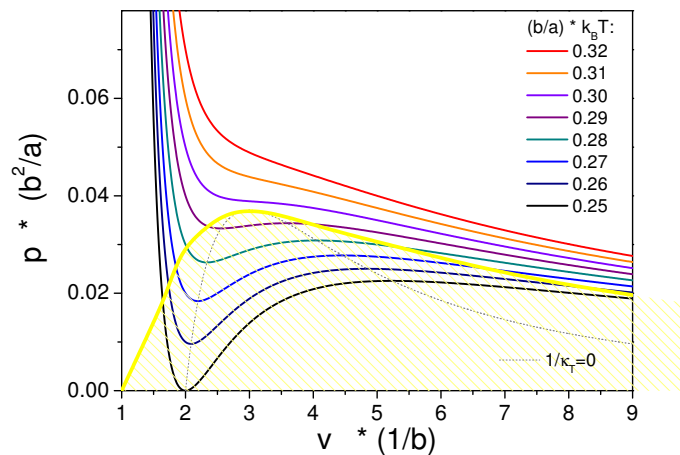


FIGURE 17 – Diagramme de phase dans le plan  $pV$  du gaz de van der Waals. La region jaune correspond à la coexistence de phases gaz-liquide. La region  $\kappa_T < 0$  est située en-dessous la courbe pointillée.

discontinu. Pourvu qu'on arrive à éliminer des perturbations et à éviter des centres de nucléation lors de la condensation ou de la vaporisation, il est possible de créer des 'gaz super-réfroïdis' ou des 'liquides super-chauffés'. Ces derniers sont des 'états métastables' qui correspondent aux segments  $BC$  ou  $B'D$  dans la figure 16. La phase qui correspond au segment  $CD$  ne se présente jamais, à cause du fait que la compressibilité est négative.

Dans ce chapitre nous avons rencontré deux conditions d'instabilité du système :

1.  $\kappa_T < 0$  (c.f. Figure 13)
2. Deux phases (disons 'A' et 'B') co-existent, et  $g_A(p) > g_B(p)$ .

Afin de répondre à la question : quelle condition est la plus stricte?, nous comparons dans la figure 17 ces deux conditions de stabilité. Nous voyons que partout où  $\kappa_T < 0$ , le système est dans un état de coexistence de phases gazeuse et liquide. La condition  $\kappa_T < 0$  est donc plus faible que la condition de coexistence de phases gaz-liquide.

### 8.3 L'effet Joule-Thompson

Le refroidissement des gaz joue un rôle important dans la liquéfaction et dans le domaine du refroidissement en général. Afin de réfoïdir un gaz, nous pourrions utiliser la méthodes suivante :

- comprimer le gaz
- le mettre en contact avec quelque chose qui est froid, afin d'enlever le plus de chaleur possible
- finalement le laisser se détendre, ce qui refroidit le gaz encore davantage.

La dernière étape est difficile. La capacité calorifique d'un conteneur suffisamment fort pour tenir tête à de grandes variations de pression tend à être large aussi. Par conséquent beaucoup d'énergie est perdue lors la détente et serait rendue par les parois, rendant le processus assez inefficace.

On peut éviter ce problème en utilisant l'effet de Joule-Thompson, un phénomène qui se présente quand un gaz détendu et refroidi est déplacé vers un autre compartiment du conteneur. Le gaz est forcé à passer à travers un tube dans lequel se trouve une sorte de constriction. Avant d'atteindre la constriction, la pression du gaz est haute. Lors du passage à travers la constriction, il entre dans une région de basse pression, où il se détend et réfoïdit. Etant donné qu'il y a deux contraintes, le changement de température se laisse exprimer comme une fonction dépendant uniquement de la variation de pression. La première contrainte est que le processus est non-diffusif ( $dN = 0$ ). Dans la suite nous allons démontrer que la deuxième est que l'enthalpie est fixe ( $d\bar{H} = 0$ ).

Considérons une certaine quantité de gaz dont la pression et le volume changent de  $p_i$ ,  $V_i$  à  $p_f$ ,  $V_f$  lors du passage à travers la constriction. Il n'y a pas de transfert de chaleur lors de ce processus, mais une certaine quantité de travail est effectuée. Lorsque le gaz passe à travers la constriction, il effectue une quantité de travail  $p_f V_f$  quand il pousse le gaz devant lui vers le fond du tube. De la même manière il recoit du travail  $p_i V_i$  du gaz en arrière de lui lorsqu'il est poussé à travers la constriction. A l'aide du premier principe, nous pouvons écrire le changement d'énergie de ce gaz comme suit

$$dE = \bar{d}Q + \bar{d}W \Rightarrow E_f - E_i = 0 - (p_f V_f - p_i V_i)$$

Rearranger les termes montre que l'enthalpie  $\bar{H} = E + pV$  est fixe lors de ce processus :

$$E_f + p_f V_f = E_i + p_i V_i \Rightarrow \bar{H}_f = \bar{H}_i$$

Ainsi nous avons trouvé deux contraintes,  $d\bar{H} = 0$  et  $dN = 0$ , et ne reste qu'une seule variable indépendante. Afin de bénéficier de la contrainte  $d\bar{H} = 0$ , nous réécrivons le changement d'enthalpie

$$d\bar{H} = 0 = TdS + Vdp \quad (8.6)$$

Cette équation relie  $dS$  à  $dp$ . Or, nous voulons relier  $dT$  à  $dp$ . Donc, nous devons exprimer

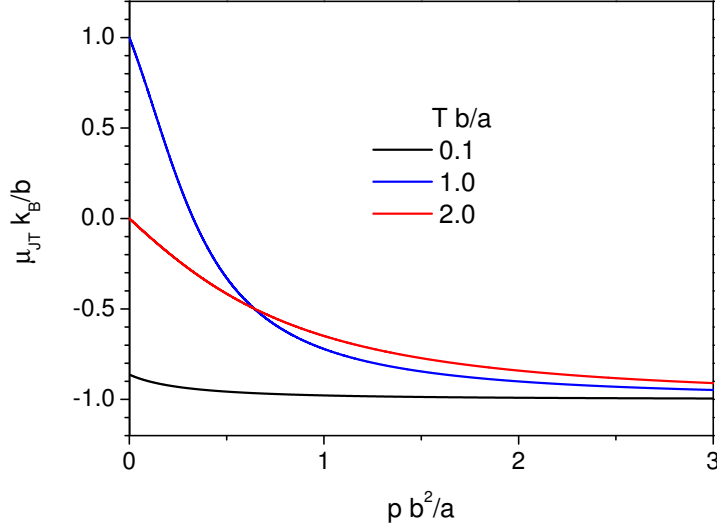


FIGURE 18 – Coefficient de Joule-Thompson en fonction de la pression pour quelques températures.

$dS$  en fonction de  $dT$  et  $dp$ , et subséquentment utiliser les relations de la table 7.6 pour les dérivés partielles :

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{N,p} dT + \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{N,T} dp = \frac{C_p}{T} dT - \alpha V dp$$

Nous insérons cette expression pour  $dS$  dans notre équation 8.6, dont la solution pour  $dT$  s'écrit

$$dT = \mu_{JT} dp$$

où

$$\mu_{JT} \equiv \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{N,\bar{H}} = \frac{(\alpha T - 1)V}{C_p}$$

est le **coefficient de Joule-Thompson**. C'est exactement ce que nous cherchions. Cela nous permet de calculer la chute de température en intégrant le changement de la pression d'un côté de la constriction à l'autre. Afin d'intégrer, nous devons connaître la dépendance de  $\alpha$ ,  $V$ , et  $C_p$  en fonction de  $T$  et  $p$ . Cette information peut être fourni soit par des expériences précises ou par une équation d'état.

Dans les gaz parfaits  $\alpha = 1/T$ , et par conséquent  $\mu_{JT} = 0$ . Le processus de Joule-Thompson n'a donc aucune influence sur la température d'un gaz parfait. Or, dans des gaz réels la situation est différente. Le coefficient de Joule-Thompson d'un gaz de van der Waals est (exercice !)

$$\mu_{JT} = -\frac{(\gamma - 1)b}{\gamma k_B} \cdot \frac{k_B T - (2a/b)(1 - nb)^2}{k_B T - (2an/\gamma)(1 - nb)^2}$$

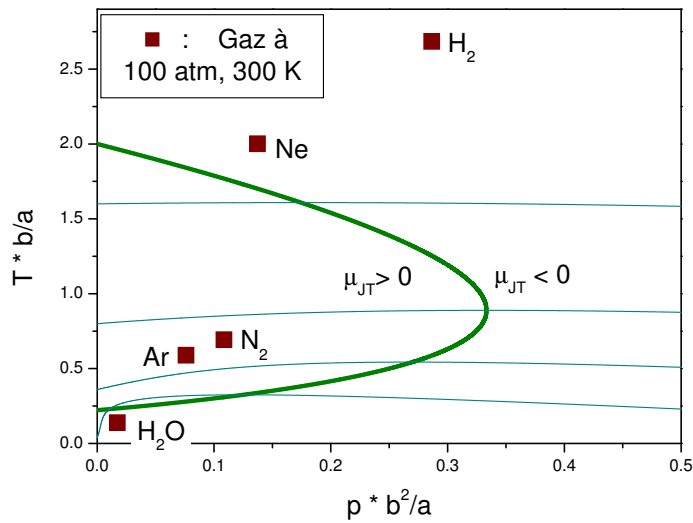


FIGURE 19 – Isenthalpes (cyan) des gaz de van der Waals dans le plan  $T$ - $p$ . La courbe verte sépare les régions où le coefficient de Joule-Thompson est positif de celles où  $\mu_{JT}$  est négatif. Les positions de quelques gaz communs sont indiquées pour  $T = 300K$  et  $p = 100$  atm.

Dans la figure 18 ce coefficient est montré en fonction de la pression,  $p$ , du gaz pour quelques températures. Nous voyons, que  $\mu_{JT}$  peut devenir soit positif, soit négatif selon les conditions. La figure 19 montre où sont dans le plan  $T$ - $p$  les régions de refroidissement Joule-Thompson ( $\mu_{JT} > 0$ ) et du réchauffement Joule-Thompson ( $\mu_{JT} < 0$ ).

## Résultats importants du chapitre 8

- Equation d'état du modèle de van der Waals :  $p = k_B T / (v - b) - a/v^2$ .
- Le modèle de van der Waals prédit une transition gaz-liquide du premier ordre.
- Le coefficient de Joule Thompson est défini comme  $\mu_{JT} = \partial T / \partial p|_{N, \bar{H}}$  et décrit la variation de la température lors d'une détente isenthalpe.
- En général  $\mu_{JT} = (\alpha T - 1)V/C_p$ , et peut être positif ou négatif selon les conditions et les propriétés microscopiques du gaz.

## 9 Mécanique Quantique pour Piétons et Vélos

### 9.1 Le principe d'incertitude dans la mécanique quantique

Si on partait du principe que les lois classiques étaient encore correctes pour un mélange d'électrons et de noyaux, on trouverait que dans l'état de base les électrons s'écraseraient pour finir dans les noyaux. Apparemment cela ne se passe pas. La description quantique s'appuie sur la notion que toutes particules sont, en effet, des ondes, au lieu d'être localisées en un point. On peut se demander quelle substance est en train d'onduler. Étonnamment, la réponse de la mécanique quantique est qu'une telle substance est non-existante et, qu'en effet, ces ondes  $\psi(r, t)$  (où  $\psi$  peut avoir des valeurs complexes) sont liées à la probabilité  $P(r, t)$  de trouver une particule à la coordonnée  $r$ , à l'instant  $t$ , selon la formule  $P(r, t) = |\psi(r, t)|^2$ . Une particule possède la propriété inhérente suivante : Soit elle existe, soit elle n'existe pas. Dans le premier cas l'intégration de toutes les probabilités est 1, dans le deuxième cas cette intégration est nulle.

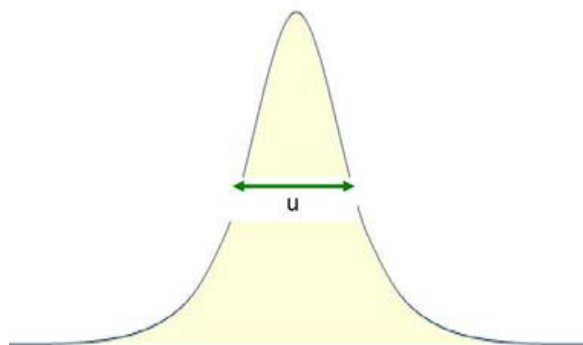


FIGURE 20 – Distribution de probabilités d'un paquet d'onde d'une particule élémentaire.

Les lois qui contrôlent la propagation d'une telle onde constituent le sujet d'un cours de mécanique quantique, et cela n'est pas le but de cette brève introduction, et ce n'est pas nécessaire. La chose la plus importante à retenir de ce chapitre est que le mouvement de chaque objet est contrôlé par des telles lois, et que chaque objet peut en principe entrer dans un état quantique. Autrement dit, le 'comportement quantique' n'est pas réservé exclusivement à des particules élémentaires telles que des électrons et des photons ; il existe également pour des objets complexes comme des atomes, tartes aux pruneaux, bicyclettes, galaxies, etcetera. Pour comprendre cela, nous devons déterminer quelles conditions sont nécessaires pour avoir un comportement quantique. Pour cela il suffit pour l'instant d'introduire le fameux principe d'incertitude (alternativement indiqué comme la relation d'incertitude, ou bien l'inégalité d'Heisenberg) :

$$\delta v \cdot \delta x \geq \hbar/m \quad (9.1)$$

où  $\delta v$  et  $\delta x$  sont respectivement les incertitudes sur la vitesse et de la position,  $m$  est la masse de la particule, et  $\hbar = 1.05457266 \cdot 10^{-34}$  (Js) est la constante de Planck. Imaginons qu'à un certain moment nous posons notre particule à un certain endroit bien défini. Appelons ce temps  $t = 0$ , et la position  $x = 0$ . A ce moment, l'incertitude dans la position de notre particule est nulle. La particule se trouve dans une distribution de probabilité  $P(x, t = 0)$  qui correspond à une fonction  $\delta(x)$  qui est infiniment étroite, et dont l'aire est 1. Suivant le principe d'incertitude, la vitesse peut prendre n'importe quelle valeur, donc avec le temps  $P(x, t)$  va rapidement élargir. Pour simplifier la notation nous indiquerons désormais la largeur spatiale  $u = \delta x$ . La largeur de la vitesse  $\delta v$  n'est rien d'autre que la dérivée par rapport au temps de la largeur spatiale, donc  $\delta v = du/dt$ . Conséquemment la relation d'incertitude s'écrit

$$u \frac{du}{dt} \geq \hbar/m$$

La règle de la chaîne nous indique que  $du^2/dt = 2u du/dt$ , ce qui permet de résoudre la relation d'incertitude par intégration

$$u \geq \sqrt{\frac{2\hbar}{m} \cdot t} \quad (9.2)$$

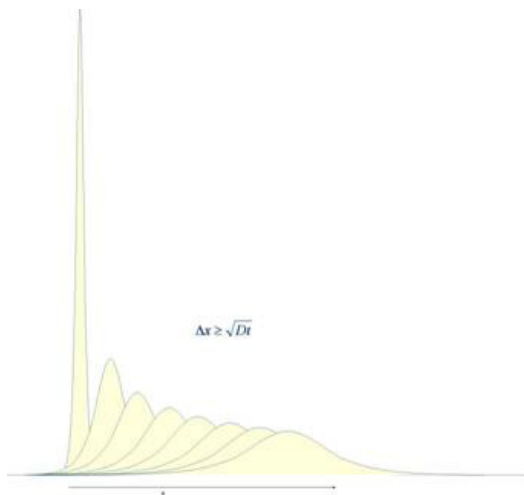


FIGURE 21 – L'incertitude spatiale d'une particule s'élargie avec le temps, tandis que sa coordonnée centrale continue à se propager linéairement avec le temps.

Quelles sont les conséquences de cette diffusion sur la distribution  $P(r, t)$  avec le temps ? Dans le tableau des nombres sont présentés pour trois cas différents. Il est clair que pour un objet macroscopique les conséquences ne sont pas trop graves : normalement on n'implore pas immédiatement les gendarmes suite à la constatation d'un déplacement de la bicyclette d'environ un nanomètre, surtout si elle était restée stationnée devant la gare pendant quatre milliard d'années. En effet, des processus manifestement non-quantiques sont souvent la cause principale des disparitions de bicyclettes. Pour un atome c'est différent : Après une heure il se trouve dans un nuage de probabilités avec un rayon de 3 mm,

ce qui est bien observable. Un électron aura même diffusé sur une distance de 3 mètres après une heure.

