

THERMODYNAMIQUE ET THERMOSTATISTIQUE

NOTES DE COURS. LICENCE 3 : 3P011

Cours disponible sur www.lkb.upmc.fr/boseinsteincondensates/beugnon/

JÉRÔME BEUGNON

5 OCTOBRE 2017

INTRODUCTION

ORGANISATION DE L'UE

L'évaluation de l'UE sera faite par un examen partiel en cours de semestre (30 %), une série d'évaluation en ligne réparties dans tout le semestre (WIMS) (10 %) et par un examen final (60 %). Tout est comptabilisé, il n'y a pas de "sup".

POLYCOPIÉ

Ce polycopié est un support du cours en amphi et est donc relativement concis. Certains points sont traités sous forme de complément pour la culture du lecteur. C'est le contenu du cours en amphi qui définit le programme de l'examen. On notera que dans ce polycopié les formules à retenir absolument sont encadrées.

BIBLIOGRAPHIE

Partie thermodynamique

Ce cours est principalement issu de deux ouvrages de référence suivant :

– "Thermodynamique". B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet. Editions Hermann.

C'est un ouvrage très complet et récent qui propose de nombreux approfondissements par rapport à ce cours. Un livre d'exercices corrigés et aussi disponible.

– "Thermodynamics and an introduction to thermostatistics". H.B. Callen. Editions John Wiley et Sons.

C'est une référence essentielle datant des années 60 qui présente l'approche moderne thermodynamique. Ouvrage en anglais, mais très facile à lire, très concis avec beaucoup de discussions pertinentes sur les concepts essentiels.

D'autres ouvrages peuvent aussi compléter l'étude de ce cours :

– "Thermodynamique". M. Hulin, N. Hulin, M. Veyssié. Editions Dunod.
Présentation concise des principales idées. De nombreux exercices corrigés

Partie physique statistique

– "Thermodynamique". M. Hulin, N. Hulin, M. Veyssié. Editions Dunod.
Voir l'annexe A pour la partie théorie cinétique des gaz et l'introduction du facteur de Boltzmann.

– "Thermodynamics and an introduction to thermostatistics". H.B. Callen. Editions John Wiley et Sons.

Les chapitres 15-16-17 sont à un niveau assez proche mais un peu plus avancé que celui de ce cours.

CONTACT

Les questions ou commentaires sont les bienvenus et peuvent être formulés par email à l'adresse suivante : beugnon@lkb.ens.fr

PREMIÈRE PARTIE
THERMODYNAMIQUE I

LES BASES DE LA THERMODYNAMIQUE

1.1 NOTIONS DE BASES (RÉVISIONS)

Dans ce paragraphe on formule quelques notions de base de la thermodynamique. Ces notions sont considérées connues et sont simplement rappelées ici.

1.1.1 THERMODYNAMIQUE

L'objet de la thermodynamique est de décrire les propriétés des systèmes macroscopiques. On entend par système macroscopique un système constitué d'un grand nombre de particules. L'échelle typique du nombre de constituants est donnée par le nombre d'Avogadro :

$$\mathcal{N}_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}. \quad (1.1)$$

La thermodynamique s'intéresse aux propriétés "moyennes" de cet ensemble de particules qui constituent le système. On n'étudie pas les détails microscopiques. Par exemple, on ne cherche pas à connaître les valeurs de la vitesse de chaque particule mais simplement la valeur moyenne (calculée sur l'ensemble des particules) de l'énergie cinétique. On étudie donc implicitement des systèmes pour lequel on néglige les fluctuations liées à l'agitation microscopique. Dans la deuxième partie du cours, consacrée à la physique statistique, on montrera comment l'étude des propriétés microscopiques du système permet de retrouver les prédictions de la thermodynamique mais aussi d'aller plus loin et de prédire les propriétés des fluctuations de ce système. On montrera notamment que les fluctuations sont généralement négligeables pour des systèmes comprenant un grand nombre de particules.

1.1.2 ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

La notion d'équilibre est cruciale en thermodynamique. On appelle équilibre thermodynamique la situation dans laquelle un système, soumis à des paramètres extérieurs constants, a atteint un état dans lequel toutes ses propriétés macroscopiques (celles qui nous intéressent ici !) sont constantes en fonction du temps. A l'équilibre, l'état thermodynamique du système est donc parfaitement défini même si le système est toujours le siège de mouvements microscopiques internes.