Objet	Masse	$2\hbar/m$	Après 1 heure	Après $4 \cdot 10^9$ ans
Bicyclette	30kg	$7.2 \cdot 10^{-36} m^2 s^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-7}$ nm	1nm
Atome de cuivre	$1.1 \cdot 10^{-25}$ kg	$1.9 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$	2.6mm	15km
Electron	$9.1 \cdot 10^{-31}$ kg	$2.3 \cdot 10^{-4} m^2 s^{-1}$	92cm	5200km

## 9.2 Quantification de l'Énergie

Si l'on supposait que les lois classiques étaient valables pour un mélange d'électrons et de noyaux, le système au repos serait constitué d'électrons qui se seraient écrasés sur les noyaux. La matière ainsi formée aurait une densité  $2 \cdot 10^{14}$  fois supérieure à celle qu'on trouve dans les substances chimiques. Apparemment un ange gardien prévient l'écrasement d'un électron sur le noyau, malgré la présence de la force de Coulomb qui l'attire vers le noyau. Cet ange gardien n'est rien d'autre que la mécanique quantique. La mécanique classique permet des processus de frottement par lesquels l'électron perd sa vitesse, et atterrit finalement sur le noyau où il reste immobile. Ce dernier est pourtant exclu par le principe d'Heisenberg : Tandis que l'électron est attiré de plus en plus profondément dans le puit de potentiel engendré par le noyau, l'incertitude concernant ses coordonnées spatiales décroît et, suite au principe d'incertitude, l'incertitude relative à sa vitesse augmente. Par conséquent, il est contraint, comme Sisyphe, de continuer son mouvement pour l'éternité.... Peut-être considérez-vous indigne d'un ange gardien de faire trimer l'électron à jamais, mais faites attention. Contrairement au pitoyable Sisyphe, tenu à traîner perpétuellement une lourde charge en montant, l'électron arrivera ultimement dans un état complètement dépouillé de frottement. Une fois arrivé dans cet état il n'effectue donc plus du travail. Et voilà ! La vie éternelle de notre électron est complètement affranchie de peine. L'électron se trouve maintenant dans un nuage de probabilités qui est aussi proche du noyau que possible, et où il a perdu autant de son énergie initiale que possible. On l'appelle 'état de base'. Le barrage de frottement dans l'état de base semble un peu bizarre ; il vaut mieux s'y habituer aussi tôt que possible.

Nous pouvons estimer le diamètre du nuage de probabilités dans l'état de base en appliquant des arguments dimensionnels. Pour être spécifique nous considérons le cas où le noyau est un proton. Nous parlons donc d'un atome d'hydrogène. Le problème de la mécanique quantique d'un électron en orbite autour d'un proton est caractérisé par trois ingrédients :

- (i) La force de Coulomb  $F = g/r^2$  où  $g = e^2/(4\pi\epsilon_0)$
- (ii) L'énergie cinétique de l'électron  $m_e v^2/2$
- (iii) Le principe d'Heisenberg  $\delta v \cdot \delta x \gg \hbar/m$ .

Nous voyons que trois paramètres déterminent les propriétés :  $g$  ( $\text{kgm}^3\text{s}^{-2}$ ), masse (kg) et  $\hbar$  ( $\text{kgm}^2\text{s}^{-1}$ ). Après un petit peu de réflexion on arrive à la conclusion que seulement une combinaison particulière de ces trois paramètres a la dimension de longueur (mètre) : Afin de retenir cette dernière il faut se débarrasser des kg et s. Pour commencer, il faut qu'on prenne  $\hbar^2/g$ , et ainsi obtenir une quantité avec des dimensions kg mètre. Il suffit que nous divisons par la masse de l'électron pour retenir  $a_0 = \hbar^2/(m_e g) = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2/(m_e e^2)$  qu'on appelle le rayon de Bohr. La valeur est  $a_0 = 5,2917721 \cdot 10^{-11}$  mètre, et cela correspond réellement au rayon d'un atome d'hydrogène. On obtient l'énergie cinétique dans l'état de base avec des arguments similaires :  $Ry = g/(2a_0) = (\hbar/a_0)^2/(2m_e)$ . L'énergie

potentielle étant  $-2Ry$ , donc l'énergie totale = énergie cinétique + énergie potentielle =  $1Ry - 2Ry = -1Ry$ .

Des arguments similaires mènent à l'énergie de base d'une particule dans une boîte fermée, dont le volume est  $V$  : Imaginons que nous permettions à l'électron de diminuer son énergie cinétique. Pour cela il est bien nécessaire de permettre à l'électron de maximiser l'incertitude relative à ses coordonnées. Le maximum possible correspond à la taille de la boîte, donc  $\delta x \sim V^{1/3}$ . A cause du principe d'incertitude, on trouve que l'incertitude de la vitesse est  $\delta v \geq V^{-1/3}\hbar/m_e$ . Pour l'énergie cinétique nous trouvons donc :  $m_e\delta v^2/2 \geq V^{-2/3}\hbar^2/(2m_e)$ . Etant donné qu'il n'y a pas un potentiel de longue portée dans ce problème (les interactions avec les bords de la boîte ne donnent qu'une correction négligeable) cette estimation nous fournit la valeur de l'énergie de base. Contrairement à l'exemple de l'atome d'hydrogène, l'énergie de base est positive, car l'énergie cinétique est positive. La valeur de cette énergie donnée au-dessus n'est qu'une estimation crue de l'énergie de base. En effet, (i) il faut compter trois contributions à l'énergie cinétique pour les trois directions orthogonales, (ii) les résultats exacts (au lieu d'estimations d'ordre de grandeur) ne se laissent pas obtenir à partir de l'équation d'incertitude. Un traitement approfondi du formalisme de la mécanique quantique est pourtant un peu trop éloigné de la thermodynamique.

Nous venons de constater quelque chose d'absolument bizarre : Si nous contraignons une particule dans un cube occupant un volume  $V$ , son énergie cinétique ne peut pas devenir inférieure à  $\epsilon_0$  :

$$\epsilon \geq \epsilon_0 \equiv 3\pi^3 \frac{\hbar^2 V^{-2/3}}{2m_e}$$

Le facteur  $3\pi^3$  est une correction émanant de la solution exacte de ce problème. Ce qui est étonnant, c'est qu'apparemment les valeurs d'énergie cinétique dans la bande  $0 \leq \epsilon(\text{cinétique}) \leq \epsilon_0$  soient fondamentalement inaccessible ! Cette bande d'énergies est donc "interdite".

Une solution complète du problème révèle un résultat encore plus bizarre : L'interdiction des énergies cinétiques ne se limite pas aux valeurs inférieures à  $\epsilon_0$ . Sauf un ensemble de valeurs d'énergie dénombrable, toutes les autres valeurs de l'énergie sont interdites, au-dessus ainsi qu'au-dessous de  $\epsilon_0$  ! Au lieu d'avoir un ensemble de valeurs réelles de l'énergie cinétique,  $\epsilon(\text{cinétique}) = mv^2/2$ , la mécanique quantique prédit une série de valeurs

$$\epsilon(\text{cinétique}) = \epsilon_n$$

Où  $n$  est un nombre entier. Les valeurs exactes ne sont pas importantes pour l'instant, nous y reviendrons un peu plus tard. Ce qui importe est que les énergies entre l'ensemble d'énergies  $\{\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2\}$  sont interdites. La particule ne peut vraiment pas avoir une énergie sauf si elle correspond à l'un des niveaux d'énergie indiqués ci-dessus. L'équation d'incertitude ne suffit pas pour démontrer cette quantification de l'énergie d'une particule confinée dans un espace borné. En effet il faut prendre en compte le caractère ondulatoire de la particule, un aspect typiquement mécanique quantique, qui, entre autres, mène aux phénomènes d'interférences des phases d'une onde. Une conséquence directe de l'interférence d'ondes est l'existence d'ondes stationnaires. Les énergies quantifiées dont nous venons de parler correspondent justement à ces ondes stationnaires.

**Remarque :** Une particule qui avance dans le vide avec une vitesse  $v$  bien définie (donc  $\delta v = 0!$ ) correspond à une onde  $\psi(r, t) = \psi(0, 0) \cdot e^{i(kr - \omega t)}$  où

$$k \equiv \hbar^{-1}mv$$

$$\omega \equiv \frac{m|v|^2}{2\hbar}$$

et  $\psi(0, 0)$  est une constante de normalisation sans importance. Bien que cette onde n'est pas constante dans le temps et dans l'espace, son amplitude  $|\psi(r, t)|^2 = |\psi(0, 0)|^2$  est indépendante des coordonnées spatiales et temporelles. Si nous continuons à considérer une particule comme un paquet d'onde, la fonction d'onde ci-dessus représente la limite extrême où  $\delta x \rightarrow \infty$ , et conséquemment  $\delta v \rightarrow 0$ .

### 9.3 Niveaux d'énergie d'une particule dans une boîte

Nous allons calculer la distance moyenne entre les niveaux d'énergie d'une particule dans une boîte en  $d$  dimensions spatiales, dont le diamètre est  $L$ . Le volume de la boîte est donc  $V = L^d$ . Nous avons vu que les niveaux d'énergie d'une particule sont quantifiés. Bien que pour un traitement exact il soit nécessaire de considérer le caractère ondulatoire de la particule, des considérations tout à fait générales suffisent pour calculer la distance moyenne qui sépare les niveaux d'énergie, pourvu que les dimensions spatiales de la boîte soient beaucoup plus grandes que la longueur d'onde de la particule. La première chose très importante qu'on se doit de prendre en compte est que, pour une boîte macroscopique (une taille de quelques centimètres à quelques décimètres), les niveaux d'énergie doivent être très proches les uns des autres par rapport à l'échelle quotidienne de l'énergie, c'est à dire la température ambiante. Sinon, nous aurions ressenti des effets de la quantification des niveaux d'énergie dans notre vie quotidienne, ce qui n'est certainement pas le cas. Nous pouvons tirer de cette observation que, en comparaison avec l'échelle de la température ambiante, la distance est tellement petite que la particule n'y reste qu'une fraction d'une nanoseconde : Les collisions parmi les particules et le rayonnement thermique causent des fluctuations de son énergie de l'ordre de  $k_B \cdot 300$  K. Le plus important est donc de savoir combien de niveaux d'énergie se trouvent dans la bande d'énergie  $\{\epsilon - \delta\epsilon/2; \epsilon + \delta\epsilon/2\}$  autour la valeur moyenne,  $\epsilon$ .

(i) Considérons d'abord la suivante expérience : Nous commençons avec deux boîtes identiques, séparées par une paroi, chacune ayant un volume  $V$ . Disons, que pour une boîte le nombre de niveaux d'énergie dans la bande  $\{\epsilon - \delta\epsilon/2; \epsilon + \delta\epsilon/2\}$  est  $\delta N$ , et pareillement pour l'autre boîte. Le nombre total des niveaux d'énergie dans la bande  $\{\epsilon - \delta\epsilon/2; \epsilon + \delta\epsilon/2\}$  des deux boîtes ensemble est donc  $2\delta N$ . Si maintenant nous retirions la paroi, cela changerait-il grand chose? La réponse est : *non*, seuls quelques détails peuvent changer, mais à une échelle macroscopique la présence ou l'absence d'une mince paroi n'influence pas le nombre d'états d'une particule. Il faut s'imaginer ici, que le parcours libre (c'est-à-dire la distance parcourue sans collisions) est normalement de quelques dizaines de nanomètres. A cause de cela une particule est uniquement influencée par la paroi si elle se trouve à une distance plus courte que le parcours libre. Mais cela veut dire que seulement les couches dont l'épaisseur est de quelques dizaines de nanomètres aux deux côtés de la paroi sont influencées, ce qui est négligeable sur l'échelle de quelques centimètres de notre boîte macroscopique. (En effet, si le parcours libre était de l'ordre des dimensions de la boîte, on ne pourrait pas utiliser l'argument suivant, et cela influencerait vraiment les conclusions théoriques, ainsi que les observations expérimentales!). La conclusion est : le

nombre d'états d'énergie dans l'intervalle  $\{\epsilon - \delta\epsilon/2; \epsilon + \delta\epsilon/2\}$  est proportionnel au volume ! On trouve donc, que la distance moyenne entre deux niveaux d'énergie est

$$\boxed{\delta\epsilon/\delta N \propto V^{-1}} \quad (9.3)$$

(ii) Les seuls paramètres qui caractérisent le problème sont : diamètre de la boîte  $V^{1/d}$ , masse de la particule  $m$ , constante de Planck  $\hbar$ . La combinaison  $\hbar^2 V^{-2/d}/m$  est la seule combinaison qui a les dimensions d'énergie, à l'aide de laquelle nous exprimons l'expression ci-dessus

$$\delta\epsilon/\delta N = C(\hbar^2 V^{-2/d}/m)^{d/2}$$

Le facteur entre parenthèses a la dimension d'énergie. Le terme à gauche de l'équation a également la dimension d'énergie. Il suit que forcément  $C$  doit avoir la dimension d'énergie à la puissance  $1 - d/2$ .

(iii) La seule échelle d'énergie dans notre problème à part  $\hbar^2 V^{-2/d}/m$ , est l'énergie moyenne de l'intervalle  $\{\epsilon - \delta\epsilon/2; \epsilon + \delta\epsilon/2\}$  pour laquelle nous sommes en train de calculer la distance moyenne entre les niveaux d'énergie. Il suit que  $C \sim \epsilon^{1-d/2}$ , donc la distance moyenne entre les niveaux d'énergie est  $\delta\epsilon/\delta N_\epsilon \sim \hbar^d V^{-1} m^{-d/2} \epsilon^{1-d/2}$ .

L'inverse de cette quantité,  $\delta N_\epsilon/\delta\epsilon$  est le nombre de niveaux d'énergie dans l'intervalle  $\{\epsilon - \delta\epsilon/2; \epsilon + \delta\epsilon/2\}$ . En prenant la limite  $\delta\epsilon \rightarrow 0$  nous reconnaissons, que cela correspond à la définition de la dérivée  $dN/d\epsilon$ , où  $N(\epsilon)$  est le nombre de niveaux d'énergie inférieur à  $\epsilon$ .

**Définition :** Considérant une certaine valeur de l'énergie, la densité d'états  $D(\epsilon)$  quantifie le nombre de niveaux d'énergie par unité d'énergie autour de cette valeur de l'énergie. La densité d'états est donnée par la dérivée  $dN/d\epsilon$ , où  $N(\epsilon)$  est le nombre de niveaux d'énergie inférieur à  $\epsilon$ .

Ainsi nous arrivons à l'expression pour la densité d'états pour une particule dans une boîte en  $d$  dimensions

$$D(\epsilon) = AV\epsilon^\eta \quad A \sim \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \right\}^{d/2} \quad \eta = \frac{d}{2} - 1 \quad (9.4)$$

Pour concrétiser la chose nous allons calculer le nombre d'états pour les paramètres suivants :  $L=10$  cm,  $\epsilon = k_B \cdot 300$  K,  $m = 4.7 \cdot 10^{-26}$  kg (azote),  $d=3$ . Avec ces paramètres  $D(\epsilon) = 1.6 \cdot 10^{51} (J^{-1})$ . La distance moyenne entre les niveaux d'énergie est donc  $1/D(\epsilon) = 6.4 \cdot 10^{-52} (J)$ . Cela correspond à  $4.6 \cdot 10^{-29}$  Kelvin. Les fluctuations thermiques permettent une incertitude sur l'énergie d'environ  $\delta\epsilon = k_B T$ . Le nombre de niveaux d'énergie dans cette bande est donc  $\delta N = 2 \cdot 10^{23}$ , ce qui est clairement un nombre astronomique. Nous voyons, que, malgré le fait que les énergies sont quantifiées, on n'en remarquera pas facilement l'effet dans la vie quotidienne. Sur une échelle macroscopique les niveaux d'énergie sont tellement proches les uns des autres, qu'on ne remarque pas que les énergies sont quantifiées.

## 9.4 Bosons et Fermions

Toutes les particules élémentaires découvertes à ce jour sont soit des bosons, soit des fermions. Des particules composées de plusieurs particules élémentaires peuvent également être classées comme des fermions ou des bosons, comme suit : Si un objet est composé de plusieurs bosons, le résultat est un boson. Si un objet est composée de plusieurs fermions,

il existe deux possibilités : (i) Si le nombre de fermions est pair l'objet est un boson. (ii) L'objet est un fermion si le nombre de fermions est impair.

Voici quelques exemples de fermions :

- Electrons
- positons
- protons
- neutrons
- quarks
- Atomes de D,  $^3\text{He}$ ,  $^9\text{Be}$ .
- Molécules de HD et NO.

*En ce qui concerne le comportement de plusieurs fermions : Le nombre de fermions dans le même état  $\lambda$  est restreint à  $n_\lambda = 0$  ou  $n_\lambda = 1$ .*

Quelques exemples de bosons :

- Le photon, qui est le vecteur de l'interaction électromagnétique.
- Les huit gluons de l'interaction forte.
- Les bosons  $Z^0$ ,  $W^-$  et  $W^+$  de l'interaction faible.
- Le Higgs-boson.
- Atomes de H,  $^4\text{He}$  et  $^{16}\text{O}$
- Molécules de  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$
- Positronium.

*La façon dont un ensemble de plusieurs bosons se comporte est comme suite : Le nombre de bosons dans le même état  $\lambda$  est illimité :  $0 \leq n_\lambda < \infty$ .*

## Résultats importants du chapitre 9

- Inégalité de Heisenberg :  $\delta v \cdot \delta x \geq \hbar/m$ .
- En général l'énergie d'une particule ne peut adopter que des valeurs très spécifiques. C'est le phénomène de quantification des énergies.
- La densité d'états quantifie le nombre de niveaux d'énergie par unité d'énergie autour de cette valeur d'énergie.
- La densité d'états pour une particule dans une boîte en  $d$  dimensions est  $D(\epsilon) = AV\epsilon^\eta$ , avec  $A \sim \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \right\}^{d/2}$ , et  $\eta = \frac{d}{2} - 1$
- Les vraies particules dans la nature sont soit des bosons, soit des fermions.

# 10 La Thermodynamique dans le Contexte Microscopique

## 10.1 Énergie caractéristique du gaz parfait

Dans le chapitre 6 nous avons dû introduire une échelle de la température  $T_0$  qui dépend uniquement de la densité des atomes, mais qui est indépendante des fonctions d'état du gaz. La constante  $\rho$ , qui apparaît dans l'expression  $k_B T_0 = 2/3 \rho n^{2/3}$  a la dimension (en unités S.I.)  $\text{kg m}^4 \text{s}^{-2}$ . Question : Quelle est la valeur de  $\rho$ ? La théorie cinétique du gaz parfait ne peut pas nous aider ici : La masse d'une particule,  $m$ , et la densité de particules  $n = N/V$  sont les seuls paramètres de ce model, et aucune combinaison de ces deux paramètres n'a la dimension  $\text{kgm}^4 \text{s}^{-2}$ .

La réponse vient de la mécanique quantique, qui fournit, entre autres (cf. chapitre 9), le principe d'incertitude (alternativement indiqué comme la relation d'incertitude, ou bien l'inégalité d'Heisenberg) :

$$\boxed{\delta v \cdot \delta x \geq \hbar/m} \quad (10.1)$$

où  $\delta v$  et  $\delta x$  sont les incertitudes respectivement sur la vitesse et la position,  $m$  est la masse de la particule, et  $\hbar = 1.05457266 \cdot 10^{-34}$  (Js) est la constante de Planck.

Il est facile de vérifier que la quantité  $\hbar^2/m$  a la dimension  $\text{J}^2 \text{s}^2 / \text{kg} = \text{kgm}^4 \text{s}^{-2}$ , c'est à dire les mêmes dimensions que  $\rho$ . De plus, toute autre combinaison des mêmes facteurs aurait des dimensions qui ne correspondent pas à ceux de  $\rho$ . S'étant basés sur les arguments dimensionnels nous sommes donc parvenus à obtenir une expression pour  $\rho$ , c'est-à-dire  $\rho = \rho' \hbar^2 m^{-1}$ . Des arguments dimensionnels ne peuvent pas fournir des valeurs absolues, raison pour laquelle un facteur d'ordre unité ( $\rho'$ ) reste indéterminé. Nous verrons plus tard (chapitre 11.3) que le traitement rigoureux de la théorie microscopique fournit la valeur  $\rho' = \frac{6\pi}{(2e)^{5/3}}$ , donc l'expression exacte pour  $T_0$  est finalement :

$$\boxed{k_B T_0 = \frac{6\pi}{(2e)^{5/3}} \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{m}} \quad (10.2)$$

Dans le chapitre 11 nous reverrons en détails la signification de cette échelle d'énergie. Pour l'instant, nous nous contentons de remarquer que cette échelle représente la limite inférieure où la thermodynamique classique -comme elle a été présentée jusqu'à ici- peut être appliquée. Au-delà de cette limite, des effets quantiques dominent les propriétés physiques. Cette limite inférieure est pourtant très basse. Le tableau donne une impression pour quelques cas typiques.

Matériau	Densité	$m/m_p$	$T_0$ (Eq. 10.2)
Air (300 K, 1 atm)	$2.4 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$	28	0.35 mK
Air-liquide (4K, 1 atm)	$1.8 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$	28	6.2 mK
He (4 K, 1 atm)	$1.8 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$	4	43 mK
He-liquide (4 K)	$2.2 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$	4	1.1 K

## 10.2 Énergie d'une configuration, probabilité et température

Considérons un système -ou bien plusieurs sous-systèmes- en équilibre thermique avec l'environnement, qui peu(ven)t adopter certaines configurations caractérisées par leurs énergies. Nous allons numéroter tous les niveaux en ordre ascendant de leur énergie. Désormais nous utiliserons la définition suivante :

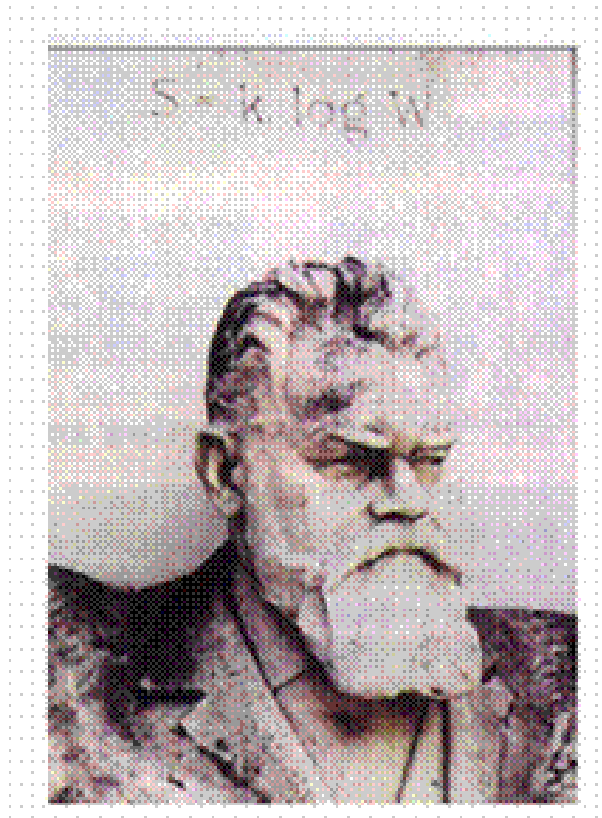


FIGURE 22 – L'agitation créée, en cette aube du XXe siècle, autour des paradoxes de la théorie cinétique des gaz fragilise la théorie atomiste que défend Boltzmann. Face à lui, se retrouvent les tenants de l'empirisme, qui nient l'existence réelle de l'atome, et ceux du phénoménologisme, férus de l'énergétique. Il semble que les échanges, parfois vifs, qui eurent lieu sur ces sujets aient particulièrement affecté le physicien autrichien vers la fin de sa vie. Des crises de dépression le conduiront à une première tentative de suicide à Leipzig, puis à une seconde à Vienne qui lui sera fatale. Boltzmann meurt ainsi en 1906, avant même d'avoir vu ses idées s'imposer.

**Définition :**  $E_\lambda$  est le niveau d'énergie de la  $\lambda$ -ième configuration (ou 'état') où  $\lambda = 0, 1, 2, 3$ , etc.

L'énergie de base d'un système est donc  $E_0$ . C'est important de noter, qu'un 'système' correspond normalement à un nombre de particules de l'ordre  $10^{24}$ . A cause des interactions thermiques avec l'environnement, le système fluctue constamment. Il faut s'imaginer qu'au niveau microscopique les systèmes ne cessent d'évoluer d'une configuration à l'autre. Bien qu'en fin de compte tous les mouvements sont déterministes, cette évolution apparaît aléatoire par suite de la complexité des mouvements d'un grand nombre de particules en interaction.

Du point de vue macroscopique, le système se trouve pourtant dans un état stable, pourvu qu'il soit en équilibre. C'est-à-dire qu'au niveau macroscopique les fluctuations sont négligeables. Bien qu'avec un peu d'effort on puisse observer des fluctuations expérimentalement, nous n'en discuterons pas ici. Dans une expérience qui mesure une quantité macroscopique comme le volume, la pression, l'énergie interne, l'entropie, etcetera, on observe la moyenne de cette quantité, sommant toutes les configurations,  $\lambda$ , pondérées par leurs probabilités,  $w_\lambda$ . Un exemple très important est l'énergie interne. Nous avons défini  $E_\lambda$  comme le niveau d'énergie de la configuration  $\lambda$ . La valeur moyenne de tous les niveaux d'énergie, pondérées par la probabilité de trouver le système dans la configuration correspondante est l'énergie interne,

$$E = \langle E_\lambda \rangle = \sum_{\lambda=0}^{M-1} w_\lambda E_\lambda \quad (10.3)$$

Question : Supposons qu'un (sous-) système se trouve en équilibre thermique avec l'environnement, et que la température soit  $T$ . Quelle est la probabilité que la configuration du système soit  $\lambda$  ?

Pour la limite  $T \rightarrow 0$ , la réponse est clairement :

$$T = 0 : \begin{cases} w_0 = 1 (\lambda = 0) \\ w_\lambda = 0 (\lambda \geq 1) \end{cases} \quad (10.4)$$

Pour répondre à cette question pour le cas où  $T > 0$  il faut que nous regardions un système se composant de plusieurs sous-systèmes, comme on obtient, par exemple, si on subdivise un grand récipient en plusieurs compartiments séparés par des parois. Nous allons indiquer l'énergie interne, le volume, la pression, du sous-système numéro ( $j$ ) ainsi :  $E^{(j)}, V^{(j)}, p^{(j)}$ . Les niveaux d'énergie quantifiés du sous-système sont  $E_\lambda^{(j)}$ , et la probabilité pour avoir ce niveau d'énergie  $w_\lambda^{(j)}$ . Ensuite, si nous considérons plusieurs sous-systèmes, nous définirons :

**Définition :**  $w(\lambda; \mu; \dots)$  est la probabilité d'avoir le sous-système (1) dans l'état  $\lambda$ , le sous-système (2) dans l'état  $\mu$ , etc..

**Théorème des probabilités des événements indépendants :** Si deux événements sont indépendants, en d'autres mots, si la probabilité d'en obtenir un n'influence pas la probabilité d'en obtenir un autre, la probabilité d'obtenir un et l'autre est égal au produit des probabilités d'obtenir chacun séparément.

Ce théorème se laisse facilement reformuler pour des événements dans  $M$  sous-systèmes : La probabilité d'obtenir  $\lambda_1$  pour le sous-système (1), et  $\lambda_2$  pour le sous-système (2), ...,

et  $\lambda_M$  pour sous-système (M) est le produit des probabilités séparées, pourvu que les événements dans les sous-systèmes soient indépendants. Pour satisfaire la dernière condition d'indépendance des événements il suffit que les sous-systèmes soient isolés les uns des autres. Donc :

$$w(\lambda_1; \lambda_2; \dots; \lambda_M) = w_{\lambda_1}^{(1)} \cdot w_{\lambda_2}^{(2)} \cdot \dots \cdot w_{\lambda_M}^{(M)} \quad (10.5)$$

Nous allons maintenant prendre le logarithme des deux côtés de cette expression, et nous allons utiliser la propriété des logarithmes, que  $\ln(a \cdot b) = \ln(a) + \ln(b)$ . Le logarithme du produit des probabilités au côté droit correspond donc à la somme des logarithmes des probabilités. Le théorème des probabilités des événements indépendants s'écrit :

$$\ln w(\lambda_1; \lambda_2; \dots; \lambda_M) = \ln w_{\lambda_1}^{(1)} + \ln w_{\lambda_2}^{(2)} + \dots + \ln w_{\lambda_M}^{(M)}$$

ou bien,

$$\ln w(\lambda_1; \lambda_2; \dots; \lambda_M) = \sum_j \ln w_{\lambda_j}^{(j)} \quad (10.6)$$

Nous arrivons ainsi à la conclusion, que le logarithme des probabilités est une fonction additive. Ceci suggère une relation très simple entre le niveau d'énergie  $E_{\lambda}^{(j)}$  d'une configuration  $\lambda^{(j)}$  du sous-système ( $j$ ) et sa probabilité  $w_{\lambda}^{(j)}$  : Considérons plusieurs sous-systèmes isolés, chacun ayant une énergie  $E_{\lambda}^{(j)}$  bien défini. Nous savons donc avec certitude, qu'en toute généralité, et indépendamment des détails de ces configurations, l'énergie totale est

$$E(\lambda_1; \lambda_2; \dots; \lambda_M) = \sum_j E_{\lambda_j}^{(j)} \quad (10.7)$$

Les seules autres grandeurs pour lesquelles cette relation est valable sont la quantité de mouvement  $P_{\lambda}^{(j)}$  et le moment angulaire  $M_{\lambda}^{(j)}$ . Souvent, et certainement dans le contexte de ce chapitre, on considère des systèmes au repos, c'est-à-dire,  $P_{\lambda}^{(j)} = 0$  et  $M_{\lambda}^{(j)} = 0$ . La seule manière de satisfaire la relation 10.6 est donc, d'avoir une relation linéaire entre l'énergie d'une configuration d'un sous-système et le logarithme de la probabilité :

$$-\ln w_{\lambda}^{(j)} = \ln Z^{(j)} + \beta E_{\lambda}^{(j)} \quad (10.8)$$

Le paramètre  $\ln Z^{(j)}$  est une constante de normalisation, qui est définie telle que pour chaque sous-système la somme des probabilités vaille 100%. C'est-à-dire :

$$1 = \sum_{\lambda} w_{\lambda}^{(j)} = \sum_{\lambda} e^{-\ln Z^{(j)} - \beta E_{\lambda}^{(j)}} \quad (10.9)$$

Nous voyons donc, que

$$\boxed{w_{\lambda}^{(j)} = \frac{e^{-\beta E_{\lambda}^{(j)}}}{Z^{(j)}}} \quad (10.10)$$

et

$$\boxed{Z^{(j)} = \sum_{\lambda} e^{-\beta E_{\lambda}^{(j)}}} \quad (10.11)$$

La distribution (Eq. 10.10) est appelée 'distribution de Gibbs' (elle a été découverte par Gibbs en 1901 pour la statistique classique). Pour la suite nous considérerons un seul système, et désormais nous laisserons tomber les indices. Le paramètre  $\beta$  caractérise l'équilibre thermique. Bien que  $\beta$  soit différent pour chaque température,  $\beta$  doit être égal dans tous les sous-systèmes pourvu qu'ils se trouvent en équilibre thermique. Sinon, il

n'existerait pas une relation linéaire entre  $\ln w_\lambda$  et  $E_\lambda$  ! Nous allons voir qu'en raison de ce choix  $\beta$  est en fait associé à l'inverse de la température, et que donc  $\beta > 0$ .