L'objet de ce cours est d'étudier uniquement les situations à l'équilibre. Nous étudierons aussi les transformations d'un état d'équilibre à un autre. Nous n'étudierons pas les phénomènes de transport (par exemple la conduction de courant dans un fil), qui peuvent correspondre à des situations stationnaires mais pas à l'équilibre thermodynamique¹.

1.1.3 VARIABLES D'ÉTAT

L'équilibre thermodynamique d'un système est décrit par un ensemble restreint de quantités qui décrivent les propriétés globales du système. Ces quantités sont appelées variables d'état. L'énergie, l'entropie, le volume, le nombre de particules mais aussi la pression, la température... sont des variables d'états.

1.1.4 PHASE ET MÉLANGE

Un système peut se trouver, simultanément ou non, sous plusieurs phases, telles que solide, liquide ou gaz. Dans les premiers chapitres, nous étudierons seulement les systèmes sous une seule phase, appelés corps purs. Au chapitre 8, nous étudierons les transitions entre différentes phases d'un système.

Par défaut, jusqu'au chapitre 9 nous étudierons des systèmes de corps purs, c'est-à-dire composés d'un seul type de particules. Aux chapitres 9 et 10 nous étudierons les mélanges qui peuvent être éventuellement le siège de réactions chimiques.

1.1.5 L'ÉNERGIE

Dans ce cours, nous considérons des systèmes macroscopiques dans un référentiel galiléen au repos, c'est-à-dire dont l'impulsion du centre de masse et le moment cinétique du centre de masse sont nuls. Dans ce cas, l'énergie totale E du système est égale à son énergie interne² U . Du point de vue microscopique, l'énergie interne est la somme de l'énergie cinétique de chaque particule constituant le système, de l'énergie d'interaction entre particules et de l'énergie potentielle individuelle de chaque particule (par exemple l'énergie potentielle gravitationnelle).

1. Pour différencier un état d'équilibre d'un état stationnaire on peut remarquer que si on isole un système à l'équilibre de son environnement, il reste dans le même état, alors que ce n'est pas vrai pour un système stationnaire.

2. Si le système se déplace avec une impulsion P , on a alors $E = U + P^2/2M$

1.1.6 EXTENSIVITÉ ET INTENSIVITÉ

Si on réunit deux systèmes identiques, c'est-à-dire avec les mêmes constituants dans les mêmes conditions, certaines grandeurs dites extensives sont multipliées par deux alors que les autres dites intensives restent constantes. Par exemple, le volume, l'énergie et le nombre de particules sont des grandeurs extensives. La température, la pression et le potentiel chimique sont des grandeurs intensives.

1.2 LE POSTULAT DE LA THERMODYNAMIQUE

1.2.1 LE POSTULAT FONDAMENTAL DE LA THERMODYNAMIQUE

Nous allons baser notre construction de la thermodynamique sur un groupe d'hypothèses à partir desquelles nous déduirons toutes les autres propriétés utiles. Nous appelons cet ensemble d'hypothèses "postulat fondamental" de la thermodynamique. Ce postulat s'applique uniquement à un système isolé, c'est-à-dire qui ne fait pas d'échange (d'énergie, de volume, de particules, ...) avec l'extérieur.

- A l'équilibre thermodynamique les quantités extensives U, V, N, \dots prennent une valeur définie.
- Il existe une fonction extensive, continue et dérivable, de ces variables extensives qui caractérise entièrement le système. On appelle entropie cette fonction. L'entropie est donc une fonction d'état.
- L'entropie est une quantité positive.
- L'entropie est une fonction croissante de l'énergie interne.
- L'entropie est une quantité additive. C'est-à-dire que pour un système composé de sous-systèmes, l'entropie totale est la somme des entropies de chaque sous-système³.
- Pour un système isolé, et qui possède une variable interne initialement contrainte puis laissée libre de s'ajuster pour aboutir à l'équilibre thermodynamique, l'état d'équilibre est donné par l'état dans lequel l'entropie est maximale par rapport à cette variable interne.

Le contenu de ce postulat est très riche et nous allons l'expliquer et l'exploiter tout au long de ce cours. Notons déjà que le principe d'extremum décrit au dernier item demande une explication détaillée que nous aborderons au chapitre 4. On rappelle que l'entropie a pour unité le J.K^{-1} . Il est courant de nommer l'équation $S = S(U, V, N)$ relation fondamentale et dire que U, V et

3. Nous plaçons la notion d'additivité dans les postulats, mais c'est plutôt une hypothèse de travail : nous restreignons notre étude aux systèmes vérifiant cette propriété.