La 'constante' de normalisation  $Z$  est différente pour tout sous-système, et de plus, elle varie en fonction du paramètre  $\beta$ , qui à son tour est une fonction de la température. Chaque niveau d'énergie contribue à la somme de l'expression 10.10, et la mesure dans laquelle un niveau donné participe à cette somme est exprimée par le facteur  $\exp(-\beta E_\lambda)$ . On appelle  $Z(T)$  la "fonction de partition". C'est une fonction de la température et d'autres paramètres tels que le volume. La plupart des variables thermodynamiques du système, telles que l'énergie totale, l'entropie, l'énergie libre ou la pression peuvent être exprimées à l'aide de cette fonction et de ses dérivées. Il existe plusieurs types de fonctions de partition, chacune correspondant à des conditions différentes imposées au système (isochore, isobare, isarithme, isodyne, etcetera). La fonction de partition  $Z(T)$  introduite ci-dessus s'applique aux conditions isothermes, isochores et isarithmes. Souvent les calculs sont plus faciles si on considère, au lieu de la condition isarithme, la condition isodyne pour laquelle le potentiel chimique est fixe. Nous y retournerons dans la prochaine section. D'autres types de fonction de partition peuvent être utilisés au besoin.

Une question perçante est à quoi correspond exactement le paramètre  $\beta$ . Considérant que  $\beta$  est censé caractériser l'équilibre thermique, c'est nécessairement une fonction unique de la température. Observons d'abord, que à la limite  $\beta \rightarrow \infty$  les probabilités sont

$$\beta \rightarrow \infty \begin{cases} w_0 = 1(\lambda = 0) \\ w_\lambda = 0(\lambda \geq 1) \end{cases} \quad (10.12)$$

Ces valeurs des probabilités correspondent à la limite  $T \rightarrow 0$ . Si maintenant nous diminuons la valeur de  $\beta$ , les probabilités sont une fonction décroissante de l'énergie  $E_\lambda$ , dont  $1/\beta$  est l'énergie caractéristique de la décroissance exponentielle. Finalement, dans la limite  $\beta \rightarrow 0$  toutes les probabilités sont identiques, et égale à  $1/M$  où  $M$  est le nombre total de niveaux d'énergie disponibles du système. Or, normalement  $M$  est infini, ce qui cause peut-être au lecteur quelques soucis conceptuels. Ces soucis doivent s'évaporer rapidement en réalisant qu'on en doit conclure que la limite  $\beta \rightarrow 0$  est inatteignable. Et alors, pourquoi pas. En effet, en comparant les expressions 10.4 et 10.12, on pourrait prudemment postuler, que  $\beta = 1/(k_B T)$ . Premièrement le comportement de  $E$  dans les limites  $T \rightarrow 0$  et  $T \rightarrow \infty$  est correctement capturé par cette association. Le deuxième argument est que  $\beta$  doit avoir des dimensions inverses à celles d'énergie, ce qui est satisfait par cette relation. Il reste pourtant à vérifier plusieurs choses afin que nous puissions conclure que l'association  $\beta = 1/(k_B T)$  est correcte. *L'association  $\beta = 1/(k_B T)$  doit mener à une expression pour l'entropie, qui satisfait les quatre postulats de base de la thermodynamique* (cf. chapitre 6.3). Cette vérification est le travail que nous allons prendre en main dans la suite de ce chapitre.

A l'aide de l'expression 10.3 il est facile de démontrer que,

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\lambda=1}^M w_\lambda E_\lambda = \frac{1}{Z} \sum_{\lambda=1}^M E_\lambda e^{-\beta E_\lambda} = \frac{1}{Z} \sum_{\lambda=1}^M \frac{-d}{d\beta} e^{-\beta E_\lambda} = \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{d}{d\beta} \sum_{\lambda=1}^M e^{-\beta E_\lambda} = -\frac{1}{Z} \frac{d}{d\beta} Z = -\frac{d \ln Z}{d\beta} \end{aligned} \quad (10.13)$$

Afin d'exprimer en fonction de la température les fonctions thermodynamiques auxquelles nous nous intéressons, nous allons substituer  $k_B T$  pour  $\beta^{-1}$ . A l'aide de la règle de la chaîne  $dy/d\beta = dy/dT \cdot dT/d\beta$ , et ensuite  $dT/d\beta = 1/(d\beta/dT) = -k_B T^2$ . Nous obtenons

$$E = k_B T^2 \frac{d \ln Z}{dT} \quad (10.14)$$

Nous voulons dériver la relation qui exprime l'entropie en fonction des probabilités  $w_\lambda$ . Puisque nous avons déjà trouvé une expression pour l'énergie interne, la méthode la plus facile est d'utiliser la relation 6.7 du chapitre 6.4

$$S = \int_0^T \frac{1}{T'} \frac{dE}{dT'} dT'$$

Ici, et dans toutes les expressions de cette section, le volume et le nombre de particules sont fixes. Pour cette raison nous n'allons pas répéter sans fin la condition  $|_{N,V}$  dans toutes les expressions. Dans l'optique où il n'y a maintenant qu'une seule variable (la température), les dérivées partielles par rapport à la température sont effectivement des dérivées totales. (Cette simplification n'est pourtant justifiée qu'exclusivement dans le contexte de cette section !) Nous intégrons l'expression 6.7 par parties

$$S = \left[ \frac{1}{T'} E(T') \right]_0^T - \int_0^T \frac{d(1/T')}{dT'} E(T') dT' = \left[ \frac{1}{T'} E(T') \right]_0^T + \int_0^T \frac{E(T')}{T'^2} dT' \quad (10.15)$$

Le deuxième terme est facilement calculé à l'aide de l'expression 10.14, avec le résultat

$$\begin{aligned} S &= \left[ \frac{1}{T'} E(T') \right]_0^T + \int_0^T \frac{d(k_B \ln Z)}{dT'} dT' = \\ &= \left[ \frac{1}{T'} E(T') + k_B \ln Z(T') \right]_0^T = T^{-1} E(T) + k_B \ln Z(T) \end{aligned} \quad (10.16)$$

A l'aide des équations 10.3 et 10.11

$$S = \frac{1}{T} \sum_\lambda w_\lambda E_\lambda + k_B \ln Z \sum_\lambda w_\lambda = -k_B \sum_\lambda w_\lambda \left\{ \frac{-E_\lambda}{k_B T} - \ln Z \right\}$$

L'équation 10.10 montre, que l'expression dans les accolades est bien  $\ln w_\lambda$ , donc nous obtenons ainsi une très célèbre expression qui relie l'entropie aux probabilités

$$\boxed{S = -k_B \sum_\lambda w_\lambda \ln w_\lambda} \quad (10.17)$$

Cette expression nous montre, que l'entropie correspond à la valeur moyenne de  $-k_B \ln(w_\lambda)$  pondérée par la probabilité d'occurrence de la configuration  $\lambda$ . La quantité  $S_\lambda = -k_B \ln(w_\lambda)$  est donc l'entropie associée à l'état  $\lambda$ .  $S_\lambda$  est toujours positive, et sa valeur augmente dans la mesure où la probabilité  $w_\lambda$  diminue. Cette formule a été inscrite sur la tombe à Vienne de Ludwig Boltzmann (1844-1906), le fondateur de la physique statistique.

Exemple : Système avec 4 niveaux d'énergie

$\lambda$	$E_\lambda$	$w_\lambda$	
0	0	$Z^{-1}$	$\left. \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} (i) \quad Z = (1 + e^{-\beta E_1})^2 \\ (ii) \quad E = \frac{2E_1}{e^{\beta E_1} + 1} \\ (iii) \quad S = 2k_B \ln(1 + e^{-\beta E_1}) + \frac{2E_1/T}{e^{\beta E_1} + 1} \end{array} \right.$
1	$E_1$	$Z^{-1} e^{-\beta E_1}$	
2	$E_1$	$Z^{-1} e^{-\beta E_1}$	
3	$2E_1$	$Z^{-1} e^{-2\beta E_1}$	

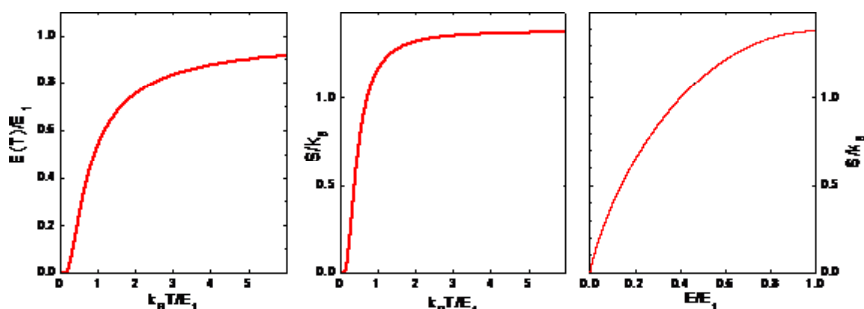


FIGURE 23 – L'énergie interne  $E(T)$  et l'entropie  $S(T)$  en fonction de la température pour un système à quatre niveaux d'énergie (cf. tableau). A droite la fonction  $S(E)$ .

### 10.3 Entropie : Mesure de la quantité de désordre

**L'interprétation de l'entropie va comme suite :**  $S$  représente la mesure dans laquelle l'état du système est brouillé.

Pour voir comment cela marche, regardons à nouveau la relation entre l'entropie et les probabilités,

$$S = -k_B \sum_{\lambda=0}^{M-1} w_\lambda \ln(w_\lambda)$$

Nous posons maintenant la question : quelle est la valeur maximale que l'entropie  $S$  puisse obtenir ? Pour répondre à cette question nous devons trouver pour chaque état  $E_\lambda$  la valeur de la probabilité  $w_\lambda$ , qui maximise la valeur de  $S$ . La seule condition est la condition de normalisation des probabilités, c'est à dire que  $\sum w_\lambda = 1$ . Il existe plusieurs dispositifs mathématiques pour tenir compte de cette condition. Ici nous réarrangons les probabilités de sorte, que  $w_0$  devient une fonction de toutes les autres probabilités :

$$w_0 = 1 - \sum_{\lambda=1}^{M-1} w_\lambda$$

Par conséquent les dérivées de  $w_0$  par rapport aux autres  $w_\lambda$  sont

$$\frac{\partial w_0}{\partial w_\lambda} = -1 \quad (1 \leq \lambda \leq M-1)$$

La règle de la chaîne nous permet de calculer les dérivées de  $S$  par rapport à  $w_\lambda$ . Tout d'abord

$$-\frac{S}{k_B} = \sum_{\lambda'=0}^{M-1} w'_\lambda \ln(w'_\lambda) = w_0 \ln(w_0) + \sum_{\lambda'=1}^{M-1} w'_\lambda \ln(w'_\lambda)$$

et puis

$$-\frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial w_\lambda} = \frac{\partial w_0}{\partial w_\lambda} \cdot \frac{\partial \{w_0 \ln w_0\}}{\partial w_0} + \frac{\partial \{w_\lambda \ln w_\lambda\}}{\partial w_\lambda} = -\{1 + \ln w_0\} + 1 + \ln w_\lambda$$

Il suit qu'au maximum de  $S$  :

$$\frac{\partial S}{\partial w_\lambda} = 0 \Rightarrow -\ln w_0 + \ln w_\lambda = 0 \Rightarrow w_\lambda = w_0$$

En vue de la contrainte

$$\sum_{\lambda=0}^{M-1} w_\lambda = 1$$

nous concluons que, pour chaque  $\lambda$  :  $w_\lambda = 1/M$ . La valeur maximale de l'entropie est donc :

$$S_{\max}/k_B = -\sum_{\lambda=0}^{M-1} w_\lambda \ln w_\lambda = -\sum_{\lambda=0}^{M-1} w_0 \ln w_0 = -M \frac{\ln(1/M)}{M} = \ln M$$

Ainsi nous voyons que  $S_{\max} = k_B \ln M$  correspond à la limite où l'état du système est maximalelement brouillé. Cette situation se produit quand la température tend vers l'infini.

Le cas contraire correspond à la situation où le système se trouve dans un état pur. Dans ce dernier cas il n'existe qu'un seul état  $\lambda' = \lambda$  dont la probabilité  $w_\lambda = 1$ , tandis toutes les autres probabilités sont nulles :  $w_\lambda = 0$  ( $\lambda' \neq \lambda$ ). Cette situation se produit au zéro absolu de la température. Dans cette limite le système en équilibre se trouve forcément dans l'état de base, c'est-à-dire l'état dont l'énergie est la plus basse. L'entropie dans ce cas est  $S = 0$  : Le système se trouve dans un état pur.

## 10.4 Revisite des postulats de base de la thermodynamique

Dans ce chapitre nous allons vérifier, que les postulats du chapitre 6.3 sont satisfaits par les relations entre  $S$ ,  $E$  et  $T$  et les probabilités  $w_\lambda$  du chapitre précédent.

**Enoncé du Postulat I :** Il existe des états particuliers (des états d'équilibre) des systèmes simples qui sont caractérisés complètement par leur énergie interne  $E$ , le volume  $V$ , et les nombres molaires  $N_1, N_2, N_3$ , etc des composants chimiques.

**Preuve :** Pour une température donnée les fonctions d'état, telles que l'énergie interne  $E$ , le volume  $V$ , nombres molaires, etcetera, ont une valeur unique, qui correspond à la moyenne de cette quantité, pondérée par les probabilités  $w_\lambda$ . Les probabilités que le système se trouve dans l'état  $\lambda$  sont données d'une façon unique par la température  $T$  et l'énergie  $E_\lambda$  de chaque état. En conséquence les états d'équilibre sont caractérisés complètement par la valeur des fonctions d'état.

**Enoncé du Postulat II :** Pour chaque système composé à l'équilibre il existe une fonction (l'entropie  $S$ ) des paramètres extensifs définie pour tous les états d'équilibre et ayant la propriété suivante : Les valeurs prises par les paramètres extensifs dans l'absence d'une contrainte interne sont celles qui maximisent l'entropie parmi les variétés des états.

Dans le chapitre 6.6 nous avons montré que, si la fonction  $S(E)$  est convexe, le système est instable. Dans le cas contraire, où  $S(E)$  est concave, le système est stable. Investigons donc si  $S(E)$  est concave ou convexe. Rappelons nous que  $dS/dE = T^{-1}$ . Par conséquent  $d^2S/dE^2 = d(T^{-1})/dE = k_B d\beta/dE$ . Il suffit donc de vérifier le signe de  $d\beta/dE$ , ou également de  $dE/d\beta$  :

$dE/d\beta < 0$  implique que  $S(E)$  soit concave

$dE/d\beta > 0$  implique que  $S(E)$  soit convexe

**Proposition :  $S(E)$  est concave.**

**Preuve :** Rappelons nous, que (Eq. 10.10)

$$\begin{aligned}
E &= -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = \sum_{\lambda} w_{\lambda} E_{\lambda} \\
\Rightarrow \frac{dE}{d\beta} &= -\frac{d}{d\beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \right) = \frac{1}{Z^2} \frac{dZ}{d\beta} \frac{dZ}{d\beta} - \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\beta^2} = \\
&= \left( \sum_{\lambda} w_{\lambda} E_{\lambda} \right)^2 - \sum_{\lambda} w_{\lambda} E_{\lambda}^2 = E^2 - \sum_{\lambda} w_{\lambda} E_{\lambda}^2 = \\
&= \sum_{\lambda} w_{\lambda} (E^2 - E_{\lambda}^2) = \sum_{\lambda} w_{\lambda} (2E^2 - 2EE_{\lambda} - \{E - E_{\lambda}\}^2) = \\
&= 2E^2 - 2E \sum_{\lambda} w_{\lambda} E_{\lambda} - \sum_{\lambda} w_{\lambda} \{E - E_{\lambda}\}^2 = 2E^2 - 2E^2 - \sum_{\lambda} w_{\lambda} \{E - E_{\lambda}\}^2 = \\
&= -\sum_{\lambda} w_{\lambda} \{E - E_{\lambda}\}^2 \leq 0
\end{aligned}$$

La fonction  $S(E)$  est donc concave, ce qui veut dire que la distribution de Gibbs (Eq. 10.10) décrit des états  $S(E)$  dont l'entropie est maximale, et qui sont stable du point de vue du deuxième postulat.

**Enoncé du Postulat III :** Pour chaque système composé de  $M$  sous-systèmes,  $S$  est additive, ou extensive :  $S = \sum_{j=1}^M S_j$ . L'entropie est continue et différentiable, et c'est une fonction monotonement croissante de l'énergie. Pour le sous-système 1, 2 et les deux systèmes combinés :

$$\begin{aligned}
S^{(1)} &= -k_B \sum_{\lambda} w_{\lambda}^{(1)} \ln w_{\lambda}^{(1)} \\
S^{(2)} &= -k_B \sum_{\lambda'} w_{\lambda'}^{(2)} \ln w_{\lambda'}^{(2)} \\
S^{(tot)} &= -k_B \sum_{\lambda, \lambda'} w_{\lambda, \lambda'}^{(tot)} \ln w_{\lambda, \lambda'}^{(tot)} \quad \text{où} \quad w_{\lambda, \lambda'}^{(tot)} = w_{\lambda}^{(1)} \cdot w_{\lambda'}^{(2)}
\end{aligned}$$

**Preuve :** Il suffit de montrer que  $S^{(tot)} = S^{(1)} + S^{(2)}$

$$\begin{aligned}
S^{(1)} &= S^{(1)} \cdot 1 = S^{(1)} \cdot \sum_{\lambda'} w_{\lambda'}^{(2)} = -k_B \sum_{\lambda'} \sum_{\lambda} w_{\lambda}^{(1)} w_{\lambda'}^{(2)} \ln w_{\lambda}^{(1)} \\
S^{(2)} &= S^{(2)} \cdot 1 = S^{(2)} \cdot \sum_{\lambda} w_{\lambda}^{(1)} = -k_B \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} w_{\lambda'}^{(2)} w_{\lambda}^{(1)} \ln w_{\lambda}^{(2)} \\
&\Downarrow \\
S^{(1)} + S^{(2)} &= -k_B \sum_{\lambda'} \sum_{\lambda} w_{\lambda}^{(1)} w_{\lambda'}^{(2)} \left( \ln w_{\lambda}^{(1)} + \ln w_{\lambda}^{(2)} \right) = \\
&= -k_B \sum_{\lambda'} \sum_{\lambda} w_{\lambda}^{(1)} w_{\lambda'}^{(2)} \ln \left( w_{\lambda}^{(1)} w_{\lambda}^{(2)} \right) = \\
&= -k_B \sum_{\lambda'} \sum_{\lambda} w_{\lambda, \lambda'}^{(tot)} \ln \left( w_{\lambda, \lambda'}^{(tot)} \right) \\
&\Rightarrow S^{(1)} + S^{(2)} = S^{(tot)}
\end{aligned}$$

*q.e.d.*

L'entropie a été calculée à partir de l'équation 6.7 :  $S = \int_0^T \frac{1}{T'} \frac{dE}{dT'} dT'$ . Par conséquent  $\frac{dS}{dT} = \frac{1}{T} \frac{dE}{dT} \Rightarrow \frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}$ . Indépendamment des détails la dérivée est positive à cause du fait que la température est positive.

**Enoncé du Postulat IV :** L'entropie d'un quelconque système tend vers zéro dans l'état pour lequel  $\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, N} = 0$ .

**Preuve :** Dans la limite  $T \rightarrow 0$  on atteint ultimement une température où  $\beta(E_{\lambda} - E_0)$  divergera pour tous  $\lambda \geq 1$ . Par conséquent la fonction de partition  $Z(T)$  (Eq. 10.11) sera dominée par un seul terme, celui de l'état de base. Avec Eq. 10.10 :  $Z = e^{-\beta E_0} (1 + \varepsilon)$ , où  $\varepsilon = \sum_{\lambda' \geq 1} e^{-\beta(E_{\lambda'} - E_0)} \rightarrow 0$ . Les probabilités (Eq. 10.10) sont donc  $w_{\lambda} = (1 + \varepsilon)^{-1} e^{-\beta(E_{\lambda} - E_0)}$ .

Cela implique que  $w_{\lambda} \rightarrow 1$  pour  $\lambda = 0$ , et  $w_{\lambda} \rightarrow 0$  pour  $\lambda \geq 1$ . Par conséquent le premier terme dans la somme  $S = -k_B \sum_{\lambda} w_{\lambda} \ln w_{\lambda}$  est nul, car  $1 \cdot \ln(1) = 0$ . Tous les autres termes sont également nuls, car  $\lim_{w \rightarrow 0} w \ln w = 0$ . Ainsi nous avons démontré que  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ .

## 10.5 Entropie et probabilités à potentiel chimique fixé

Dans la section 10.2 nous avons introduit la distribution de Gibbs et la fonction de partition  $Z$  pour un système en équilibre thermique. En utilisant l'expression 10.8 pour l'entropie nous avons supposé des conditions isochore et isarithme. Cette supposition était déjà implicitement présente dans l'équation 10.8, suite à l'argument qu'une relation linéaire existe entre le logarithme de la probabilité et l'énergie d'une configuration d'un sous-système,  $E_{\lambda}$ . Bien que  $E_{\lambda}$  corresponde au niveau d'énergie pour un système fermé, pour un système en équilibre chimique les configurations  $\lambda$  incluent les fluctuations du nombre de particules. Puisqu'une fluctuation du nombre de particules  $N_{\lambda} \rightarrow N_{\lambda'}$  dans le système est compensée par une fluctuation  $N(\text{externe}) \rightarrow N(\text{externe}) + N_{\lambda} - N_{\lambda'}$  à l'extérieur (dont le potentiel chimique  $\mu$  est en équilibre avec le système) une fluctuation de la configuration type  $\lambda \rightarrow \lambda'$  est accompagnée par une fluctuation de l'énergie totale (système plus extérieur)  $E_{\lambda} \rightarrow E_{\lambda'} + \mu(N_{\lambda} - N_{\lambda'})$ . Etant donné qu'en fin de compte seuls

les changements des énergies importent, et non leurs valeurs absolues, on a le droit de soustraire  $\mu N_\lambda$  des deux côtés de cette expression, et d'identifier  $E_\lambda - \mu N_\lambda$  avec l'énergie qui a une relation linéaire avec le logarithme de la probabilité,  $\ln w_\lambda$ . Ainsi nous arrivons à la conclusion, que, pour un système isochore qui se trouve en équilibre thermique et chimique avec un réservoir externe, la relation entre énergie et probabilité est

$$w_\lambda = \frac{1}{Q} e^{-\beta(E_\lambda - \mu N_\lambda)} \quad (10.18)$$

Ici le symbole  $Q$  est réservé pour la constante de normalisation (comparez avec Eq. 10.14).<sup>9</sup> Le fait que la somme de toutes les probabilités vaille 100% s'exprime comme

$$Q = \sum_\lambda e^{-\beta(E_\lambda - \mu N_\lambda)} \quad (10.19)$$

Avec la méthode qui a donné Eq. 10.14 nous obtenons

$$E - \mu N = \bar{E} - \mu \bar{N} = \sum_\lambda w_\lambda (E_\lambda - \mu N_\lambda) = k_B T^2 \frac{d \ln Q}{dT} \quad (10.20)$$

Dans l'expression Eq. 10.14 nous avons obtenu la relation entre  $E$  et  $Z$ ,  $E = k_B T^2 d \ln Z / dT$ . Ensemble :

$$\frac{d}{dT} [\ln Q - \ln Z] = -\frac{\mu N}{k_B T^2}$$

L'entropie est obtenue d'une façon similaire à ce que nous avons vu dans la section 10.1. Or, l'équation 6.7 est uniquement correcte pour un système à volume constant et dont le nombre de particules reste fixe. A présent il nous faut prendre en compte qu'un changement de température du système sera en principe accompagné par un flux de particules entre l'extérieur et l'intérieur du système, ce qui rajoute au changement de l'énergie interne un changement de l'énergie de l'extérieur. Plus exactement, l'énergie totale qui change est  $U' = E - \mu N$  (voir table 7.1), au lieu de l'énergie interne. La différentielle du potentiel thermodynamique  $U'$  est  $dU' = -N d\mu - p dV + T dS$  (voir table 7.1). Nous considérons ici des conditions isochores et isodynnes ; conséquemment  $dV = 0$  et  $d\mu = 0$ , et donc  $dS = T^{-1} dU'$ . En intégrant les deux côtés nous obtenons pour l'entropie

$$S = \int_0^T \frac{1}{T'} \left. \frac{\partial U'}{\partial T'} \right|_{\mu, V} dT'$$

Les différentes démarches mathématiques sont complètement identiques à celles prises dans les équations 10.15 à 10.17, sauf qu'ici il faut remplacer  $E$  avec  $U'$ , et  $E_\lambda$  avec  $E_\lambda - \mu N_\lambda$ . Ainsi on peut vérifier que, aussi pour le cas où  $\mu$  est fixe tandis que  $N$  dépend de la température, la relation entre l'entropie et les probabilités reste

$$S = -k_B \sum_\lambda w_\lambda \ln w_\lambda$$

---

9. Nous suivons ici la convention dans les textes sur la physique statistique, où le symbole  $Q$  est réservé pour la 'grande' fonction de partition (C'est la fonction de partition quand  $\mu$  est fixe en lieu de  $N$ . Le mot 'grande' vient du "grand ensemble canonique" dans la physique statistique. Nous n'en faisons pas plus des digressions ici.). Or, le symbole  $Q$  est également universellement utilisé pour la chaleur. Faites attention de ne pas confondre ces deux utilisations du même symbole !

## Résultats importants du chapitre 10

- Distribution de Gibbs :  $w_\lambda = e^{-E_\lambda/k_B T} / Z$
- Fonction de partition :  $Z = \sum_\lambda e^{-E_\lambda/k_B T}$
- Moyenne statistique d'une paramètre  $O_\lambda = O(E_\lambda)$  :  $\langle O \rangle = \sum_\lambda w_\lambda O_\lambda$
- Définition statistique de l'entropie :  $S = -k_B \sum_\lambda w_\lambda \ln w_\lambda$
- L'entropie représente la mesure dans laquelle l'état du système est brouillé.
- Les quatres postulats de base sont une conséquence directe de la définition statistique de l'entropie.

## 11 Basses Températures

Dans ce chapitre nous discutons des propriétés à basse température. Ce chapitre est une belle démonstration de la puissance de la thermodynamique. Dans le chapitre ?? sur la théorie cinétique une longue discussion et plusieurs suppositions étaient nécessaires pour dériver la loi du gaz parfaits (Eq. 4.8) et le théorème d'équipartition (Eq. 4.15). De plus, afin d'obtenir l'équation d'état  $E(N, V, S)$  (Eq. 6.27) il était nécessaire d'introduire une constante  $\rho$  qui restait indéterminée par la théorie.

Il est pourtant possible de dériver la valeur exacte de  $\rho$ , mais pour cela il est nécessaire de partir d'une description microscopique. Regardons plus en détail cette constante pour le gaz mono-atomique en 3 dimensions, où  $\gamma = 5/3$ . Vu que les deux côtés de Eq.6.27 doivent avoir des dimensions identiques, il est nécessaire que  $\rho$  aie des dimensions : énergie · superficie, c'est à dire  $\text{Jm}^2 = \text{kg} \cdot \text{mètre}^2 \cdot \text{seconde}^{-2} \cdot \text{mètre}^2 = \text{kg} \cdot \text{mètre}^4 \cdot \text{seconde}^{-2}$ . Sur le plan microscopique la théorie cinétique est basée sur l'hamiltonien de  $N$  particules libres avec masse  $m$

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2m} |\vec{p}_j|^2 \quad (11.1)$$

avec des conditions de bord qui limitent le parcours de ces particules au volume  $V$  du récipient. Au total ce modèle se sert de trois paramètres :  $m$ ,  $N$  et  $V$ , et toutes les grandeurs du chapitre ?? sont exprimées en ces trois paramètres! Or, le paramètre  $\rho$  a les dimensions ' $\text{kg} \cdot \text{mètre}^4 \cdot \text{seconde}^{-2}$ ', ce qui est incompatible avec une combinaison de la forme  $(V/N)^a \cdot m^b$ , car  $V/N$  a des dimensions de 'mètre cube', et  $m$  a des dimensions de 'kilogramme'. Apparemment le modèle que nous avons utilisé jusqu'à maintenant était incomplet. Notamment il manque un paramètre qui permet de définir  $\rho$ . Ce paramètre devrait avoir des dimensions ' $\text{kg}^a \cdot \text{mètre}^b \cdot \text{seconde}^c$ '!

La solution est fournie par la mécanique quantique (c.f. chapitre9) dans laquelle un paramètre universel apparaît : la constante de Planck,  $\hbar = 1.05457266 \cdot 10^{-34}$  ( $\text{kg} \cdot \text{mètre}^2 \cdot \text{seconde}^{-1}$ ). A l'aide de  $\hbar$  nous pouvons enfin construire  $\hbar^2 m^{-1} (N/V)^{2/3}$  dont les dimensions sont celles de  $\rho$ . Cela suggère que  $\rho \propto \hbar^2 m^{-1}$ . En effet, ce résultat découle du traitement rigoureux de ce problème. Nous allons le regarder plus en détail ci-dessous.

Dans les suivantes sous-sections nous allons considérer trois types des gaz, qui diffèrent par la façon dont le nombre de particules est distribué en fonction de leur énergie : Le premier cas est le modèle de Maxwell et Boltzmann, qui débouche sur les expressions que nous avons déjà trouvé pour le gaz parfait. Les deux autres exemples concernent des bosons et des fermions, dont le comportement à basse température est fondamentalement différent. Pour les trois cas nous allons utiliser la méthode suivante pour obtenir les potentiels thermodynamiques et les équations d'état :

1. Tout d'abord nous établissons l'équation d'état  $\mu(N, V, T)$  à partir d'une description microscopique. C'est-à-dire que nous devons dériver la relation entre le potentiel chimique  $\mu$  et  $N$  d'un gaz dans un volume  $V$ , dont la température est  $T$ . C'est la seule étape pour laquelle on a besoin d'une description microscopique
2. Ensuite nous dérivons l'équation d'état  $p(N, V, T)$ , à l'aide de la relation de Maxwell (2a) de la Table 7.4 :

$$\left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{V,T} = - \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{N,T}$$

Après intégration par rapport à  $dN$  des deux côtés de l'égalité, nous obtenons l'expression  $p(N, V, T) - p(0, V, T)$  en tenant compte du fait que l'intégration est entre

0 et  $N$ . Or, étant donné que la pression de zéro particules est nulle, on peut écarter le deuxième terme.

3. Troisièmement nous calculons le potentiel de Helmholtz  $F(N, V, T)$  en utilisant l'expression  $F = N\mu - pV$
4. Finalement toutes les grandeurs comme l'entropie, la capacité calorifique, etcetera peuvent être calculées à l'aide du potentiel de Helmholtz.

## 11.1 Equilibre thermique et chimique d'un grand nombre de particules indépendantes

Pour un gaz parfait les interactions entre les particules sont négligeables. Cela correspond à une simplification considérable de la description microscopique du système : L'absence d'interactions veut dire que la présence d'une particule dans le système n'a aucune influence sur les niveaux d'énergie des autres particules dans le même système. Cela veut dire, qu'on peut décrire les niveaux d'énergie du système totale,  $E_\lambda$ , comme la somme des énergies des particules individuels,  $\epsilon^{(j)}$ . Schématiquement on peut s'imaginer que les niveaux d'énergie disponible à chaque particule sont comme indiqué dans la figure 24. Si par exemple dans le système il se trouvent une particule avec énergie  $\epsilon^{(0)}$ , zéro avec énergie  $\epsilon^{(1)}$  deux avec énergie  $\epsilon^{(2)}$  et cinq avec énergie  $\epsilon^{(3)}$ , l'énergie du système est  $E_\lambda = \epsilon^{(0)} + 2\epsilon^{(2)} + 5\epsilon^{(3)}$ . Si les parois sont perméables, et si un équilibre chimique existe

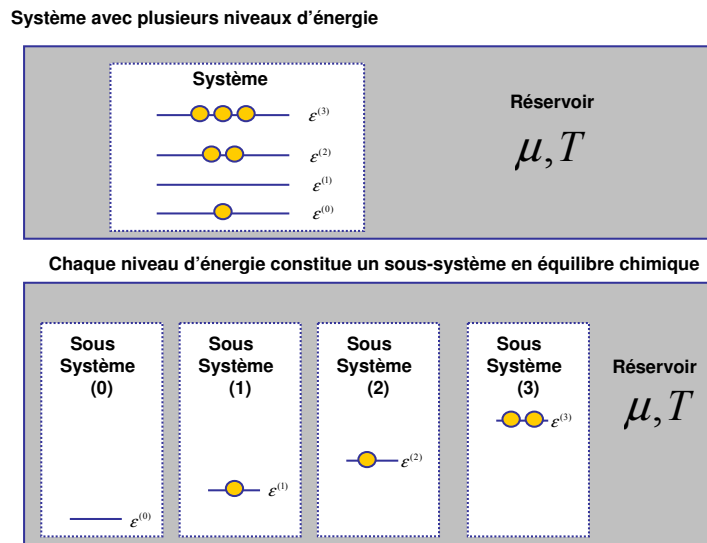


FIGURE 24 –

entre le réservoir et le récipient, le nombre de particules fluctue. Le nombre de particules dans un niveau donnée d'énergie varie d'un instant à l'autre. Nous verrons après que la nature connaît différents cépages de particules, et que des limites existent pour le nombre de particules qui peuvent occuper un niveau d'énergie spécifique.