N sont les variables naturelles de la fonction entropie. Cela signifie que si l'on exprime l'entropie en fonction de toutes ces variables naturelles on alors une équation qui décrit complètement le système. Par exemple une relation de la forme $S = S(T, V, N)$ ne fournit généralement pas une description complète du système.

1.2.2 DÉFINITION DES GRANDEURS INTENSIVES

Nous avons jusqu'ici défini et manipulé uniquement des grandeurs extensives. Introduisons maintenant des grandeurs intensives. Partons du postulat et du fait que S est une fonction d'état de variables U, V, N . La quantité dS est donc une vraie différentielle et on a⁴

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} dU + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N} dV + \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V} dN \quad (1.2)$$

A partir de cette différentielle on choisit de définir la température T , la pression P et le potentiel chimique μ en fonction des dérivées partielles de S :

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} \quad \frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N} \quad \frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V}} \quad (1.3)$$

Nous allons voir dans la suite que ces définitions sont cohérentes avec la conception usuelle que l'on a de ces quantités. De plus, d'après le postulat fondamental, la température est nécessairement positive. La pression est en pratique, toujours positive⁵.

Le potentiel chimique peut être positif ou négatif. Si le système possède plusieurs constituants i avec une quantité N_i de particules alors pour chaque constituant on définit un potentiel chimique :

$$\frac{\mu_i}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N_i} \right|_{U,V,N_j \neq N_i} \quad (1.4)$$

Dans ce cas, on notera que le système n'a pas de potentiel chimique "global", seule la notion de potentiel chimique pour un constituant donné à un sens.

En insérant les équations (1.3) dans la formule (1.2), on obtient l'identité thermodynamique :

$$\boxed{dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN.} \quad (1.5)$$

4. Pour simplifier les notations on suppose que seules les variables U, V et N sont utiles pour décrire le problème. L'ajout d'autres variables extensives dans la définition de S se fait de manière analogue.

5. Sinon le système se contracterait spontanément.

Dans cette expression S est une fonction des variables U , V et N et donc les quantités T , P et μ sont implicitement aussi des fonctions de ces variables.

1.2.3 L'ÉNERGIE INTERNE

Le postulat que l'on vient de formuler est centré sur la notion d'entropie. En fait, l'énergie interne peut jouer un rôle équivalent. Ceci est lié au fait que l'entropie est une fonction monotone (croissante ici) et continue de l'énergie. Sans entrer dans les détails ici, on aboutit au fait que U est une fonction de S , V et N et que sa différentielle s'écrit :

$$\boxed{dU = TdS - PdV + \mu dN.} \quad (1.6)$$

Ici, T , P et μ sont des fonctions de S , V et N et vérifient

$$\boxed{T = \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,N} \quad P = -\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S,N} \quad \mu = \frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{S,V}} \quad (1.7)$$

Le principe d'extremum de l'entropie décrit dans le postulat s'adapte à une description basée sur l'énergie. En effet, on montre que pour un système isolé, l'énergie, exprimée en fonction des variables S , V , N prend une valeur minimale à l'équilibre lorsque l'on relâche une contrainte interne.

Notons ici que l'on voit apparaître la notion de variables conjuguées. À chaque variable extensive, on associe une variable intensive conjuguée ($S \leftrightarrow T$, $V \leftrightarrow P$ et $N \leftrightarrow \mu$). Le produit de deux variables conjuguées a la dimension d'une énergie.

1.2.4 GÉNÉRALISATION

Dans la plupart des cas abordés dans ce cours, la connaissance des valeurs prises par les variables U , V et N suffit à caractériser entièrement le système et alors la relation $S(U, V, N)$ contient bien toute l'information sur le système. Néanmoins, il est possible que d'autres quantités soient nécessaires pour décrire le système (surface, moment dipolaire électrique ou magnétique, ...). Il est clair que la relation fondamentale doit donner l'entropie en fonction de toutes les variables d'états pertinentes pour décrire le système.

1.2.5 CAPACITÉS CALORIFIQUES

Il est utile d'introduire dès maintenant C_P , la capacité calorifique à pression constante, et C_V la capacité calorifique à volume constant qui font partie des

coefficients calorimétriques. On définit donc

$$C_P \hat{=} T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{P,N} = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{P,N} \quad \text{et} \quad C_V \hat{=} T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V,N} = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{V,N} \quad (1.8)$$

1.3 EXEMPLES

1.3.1 LE GAZ DE PHOTONS

On considère l'exemple du rayonnement électromagnétique contenu dans une cavité (situation dite du corps noir). On admet que la relation fondamentale est donnée par ⁶ :

$$S(U, V) = \frac{4}{3} \sigma^{1/4} U^{3/4} V^{1/4} \quad (1.9)$$

où σ est un paramètre intensif. On vérifie tout d'abord que cette fonction est extensive. Ensuite on peut calculer la température du système ⁷ :

$$T = \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial U} \Big|_V} = \frac{4}{3} \frac{U}{S} \quad (1.10)$$

ce qui donne la loi de Stefan-Boltzmann :

$$U(V, T) = \sigma VT^4 \quad (1.11)$$

Notons que cette équation ne donne pas toute l'information sur le système et ne permet pas à elle seule de retrouver la relation fondamentale (1.9).

On peut aussi déterminer la pression :

$$P(U, V) = T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_U = \frac{1}{4} \frac{ST}{V} = \frac{U}{3V} \quad (1.12)$$

1.3.2 L'ENTROPIE DU GAZ PARFAIT

On rappelle que pour un gaz parfait monoatomique, on connaît l'équation d'état $PV = Nk_B T$ et que son énergie interne vaut $U = 3/2 Nk_B T$ où l'on a introduit la constante de Boltzmann

$$\boxed{k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}.} \quad (1.13)$$

6. On a choisi cet exemple simple car l'entropie ne dépend que de deux paramètres U et V et pas du nombre de particules (photons) présents dans la cavité.

7. La première égalité donne T en fonction des variables U et V , pour la deuxième égalité on utilise la relation fondamentale pour exprimer T en fonction de U et S pour simplifier les calculs

À partir de ces deux équations on peut déterminer la forme de l'entropie d'un gaz parfait. On raisonne à N fixé et on a donc la différentielle suivante pour l'entropie :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV. \quad (1.14)$$

On peut récrire cette différentielle uniquement en fonction de U et V :

$$dS = Nk_B\left(\frac{3}{2U}dU + \frac{1}{V}dV\right). \quad (1.15)$$

Une première intégration par rapport à U donne

$$S(U, V, N) = Nk_B(\ln U^{3/2}) + f(V, N). \quad (1.16)$$

où f est une fonction indéterminée. Or, la forme de la différentielle de S impose

$$\left.\frac{\partial f}{\partial V}\right|_{U, N} = \frac{1}{V}, \quad (1.17)$$

et donc

$$f(V, N) = \ln V + g(N) \quad (1.18)$$

où g est toujours une fonction indéterminée. Au final, on a donc

$$S(U, V, N) = Nk_B(\ln(U^{3/2}V) + g(N)). \quad (1.19)$$

On peut néanmoins aller plus loin en invoquant que l'entropie doit être une fonction extensive. La quantité entre parenthèse doit donc être intensive. Or, la quantité en argument du logarithme n'est pas intensive. On peut arranger la forme de S comme

$$S(U, V, N) = Nk_B(\ln(U^{3/2}V/N^5/2) + h(N)). \quad (1.20)$$

de telle sorte que l'argument du \ln soit bien intensif et le terme ajouté a été "caché" dans la nouvelle fonction⁸ $h(N)$. A partir de cette forme, on en déduit que l'extensivité de S impose que $h(N)$ soit une constante (indépendante de N , U et V) qu'on appelle C et donc

$$S(U, V, N) = Nk_B(\ln(U^{3/2}V/N^5/2) + C). \quad (1.21)$$

La constante C , qui n'est pas sans dimension, ne peut être déterminée que via la physique quantique (elle contient notamment la constante de Planck et la masse des particules.)

8. Plus précisément, on a $h(N) = g(N) + 5/2 \ln N$.

1.3.3 LE GAZ DE VAN DER WAALS

On utilisera souvent dans ce cours le modèle de van der Waals pour la description des gaz. Ce modèle prend en compte les interactions entre particules et constitue donc une correction au modèle du gaz parfait. L'équation d'état est donnée par

$$\left(P + a\frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T. \quad (1.22)$$

et l'énergie interne par

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T - a\frac{N^2}{V}. \quad (1.23)$$

Nous avons introduit deux paramètres : a qui prend en compte les forces attractives à longue portée entre les particules du gaz et b le covolume qui représente le volume effectif occupé par une particule (associé à la répulsion à faible distance entre particules).