Pour l'instant il nous reste à faire un important pas conceptuel, où l'indépendance des particules joue un rôle crucial : **D'ici nous allons traiter chaque niveau d'énergie  $\epsilon^{(j)}$  comme un sous-système en équilibre chimique avec un réservoir dont le potentiel chimique est  $\mu$ .** Le potentiel chimique a donc la même valeur  $\mu$  pour

chaque sous-système, c'est à dire pour chaque niveau d'énergie  $\epsilon^{(j)}$ . Les états quantiques qui correspondent aux différents niveaux d'énergie se recouvrent dans l'espace, mais cela n'empêche pas le traitements comme des sous-systèmes indépendants grâce à l'absence d'interactions entre les particules. Dans les prochains chapitres nous allons regarder les équations d'état des différents 'cépages' de particules, basé sur le principe qu'un niveau d'énergie se comporte comme un sous-système par rapport au nombre de particules qui l'occupent.

## 11.2 L'équation d'état $\mu(N, V, T)$

		1D			2D			3D		
masse	$\epsilon(\vec{p})$	$A$	$\eta$	$I_\eta$	$A$	$\eta$	$I_\eta$	$A$	$\eta$	$I_\eta$
$m \neq 0$	$\frac{ \vec{p} ^2}{2m}$	$\frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}$	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\pi}$	$\frac{1}{4\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)$	0	1	$\frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{\pi}}{2}$
$m = 0$	$c \vec{p} $	$\frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{\hbar c}\right)$	0	1	$\frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\hbar c}\right)^2$	1	1	$\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{1}{\hbar c}\right)^3$	2	2

**Table 11.2**

La deuxième colonne donne la relation entre l'énergie cinétique  $\epsilon$  et la quantité de mouvement  $\vec{p}$  pour des particules avec masse  $m$ , et celles sans masse avec vitesse  $c$ . Les dernières trois colonnes donnent en 1, 2 et 3 dimensions les coefficients  $A$  et  $\eta$  dans l'expression pour la densité d'états  $D(\epsilon) = V \cdot A \cdot \epsilon^\eta$ .

Nous allons déduire la relation entre le potentiel chimique,  $\mu$ , et  $N$ , le nombre de particules enfermées dans un volume  $V$  à température  $T$ . Pour savoir combien d'électrons se trouvent dans le récipient, il suffit de compter le nombre moyen d'électrons dans chaque sous-système ( $j$ ), c'est à dire dans chaque niveau d'énergie  $\epsilon^{(j)}$ , et d'additionner

$$N = \sum_j n(\epsilon^{(j)})$$

Dans le chapitre 9.2 nous avons vu, que les niveaux d'énergie de particules massives, enfermées dans un volume  $V$ , sont  $\epsilon^{(j)} \approx \hbar^2 m^{-1} j^2 V^{-2/3}$ . On voit que, pour la limite thermodynamique ( $V \rightarrow \infty$ ), la distance entre les niveaux voisins  $\delta\epsilon = \epsilon_{n+1} - \epsilon_n \rightarrow 0$ . Cela veut dire qu'à la limite  $\lim_{V \rightarrow \infty}$  l'addition ci-dessus devient une intégrale

$$N = \int_0^\infty n(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon \quad (11.2)$$

où  $D(\epsilon)d\epsilon$  compte le nombre de niveaux d'énergie dans l'intervalle  $\{\epsilon - d\epsilon/2; \epsilon + d\epsilon/2\}$ . Pour cette raison on appelle  $D(\epsilon)$  la 'densité d'états'. En faisant ainsi, nous avons réalisé une simplification considérable de la tâche de calculer l'addition ci-dessus. Il reste pourtant à connaître la fonction d'occupation  $n(\epsilon)$ . Nous nous en occuperons dans les sous-sections suivantes.

Dans le chapitre 9.3 l'expression pour la densité d'états était dérivée en utilisant des arguments dimensionnels. Bien qu'une dérivation rigoureuse va au-delà du cadre de ce

cours, il est pratique d'avoir les expressions exactes à sa disposition. En règle générale la densité d'états de particules libres est

$$\boxed{\begin{array}{ll} D(\epsilon) = 0 & (\epsilon < 0) \\ D(\epsilon) = V \cdot A \cdot \epsilon^\eta & (\epsilon \geq 0) \end{array}} \quad (11.3)$$

La Table 11.2 résume les coefficients de cette expression pour des particules avec masse  $m$  en 1, 2 et 3 dimensions, et pour des particules dont  $m = 0$  et dont la vitesse est  $c$ .

### 11.3 Modèle de Maxwell et Boltzmann

Le nombre d'occupation  $n(\epsilon)$  est le nombre moyen de particules avec une énergie  $\epsilon$ . A l'équilibre cette fonction est entièrement déterminée par  $\epsilon - \mu$  et la température. La théorie qui permet de calculer cette fonction est la physique statistique, dont un avant-goût a déjà été donné dans le chapitre précédent. D'abord nous regardons le plus ancien modèle, celui de Maxwell et Boltzmann. Dans ce modèle un rôle central est attribué à la suivante expression pour la distribution de Maxwell-Boltzmann

$$\boxed{n_{MB}(\epsilon) = \exp\left(-\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right)} \quad (11.4)$$

L'équation 11.2 se laisse résoudre aisément. C'est pratique d'utiliser la notation  $\beta = 1/(k_B T)$ . Ainsi

$$N = \int_0^\infty e^{-\beta(\epsilon - \mu)} (V A \epsilon^\eta) d\epsilon$$

Nous divisons les deux côtés par le volume  $V$ , et, avec un changement de variables  $\beta\epsilon = z$ , nous obtenons

$$\frac{N}{V} = e^{\beta\mu} A (k_B T)^{1+\eta} \int_0^\infty e^{-z} z^\eta dz$$

L'intégrale est standard :  $I_\eta \equiv \int_0^\infty e^{-x} x^\eta dx$ , et l'équation ci-dessus peut être facilement inversée afin d'en extraire  $\mu$  en fonction de la température :

$$(\eta + 1)^{-1} \mu = k_B T \ln \left\{ \frac{[N/(V A I_\eta)]^{1/(\eta+1)}}{k_B T} \right\} \quad (11.5)$$

Déjà ce résultat ressemble l'équation d'état  $\mu(N, V, T)$  que nous avons obtenu pour le gaz parfait (Eq. 6.32). Pour illuminer cette relation, nous rappelons d'abord le résultat du chapitre ?? que, pour un gaz mono-atomique,  $1/(\gamma - 1) = d/2$ , et ensuite le résultat du chapitre 9.3 que  $\eta = d/2 - 1$ , où  $d$  est le nombre de dimensions. Conséquentment  $\eta$  et  $\gamma$  sont liés par la relation :

$$(\eta + 1)^{-1} = \gamma - 1$$

Puis, nous associons le numérateur du côté droit de l'expression 11.5 avec  $e^\gamma k_B T_0$

$$k_B T_0 = e^{-\gamma} \left[ \frac{N/V}{A I_\eta} \right]^{1/(\eta+1)}$$

Dans la théorie du gaz parfait  $k_B T_0$  était introduite à l'aide de la définition :

$$k_B T_0 = (\gamma - 1) \rho (N/V)^{\gamma-1}$$

Par conséquent  $AI_\eta$  et  $\rho$  sont liés par la relation

$$(AI_\eta)^{-1/(1+\eta)} = e^\gamma(\gamma - 1)\rho$$

Ainsi nous arrivons à la conclusion que l'équation 11.5 correspond au résultat pour le gaz parfait, Eq. 6.32

$$\mu(N, V, T) = -\frac{k_B T}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T}{e^\gamma T_0} \right) \quad (11.6)$$

Dans la table 11.3 les valeurs de  $\rho$  et de  $\gamma$  sont resumées pour des particules avec masse  $m$ , et pour celles dont  $m = 0$  et dont la vitesse est  $c$ . Le resultat le plus important est que, pour des particules massives en 3 dimensions, la constante  $\rho \sim \hbar^2 n^{2/3}/m$ , où  $\hbar = 1.05457266 \cdot 10^{-34}$  (Js) est la constante de Planck, et  $m$  la masse d'une molécule de gaz. Par conséquent pour tous les gaz d'atomes ou de molécules  $T_0$  est une très basse température, proche du zéro absolu. Par exemple pour de l'air sous des conditions ambiante  $T_0 \sim 0.001K$ .

	1D		2D		3D	
$\epsilon(\vec{p})$	$\gamma$	$(\gamma - 1)\rho$	$\gamma$	$(\gamma - 1)\rho$	$\gamma$	$(\gamma - 1)\rho$
$\frac{ \vec{p} ^2}{2m}$	3	$\frac{\pi}{2} e^{-3} \frac{\hbar^2}{m}$	2	$\pi e^{-2} \frac{\hbar^2}{m}$	5/3	$2^{1/3} \pi e^{-5/3} \frac{\hbar^2}{m}$
$c \vec{p} $	2	$\pi e^{-2} \hbar c$	3/2	$\sqrt{2\pi} e^{-3/2} \hbar c$	4/3	$\pi^{2/3} e^{-4/3} \hbar c$

**Table 11.3**

Les constantes  $\gamma$  et  $\rho$  en plusieurs dimensions dans la relation  $k_B T_0 \equiv (\gamma - 1)\rho n^{\gamma-1}$  pour des particules avec masse  $m$ , et pour celles dont  $m = 0$  et dont la vitesse est  $c$ .

Dans la deuxième étape nous utilisons la relation de Maxwell  $\partial p / \partial N|_{V,T} = -\partial \mu / \partial V|_{N,T}$ . A l'aide de l'équation 11.5 nous obtenons le côté droit de cette relation, donc

$$\left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{V,T} = \frac{k_B T}{V}$$

En intégrant les deux côtés de cette expression

$$\int_0^N \left. \frac{\partial p}{\partial N'} \right|_{V,T} dN' = \int_0^N \frac{k_B T}{V} dN'$$

donc

$$p(N, V, T) - p(0, V, T) = \frac{N k_B T}{V}$$

Evidemment la pression de zéro particules est nulle, c'est-à-dire  $p(0, V, T) = 0$ , et nous retrouvons la loi des gaz parfaits

$$pV = N k_B T$$

La troisième étape consiste à calculer le potentiel de Helmholtz,  $F = N\mu - pV$  à l'aide des expressions que nous avons obtenu pour  $\mu(N, V, T)$  et  $p(N, V, T)$  :

$$F(N, V, T) = -\frac{N k_B T}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T}{e^\gamma T_0} \right) - N k_B T = -\frac{N k_B T}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T}{e T_0} \right) \quad (11.7)$$

Maintenant que nous avons exprimé le potentiel thermodynamique  $F$  dans les paramètres naturels  $N, T$  et  $V$ , nous pouvons calculer toutes les propriétés, à commencer par l'entropie

$$S(N, V, T) = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{N, V} = \frac{Nk_B}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T}{eT_0} \right) + \frac{Nk_B}{\gamma - 1} = \frac{Nk_B}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \quad (11.8)$$

Ensuite, en utilisant  $E = F + ST$  nous obtenons

$$E = - \frac{Nk_B T}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T}{eT_0} \right) + \frac{Nk_B T}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) = \frac{Nk_B T}{\gamma - 1} \ln(e) = \frac{1}{\gamma - 1} Nk_B T$$

donc nous retrouvons ici le théorème d'équipartition, Eq. 4.15 du chapitre ???. En effet toutes les propriétés du modèle de Maxwell et Boltzmann sont exactement celles des gaz parfaits.

En resumant cette sous-section : A partir d'un seul postulat, celui qui stipulait que le nombre d'occupation est donné par l'équation 11.4, nous avons retrouvé toutes les propriétés du gaz parfait, notamment la loi du gaz parfait et le théorème d'équipartition. Ces deux lois sont applicables à des particules massives ainsi qu'à des particules dont la masse est nulle, et elles sont indépendantes du nombre de dimensions spatiales.

## 11.4 Maxwell-Boltzmann et le troisième principe.

Regardons maintenant attentivement le comportement de l'entropie, montré dans la figure 25 : Pour  $T < T_0$  l'entropie devient négative! De plus, même si nous essaierions d'éviter des valeurs négatives de l'entropie en ajoutant une constante arbitraire, cela ne résoudrait pas le problème, car  $S(T)$  diverge pour  $T \rightarrow 0$ !

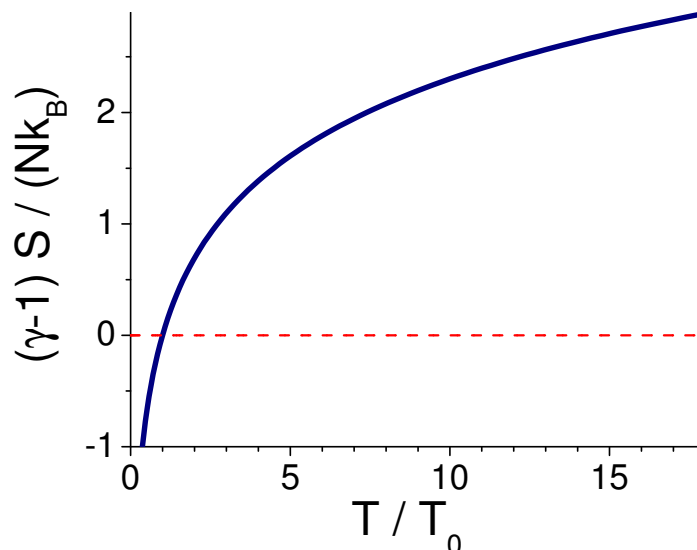


FIGURE 25 – Entropie en fonction de la température du gaz parfait.

Une telle divergence contredit clairement le troisième principe, qui stipule qu'à la limite du zéro absolu, température qui ne saurait être atteinte, l'entropie d'équilibre d'un système tend vers une constante indépendante des autres paramètres intensifs, constante

qui est prise nulle, si possible. (cf. chapitre 1.1). La capacité calorifique

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = T \frac{\partial}{\partial T} \frac{Nk_B}{\gamma - 1} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) = \frac{Nk_B}{\gamma - 1}$$

ne dépend pas de la température dans notre modèle d'un gaz parfait. Or, c'est exactement à cause du fait que  $C_v \neq 0$  que  $S(T)$  diverge pour  $T \rightarrow 0$ . Apparemment le troisième principe exclut que la capacité calorifique soit constante pour toutes les températures : Notre fidèle modèle du gaz parfait échoue pour des températures d'environ  $T_0$  et plus basses !

Le problème dans le chapitre précédent est que le modèle de Maxwell et Boltzmann est une bonne approximation dans la limite  $T \gg T_0$ , mais il n'est pas valable à basses températures. Le vrai comportement à basses températures dépend du type de particules dont la substance est formée. Il existe deux catégories de particules dont, à basses températures, le comportement est complètement différent du modèle de Maxwell-Boltzmann :

(i) Des bosons, avec la propriété qu'un nombre arbitraire de bosons peut occuper le même état quantique. Nous en parlerons au chapitre 13.

(ii) Des fermions, qui ont la propriété qu'un état quantique donné peut être occupé par au plus un seul fermion. Nous en discuterons aux chapitres suivants. Ici il suffit de mentionner que l'isotope le plus commun de l'hélium ( $^4\text{He}$ ) est un boson. Les molécules d'azote et d'oxygène sont également des bosons. Finalement des photons (particules élémentaires qui portent la lumière) sont aussi des bosons. Dans la catégorie des fermions se trouvent les électrons, les positons, les neutrons, et les atomes de  $^3\text{He}$  (isotope rare d'hélium).

Les figures 29 et 27 montrent respectivement la capacité calorifique expérimentale d'un liquide de bosons ( $^4\text{He}$ ) et d'un liquide de fermions (les électrons dans le métal  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ ). C'est clair que, dans ces deux cas la capacité calorifique tend vers zéro pour  $T \rightarrow 0$ , ce qui est contraire au modèle d'un gaz parfait ! Dans le cas de l'hélium le comportement à 2.2 K est très spécial :  $C_V$  passe par un maximum très étroit. On est tenté de supposer qu'à cette température l'hélium se solidifie (la température de liquéfaction est 4.2 K). Or, l'hélium ne se solidifie à aucune température, sauf sous haute pression ! En effet à 2.2 Kelvin l'hélium passe d'une phase liquide normale ( $T > 2.2\text{K}$ ) à une phase superfluide ( $T < 2.2\text{K}$ ). La dernière est caractérisée par l'absence totale de frottement.

## Résultats importants du chapitre 11

- Le modèle classique d'un gaz n'est pas valable à basses températures. Une température caractéristique apparaît,  $T_0$  en-dessous de laquelle l'entropie devient négative et divergente à la limite de la température du zéro absolu. La théorie classique ne permet pas de calculer  $T_0$ , cela n'est possible qu'à l'aide de la mécanique quantique.
- C'est possible de déduire toutes les fonctions thermodynamiques à partir de la relation  $\mu(N, V, T)$
- Nombre d'occupation Maxwell-Boltzmann :  $n_{MB}(\epsilon) = e^{(-\epsilon+\mu)/(k_B T)}$
- Le modèle de Maxwell-Boltzmann donne une description microscopique et statistique d'un gaz, et il correspond au modèle du gaz parfait.
- A basse température le modèle de Maxwell-Boltzmann débouche sur des contradictions avec le troisième principe de la thermodynamique. Dans cette limite il faut tenir compte de la nature fermionique ou bosonique des particules qui constituent le gaz.

## 12 Fluides fermioniques

### 12.1 Distribution Fermi-Dirac

Le principe d'exclusion, formulé en 1925 par Wolfgang Pauli, interdit à deux fermions de se trouver au même endroit dans le même état quantique. Ainsi dans l'atome, tous les électrons ont des nombres quantiques différents ; c'est également le cas dans tous les autres systèmes de fermions. Considérons à nouveau un niveau d'énergie  $\epsilon$ , en équilibre chimique avec l'extérieur, dont le potentiel chimique est  $\mu$ . Posons-nous la question combien de fermions se trouvent à la moyenne dans ce niveau d'énergie. Nous pouvons utiliser la distribution de Gibbs (Eq. 10.10) pour la probabilité d'avoir  $n$  particules dans ce niveau

$$w_n = \frac{1}{Q} e^{-\beta n(\epsilon - \mu)}$$

mais contrairement aux cas de bosons, le nombre  $n$  est contraint à  $n = 0$  ou  $1$ .

$$Q = 1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$$

Le nombre moyen est donc

$$n_{FD}(\epsilon) = \sum_{n=0}^1 n w_n = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}} \{0 \cdot 1 + 1 \cdot e^{-\beta(\epsilon - \mu)}\}$$

Ainsi nous avons déterminé la célèbre distribution de Fermi-Dirac

$$\boxed{n_{FD}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}} \quad (12.1)$$

Pour des particules (atomes, molécules) fermioniques, comme des électrons, neutrons, quarks, positons, atomes d' $^3\text{He}$ , les propriétés thermodynamiques des fermions dépendent peu du nombre de dimensions<sup>10</sup> Pour des fermions en 1 ou en 3 dimensions les solutions analytiques sont difficiles à obtenir. D'autre part le comportement de la chaleur spécifique, pression et des autres propriétés est qualitativement pareil en 1, 2 ou 3 dimensions, tandis que la solution analytique est relativement simple en 2 dimensions. Pour cette raison nous ne discutons dans ce chapitre que du cas des fermions en deux dimensions. Considérons d'abord le nombre d'occupation d'occupation Fermi-Dirac. C'est facile à vérifier, que la valeur de  $n_{FD}(\epsilon)$  se trouve dans l'intervalle  $\{0, 1\}$  pour toutes les valeurs de  $\mu$  et  $\epsilon$ . Dans la limite  $T \rightarrow 0$  les valeurs sont

$$\begin{aligned} n_{FD}(\epsilon) &= 1 && (\epsilon < \mu) \\ n_{FD}(\epsilon) &= 1/2 && (\epsilon = \mu) \\ n_{FD}(\epsilon) &= 0 && (\epsilon > \mu) \end{aligned} \quad (12.2)$$

Les niveaux d'énergie sont donc occupés jusqu'à une énergie  $\epsilon = \mu$ , les autres restent vides. Cela implique qu'à basse température le potentiel chimique d'un gaz de fermions est forcément positif (sauf si le nombre de fermions dans le gaz était nul, un cas assez

---

10. En réalité on trouve souvent des phénomènes fondamentalement différents en 1, 2 ou 3 dimensions pour des fermions. Cela est une conséquence des interactions entre des particules. La physique des particules interagissantes est un des domaines les plus vifs de la physique contemporaine, et d'une complexité stupéfiante.

académique). Si la température est augmentée, le saut est progressivement arrondi, ce qui implique que les fermions sont redistribués dans une bande d'énergie de l'ordre de  $k_B T$  autour de  $\mu$ . Cette influence de la température diminue exponentiellement en fonction de  $|\epsilon - \mu|/(k_B T)$ . Les propriétés thermodynamiques sont donc déterminées par la densité d'états aux alentours de  $\epsilon = \mu$ .

## 12.2 Equation d'état des gaz fermioniques

Comment le résultat pour la relation  $\mu(N, V, T)$  est-il influencé quand nous remplaçons  $n_{MB}(\epsilon)$  par  $n_{FD}(\epsilon)$  dans l'expression 11.2? L'expression pour la densité d'états  $D(\epsilon)$  est indépendante du type de particule (boson/fermion/Maxwell-Boltzmann). Dans ce chapitre uniquement le cas des fermions en deux dimensions sera traité. La condition que le nombre de particules dans un volume  $V$  vaille  $N$  s'écrit

$$\beta \frac{N}{VA} = \int_0^\infty \frac{1}{e^{x-\beta\mu} + 1} dx \quad (12.3)$$

L'intégrale du côté droit a la solution analytique suivante

$$- [\ln(1 + e^{-x+\beta\mu})]_0^\infty = \ln(1 + e^{\beta\mu})$$

donc

$$e^{\beta N/(VA)} - 1 = e^{\beta\mu}$$

Afin d'abrégier la notation, il sera utile de définir

$$\epsilon_F = N/(AV) \quad (12.4)$$

$$\mu(N, V, T) = k_B T \ln(e^{\beta\epsilon_F} - 1)$$

Il est utile de réarranger les termes en utilisant  $e^{\beta\epsilon_F} - 1 = e^{\beta\epsilon_F} \cdot (1 - e^{-\beta\epsilon_F})$  ce qui, conjointement avec la propriété des logarithmes  $\ln(a \cdot b) = \ln(a) + \ln(b)$  résulte en

$$\boxed{\mu(N, V, T) = \epsilon_F + k_B T \ln(1 - e^{-\beta\epsilon_F})} \quad (12.5)$$

A cause du premier terme le potentiel chimique du gaz de fermions converge vers  $\epsilon_F$  pour  $T \rightarrow 0$ , et est donc positif à basses températures.

## 12.3 Thermodynamique des gaz de fermions

Afin d'obtenir l'équation d'état  $p(N, V, T)$  nous procédons de la même manière que pour le modèle Maxwell-Boltzmann. A l'aide de la relation de Maxwell  $\partial p/\partial N|_{V,T} = -\partial\mu/\partial V|_{N,T}$  nous obtenons

$$\left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{V,T} = \frac{N}{AV^2} + \frac{N}{AV^2} \frac{1}{e^{N/(AVk_B T)} - 1}$$

Afin d'obtenir la pression de  $N$  particules, il faut intégrer les deux côtés de cette expression

$$\int_0^N \left. \frac{\partial p}{\partial N'} \right|_{V,T} dN' = \int_0^N \left\{ \frac{N'}{AV^2} + \frac{N'}{AV^2} \frac{1}{e^{N'/(AVk_B T)} - 1} \right\} dN'$$

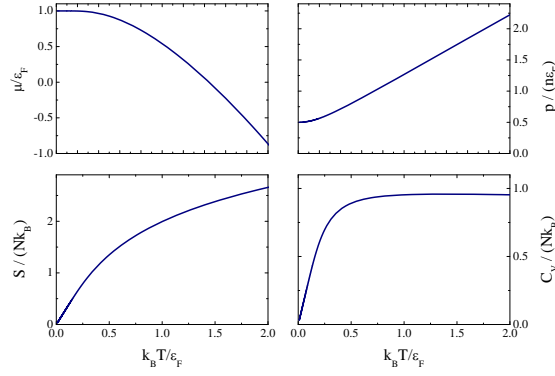


FIGURE 26 – Dépendance de la température du potentiel chimique, la pression, l'entropie et la capacité calorifique d'un gaz de fermions en 2 dimensions.

donc

$$p(N, V, T) - p(0, V, T) = \frac{N^2}{2AV^2} + \int_0^N \frac{N'}{AV^2} \frac{1}{e^{N'/(AVk_B T)} - 1} dN'$$

La pression en absence de particules est nulle, donc  $p(0, V, T) = 0$ . Nous effectuons un changement de variable d'intégration  $dN' \rightarrow dz$  à l'aide de la substitution  $N/(AVk_B T) = z$ . Ainsi, et avec la définition  $\epsilon_F = N/(AV)$ , l'équation d'état s'écrit

$$p(N, V, T) = \frac{N^2}{2AV^2} + A(k_B T)^2 \int_0^{\beta \epsilon_F} \frac{z}{e^z - 1} dz \quad (12.6)$$

A cause du premier terme la pression ne converge pas vers zéro pour  $T \rightarrow 0$ ! Le fait qu'au zéro absolu la pression d'un gaz de fermions reste non-nulle est une propriété générale des gaz de fermions, ce comportement se présente indépendamment du nombre de dimensions.

A l'aide de la relation  $F = \mu N - pV$  nous obtenons le potentiel de Helmholtz

$$F(N, V, T) = \frac{N^2}{2AV} + Nk_B T \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_F}) - N \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F} \int_0^{\beta \epsilon_F} \frac{z}{e^z - 1} dz \quad (12.7)$$

Le premier terme ne contribue pas à l'entropie. Conséquemment :

$$S(N, V, T) = 2Nk_B^2 \frac{T}{\epsilon_F} \int_0^{\beta \epsilon_F} \frac{z}{e^z - 1} dz - Nk_B \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_F})$$

et

$$C_V = 2Nk_B^2 \frac{T}{\epsilon_F} \int_0^{\beta \epsilon_F} \frac{z}{e^z - 1} dz - N \frac{\epsilon_F}{k_B T} \frac{1}{e^{\beta \epsilon_F} - 1}$$

Cette prédiction est en accord avec ce qu'on observe dans des expériences avec des gaz de fermions, un exemple est donné dans la figure 27.

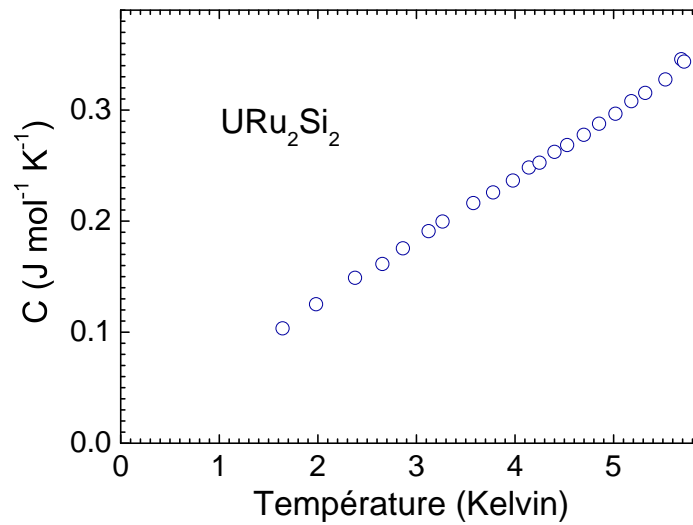


FIGURE 27 – La capacité calorifique d’un gaz de fermions, en l’occurrence des électrons dans le  $\text{URu}_2\text{Si}_2$ . En règle générale la capacité calorifique d’un matériau métallique est, à des basses températures, une fonction linéaire de la température.

## Résultats importants du chapitre 12

- Nombre d’occupation Fermi-Dirac :  $n_{FD}(\epsilon) = 1/(e^{(\epsilon-\mu)/(k_B T)} + 1)$
- L’entropie d’un gaz de fermions à la limite de la température du zéro absolu converge vers zéro, ce qui est en accord avec le troisième principe.
- Le comportement d’un gaz de fermions à hautes températures correspond à celui des gaz parfaits.

## 13 Fluides bosoniques

### 13.1 Distribution Bose-Einstein

Le terme de boson provient du nom du physicien Satyendranath Bose et aurait été utilisé pour la première fois par Paul Dirac. Bose réalisa le premier que pour expliquer la loi de Planck décrivant le rayonnement du corps noir à partir des photons précédemment découverts par Einstein, il fallait supposer que les photons ne suivaient pas la statistique de Maxwell-Boltzmann, mais plutôt une statistique désormais appelée statistique de Bose-Einstein. Bose écrit un court article, *Planck's Law and the Hypothesis of Light Quanta*, qu'il envoie à Albert Einstein, après un rejet par le *Philosophical Magazine*. Einstein est favorablement impressionné, le recommande pour publication dans *Zeitschrift für Physik*, et il en fait lui-même la traduction de l'anglais vers l'allemand. Einstein va également étendre la notion de boson à d'autres particules telles que les atomes et contribuer à la popularité du concept de boson.

Considérons un niveau d'énergie  $\epsilon$ , en équilibre chimique avec l'extérieur, dont le potentiel chimique est  $\mu$ . Posons-nous la question combien de bosons se trouvent en moyenne dans ce niveau d'énergie. Nous pouvons utiliser la distribution de Gibbs (Eq. 10.10), qui donne la probabilité d'avoir  $n$  bosons dans ce niveau

$$w_n = \frac{1}{Q} e^{-\beta n(\epsilon - \mu)}$$

et

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n(\epsilon - \mu)} = \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}$$

Le nombre moyen est donc

$$n_{BE}(\epsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} n w_n = (1 - e^{-\beta(\epsilon - \mu)}) \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta n(\epsilon - \mu)}$$

Pour calculer cette formule il est utile d'écrire  $z = e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$ , donc

$$\begin{aligned} n_{BE}(\epsilon) &= \sum_{n=0}^{\infty} n w_n = (1 - z) \sum_{n=0}^{\infty} n z^n = (1 - z) z \frac{d}{dz} \sum_{n=0}^{\infty} z^n = \\ &= (1 - z) z \frac{d}{dz} \frac{1}{1 - z} = (1 - z) z \frac{1}{(1 - z)^2} = \frac{1}{1/z - 1} \end{aligned}$$

Ainsi nous avons déterminé la célèbre distribution de Bose-Einstein

$$\boxed{n_{BE}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1}} \quad (13.1)$$

Les propriétés de la distribution de Bose-Einstein sont qualitativement différentes de celles de la fonction d'occupation de Maxwell et Boltzmann et celle de Fermi-Dirac. Considérons par exemple le comportement quand l'énergie  $\epsilon$  approche le potentiel chimique  $\mu$  : Tandis que la fonction  $n_{MB}(\epsilon)$  varie graduellement, la fonction  $n_{BE}(\epsilon)$  diverge pour  $\epsilon \rightarrow \mu$ . En effet, pour  $\epsilon < \mu$  le nombre d'occupation  $n_{BE}(\epsilon) < 0$ . Un nombre négatif de particules est absurde ! Or, la divergence pour  $\epsilon \rightarrow \mu$  'protège' le nombre d'occupation. C'est à dire que la divergence 'repousse' le potentiel chimique avec le résultat qu'à chaque température  $\mu(T) \leq 0$ , la valeur de l'énergie cinétique est minimale.

## 13.2 Equation d'état des gaz bosoniques

Pour des bosons l'équation 11.2 s'écrit :

$$N = \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} VA \epsilon^\eta d\epsilon =$$

d'où

$$N = VA \beta^{-\eta-1} \int_0^\infty \frac{1}{e^{x-\beta\mu} - 1} x^\eta dx$$

et

$$\boxed{\beta = \left\{ \frac{VA}{N} \int_0^\infty \frac{1}{e^{x-\beta\mu} - 1} x^\eta dx \right\}^{1/(1+\eta)}} \quad (13.2)$$

En général la solution pour  $\mu$  en fonction de  $\beta$  (ou pareillement  $T$ ) de cette équation ne peut être trouvée que par des méthodes numériques. Il existe pourtant quelques cas spéciaux pour lesquelles des solutions analytiques existent :

- La solution pour  $\beta$  si  $\mu = 0$ .
- Le cas où  $\eta = 0$

## 13.3 Thermodynamique des gaz de bosons en deux dimensions

Dans cette sous-section nous nous occupons d'un cas spécial de l'équation 13.2, celui où  $\eta = 0$ , ce qui correspond à un gaz de bosons massifs en deux dimensions. Bien que ce cas semble sans doute un peu étrange, contrairement au cas plus commun de 3 dimensions, les équations d'état peuvent être déduites sous forme analytique pour le cas deux dimensionnel. Du point de vue expérimental, les gaz de bosons piégés en deux dimensions ont été réalisés sous des conditions contrôlées. L'équation s'écrit

$$\beta \frac{N}{VA} = \int_0^\infty \frac{1}{e^{x-\beta\mu} - 1} dx \quad (13.3)$$

L'intégrale du côté droit a la suivante solution analytique

$$[\ln(1 - e^{-x+\beta\mu})]_0^\infty = -\ln(1 - e^{\beta\mu})$$

donc

$$1 - e^{-\beta N/(VA)} = e^{\beta\mu}$$

Le facteur  $N/(VA)$  a les unités d'énergie. Comme dans le cas des fermions, il est utile d'introduire un symbole pour indiquer cette énergie caractéristique. Dans la suite de ce chapitre nous réserverons le symbole  $\epsilon_B \equiv N/(VA)$  pour cette énergie, avec lequel

$$\boxed{\mu(N, V, T) = k_B T \ln(1 - e^{-\beta\epsilon_B})} \quad (13.4)$$

où nous reconnaissons le deuxième terme de l'équation 12.5 pour le gaz de fermions. Afin d'obtenir l'équation d'état  $p(N, V, T)$  nous procédons de la même manière que pour le modèle Maxwell-Boltzmann. A l'aide de la relation de Maxwell  $\partial p / \partial N|_{V,T} = -\partial \mu / \partial V|_{N,T}$  nous obtenons

$$\left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{V,T} = \frac{N}{AV^2} \frac{1}{e^{N/(AVk_B T)} - 1}$$

La pression de  $N$  particules est obtenu de l'intégrale

$$\int_0^N \frac{\partial p}{\partial N'} \Big|_{V,T} dN' = \int_0^N \frac{N'}{AV^2} \frac{1}{e^{N'/(AVk_B T)} - 1} dN'$$

donc

$$p(N, V, T) - p(0, V, T) = \int_0^N \frac{N'}{AV^2} \frac{1}{e^{N'/(AVk_B T)} - 1} dN'$$

La pression de zéro particules est nulle, c'est-à-dire  $p(0, V, T) = 0$ . Nous effectuons un changement de variable d'intégration  $dN' \rightarrow dz$  à l'aide de la substitution  $N/(AVk_B T) = z$ . Ainsi, et avec la définition  $\epsilon_B = N/(AV)$  l'équation d'état s'écrit

$$p(N, V, T) = A(k_B T)^2 \int_0^{\beta \epsilon_B} \frac{z}{e^z - 1} dz \quad (13.5)$$

où nous reconnaissons le deuxième terme de l'équation 12.6 pour le gaz de fermions. A l'aide de la relation  $F = \mu N - pV$  nous obtenons le potentiel de Helmholtz

$$F(N, V, T) = Nk_B T \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_B}) - N \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_B} \int_0^{\beta \epsilon_B} \frac{z}{e^z - 1} dz \quad (13.6)$$

C'est en effet la même expression que pour des fermions en 2 dimensions, sauf que pour les fermions il y a un terme supplémentaire qui est indépendant de la température. Plusieurs autres quantités peuvent être dérivées à partir d'ici. L'entropie est par exemple

$$S(N, V, T) = 2Nk_B^2 \frac{T}{\epsilon_B} \int_0^{\beta \epsilon_B} \frac{z}{e^z - 1} dz - Nk_B \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_B}) \quad (13.7)$$

et le coefficient calorifique

$$C_V = 2Nk_B^2 \frac{T}{\epsilon_B} \int_0^{\beta \epsilon_B} \frac{z}{e^z - 1} dz - N \frac{\epsilon_B}{k_B T} \frac{1}{e^{\beta \epsilon_B} - 1} \quad (13.8)$$

Le comportement de l'entropie et le coefficient calorifique est donc identique pour des fermions et des bosons en deux dimensions. Dans la limite  $T \rightarrow \infty$  nous retrouvons ainsi

$$\boxed{C_V \rightarrow Nk_B \quad \text{et} \quad pV \rightarrow Nk_B T}$$

c'est-à-dire, nous retrouvons le théorème d'équipartition en deux dimensions ainsi que la loi des gaz parfaits.

Vérifions finalement que le gaz de bosons satisfait le troisième principe. Nous développons les expressions pour l'entropie, et la capacité calorifique dans la limite  $T \rightarrow 0$ , avec le résultat

$$\boxed{\begin{aligned} S &\rightarrow 2Nk_B^2 \frac{T}{\epsilon_B} \\ C_V &\rightarrow 2Nk_B^2 \frac{T}{\epsilon_B} \end{aligned}}$$

Clairement  $S$  et  $C_V$  convergent vers zéro pour  $T \rightarrow 0$ , ce qui est en accord avec le troisième principe.

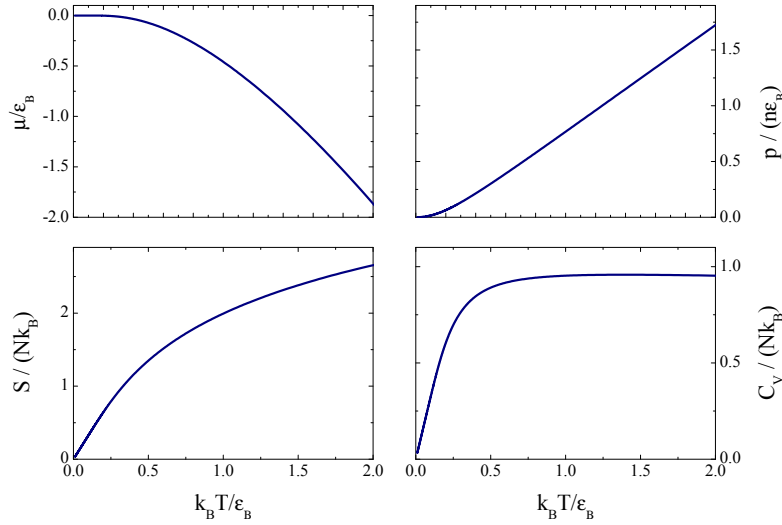


FIGURE 28 – Dépendance de la température du potentiel chimique, la pression, l'entropie et la capacité calorifique d'un gaz de bosons en 2 dimensions.

### 13.4 Thermodynamique des gaz de bosons en trois dimensions : Condensation Bose-Einstein

Regardons maintenant comment le résultat pour la relation  $\mu(N, V, T)$  est influencé quand notre gaz est constitué de bosons en 3 dimensions. Dans le chapitre 13.2 nous avons montré, en utilisant la théorie microscopique, que la relation  $\mu(N, V, T)$  est donné implicitement par la relation

$$N = AV \int_0^\infty \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/(k_B T)} - 1} \epsilon^\eta d\epsilon \quad (13.9)$$

En général la solution pour  $\mu$  en fonction de  $T$  de cette équation ne peut être trouvé que par des méthodes numériques. Il existe pourtant quelques cas spéciaux pour lesquels des solutions analytiques existent :

- La solution pour  $T$  si  $\mu = 0$ .
- Le cas où  $\eta = 0$

Pour commencer avec le premier cas : Si  $\mu = 0$ , le côté droit de notre expression 13.9 devient une intégrale standard,

$$J_\eta = \int_0^\infty \frac{x^\eta}{e^x - 1} dx$$

$\eta$	-1/2	0	1/2	1	2
$J_\eta$	$\infty$	$\infty$	2.253	1.644	2.404

Pour des raisons qui seront élaborées ci-dessous, on appelle la température à laquelle  $\mu$  devient zéro la 'température de condensation', pour laquelle nous réservons le symbole  $T_c$ . La température de condensation est donc

$$k_B T_c = \left( \frac{n}{A J_\eta} \right)^{1/(1+\eta)} \quad (13.10)$$

Des cas spéciaux se présentent quand  $\eta \leq 0$ . La température critique dans ces cas est nulle,  $T_c = 0$ , parce que  $J_\eta \rightarrow \infty$ . Quand  $\eta > 0$  la température critique est non-nulle. Pour des températures supérieures à  $T_c$  le potentiel chimique est négatif, et dépend qualitativement de la température d'une façon similaire à ce que nous avons déjà vu dans la discussion des gaz parfaits (c.f. figure 12). Pour des températures inférieures à  $T_c$  quelque chose bizarre se passe : Une fois que le potentiel chimique est devenu nul,  $n_{BE}(\epsilon)$  du niveau d'énergie de base,  $\epsilon \rightarrow 0$ , diverge. Cela implique qu'un nombre de bosons arbitrairement large occupe le niveau d'énergie  $\epsilon = 0$ . Quand  $T < T_c$  une fraction non-négligeable des bosons est, pour ainsi dire, condensée dans l'état de base. Clairement  $\mu$  ne peut pas atteindre une valeur supérieure à zéro, donc pour  $T < T_c$  le potentiel chimique est 'piégé' par le niveau d'énergie de base,  $\epsilon = 0$ , et reste collé à  $\mu = 0$  pour toutes les températures  $T < T_c$ . Le nombre de particules au-dessus du niveau de base est donné par

$$N_{exc} = VA \int_{0+}^{\infty} \frac{1}{e^{\epsilon/(k_B T)} - 1} \epsilon^\eta d\epsilon = VA(k_B T)^{\eta+1} J_\eta$$

donc

$$\begin{aligned} \frac{N_{exc}}{N} &= \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\eta+1} & (T < T_c) \\ \frac{N_{exc}}{N} &= 1 & (T > T_c) \end{aligned}$$

et le nombre de particules condensées,  $N_0$ , est simplement la différence entre le nombre total  $N$  et  $N_{exc}$

$$\begin{aligned} \frac{N_0}{N} &= 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\eta+1} & (T < T_c) \\ \frac{N_0}{N} &= 0 & (T > T_c) \end{aligned}$$

Les paramètres thermodynamiques peuvent être calculés à l'aide de l'équation d'état

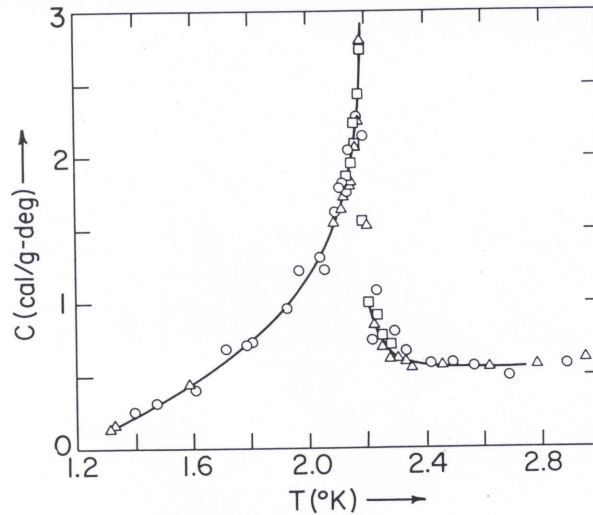


FIGURE 29 – La capacité calorifique de l'hélium à basse température.

$\mu(N, V, T)$ , implicitement donnée par l'équation 13.9. La solution analytique est pourtant relativement difficile. La solution numérique pour plusieurs propriétés est montrée dans la figure 30. Le plus important à noter est le changement de comportement pour  $T = T_c$  : C'est réellement une température où le comportement en fonction de la température

change subitement. C'est-à-dire, que  $T_c$  sépare deux régions de la température (deux 'phases') dans lesquelles le comportement analytique est différent. Un tel comportement est une manifestation d'une transition de phase. En comparant la courbe théorique de la capacité calorifique avec les expériences faites sur l'hélium à basses températures (Fig. 29), on observe que le résultat expérimental montre aussi une transition de phase, mais que dans l'expérience la capacité calorifique change plus abruptement autour  $T_c$ . Ces différences montrent que le modèle de bosons en trois dimensions n'explique pas tous les détails des propriétés de l'hélium liquide. Les différences entre la théorie et l'expérience sont en l'occurrence une conséquence des interactions des atomes, qui, à cause de la haute densité (l'hélium à 2 kelvin et à pression ambiante est liquide avec une densité  $n = 2.2 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ), jouent un rôle important ici. En égard au fait que dans notre analyse nous avons complètement négligé les interactions interatomiques, la valeur expérimentale de  $T_c = 2.2$  Kelvin (voir figure 29) est prodigieusement près de la valeur théorique  $T_c = 3.2$  Kelvin (Eq. 13.10).

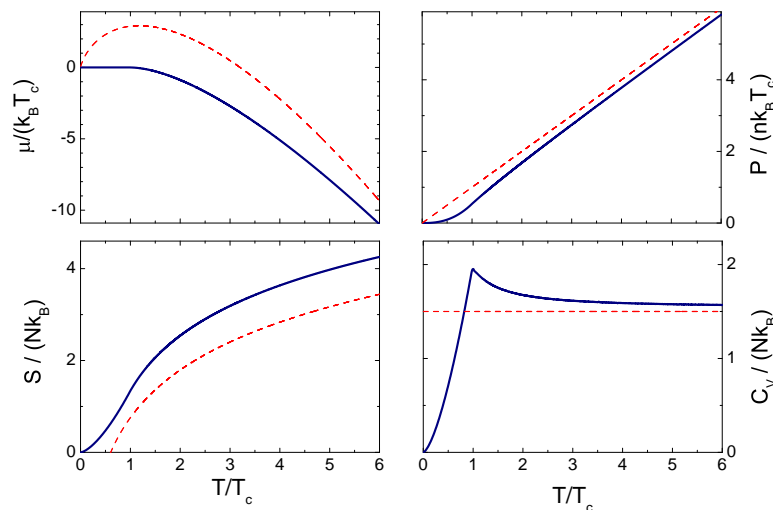


FIGURE 30 – Dépendance de la température du potentiel chimique, la pression, l'entropie et la capacité calorifique d'un gaz de bosons en 3 dimensions. Les courbes rayées représentent les mêmes propriétés calculées avec le modèle du gaz parfait (Eqs. 6.32)

Notons finalement que, pour le modèle de bosons, le comportement de l'entropie et celui de la capacité calorifique montrés dans la figure 30, sont en accord avec le troisième principe. La même figure montre que, dans la limite  $T \gg T_c$  on retrouve les propriétés du gaz parfait classique, tandis qu'à basse température le dernier est clairement contraire au troisième principe.

## Résultats importants du chapitre 13

- Nombre d'occupation Bose-Einstein :  $n_{BE}(\epsilon) = 1/(e^{(\epsilon-\mu)/(k_B T)} - 1)$
- L'entropie d'un gaz de bosons à la limite de la température du zéro absolu converge vers zéro, ce qui est en accord avec le troisième principe.
- Le comportement d'un gaz de bosons à hautes températures correspond à celui des gaz parfaits.
- Un gaz de bosons en 3 dimensions subit une transition de phase. En-dessous de la température critique,  $T_C$ , le gaz entre dans un état fondamentalement quantique. Ce phénomène est observé dans des gaz d'atomes ultra-froids et dans l'hélium sous 2 Kelvin. Ce phénomène est la 'condensation de Bose-Einstein'.