1.4 DIVERTISSEMENTS

1.4.1 DIFFÉRENTIELLE

On appelle forme différentielle toute expression du type :

$$g_x(x, y)dx + g_y(x, y)dy \quad (1.24)$$

où l'on s'est restreint à deux variables ici. De façon générale⁹, ce type d'expression n'est pas nécessairement la différentielle d'une fonction f . Prenons un exemple. Soit la quantité $2x dx + y^2 dy$. Comme $df = \left.\frac{\partial f}{\partial x}\right|_y dx + \left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_x dy$, alors cette quantité est la différentielle de la fonction $f(x, y) = x^2 + y^3/3$. Par contre, la forme différentielle suivante $2x dx + xy dy$ n'est pas la différentielle d'une fonction. On distinguera bien dans ce cours les formes différentielles et les vraies différentielles (ou exactes). On démontre qu'une condition nécessaire et suffisante pour qu'une forme différentielle soit une vraie différentielle est l'égalité des dérivées croisées :

$$\left.\frac{\partial g_x}{\partial y}\right|_x = \left.\frac{\partial g_y}{\partial x}\right|_y \quad (1.25)$$

9. Sauf pour une forme différentielle à une variable.

Cette propriété permet donc, à partir de la différentielle d'une fonction, de déduire des égalités sur les dérivées de grandeurs thermodynamiques. Ces relations très utiles, sont appelées relations de Maxwell, et seront discutées en détail dans la suite du cours.

1.4.2 LIEN AVEC LA MÉCANIQUE

Il est intéressant de se poser la question du lien entre la thermodynamique et la mécanique qui décrivent les mêmes systèmes. En effet, la pression est une grandeur mécanique, mais la température et le potentiel chimique n'en sont pas.

Un système mécanique est un système dans lequel il n'y a pas de dissipation (pas de frottements par exemple) et où le nombre de particules est constant. La notion de potentiel chimique n'est donc pas utile. De plus, l'énergie mécanique du système, somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, est conservée au cours du temps. Son énergie interne est donc simplement son énergie mécanique et ne prend pas en compte l'agitation thermique microscopique. On montre alors que l'entropie du système est constante (indépendante de U , V , ...) et donc inutile. La température n'est alors pas définie. On décrit donc un système mécanique par une relation fondamentale sous la forme $U(V, \dots)$ et nous vérifierons au chapitre 4 que la condition d'extremum de l'énergie interne est compatible avec les résultats de la mécanique.

1.4.3 THERMOMÉTRIE

La définition de la température donnée ici est assez loin des considérations pratiques de thermométrie. La définition actuelle de la température est fournie par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) dans son rapport disponible en ligne (<http://www.bipm.org/fr/publications/si-brochure/>) et dont nous conseillons vivement la lecture : "Le kelvin, unité de température thermodynamique, est la fraction $1/273,16$ de la température thermodynamique du point triple de l'eau." La composition de l'eau étant précisément définie. La notion de point triple sera vue dans le chapitre 8. Le degré Celsius est définie par un décalage de 273.15 par rapport au Kelvin. D'autres définitions ont été utilisées dans le passé (thermomètre à gaz parfait, ...). On cherche aujourd'hui à s'affranchir de cette référence de température en se reportant à une mesure de fréquence qui sont les mesures les plus précises à ce jour. L'idée consiste à mesurer par spectroscopie laser (voir chapitre 5) la quantité $k_B T/h$ où h est la constante de Planck et à fixer ensuite définitivement les valeurs de k_B et h pour ramener les mesures de température à une mesure de fréquence. C'est ce principe qui a été appliqué pour la définition du mètre (en fixant la vitesse de

la lumière) et qu'on essaie d'appliquer aussi à la définition du kilogramme, de la mole et de l'ampère.

LES TRANSFORMATIONS THERMODYNAMIQUES

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés des transformations thermodynamiques qui correspondent à l'évolution du système d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre sous l'effet de la variation d'un paramètre extérieur ou interne au système considéré. Nous allons voir que le postulat nous permet de décrire ces transformations à l'aide notamment du premier et second principe de la thermodynamique qui découlent de ce postulat.

2.1 GÉNÉRALITÉS

2.1.1 DÉFINITIONS

Lors d'une transformation thermodynamique, le système évolue d'un état d'équilibre A à un autre état d'équilibre B . Toutes les fonctions d'état sont parfaitement définies dans ces deux états et donc les différences entre les valeurs prises par une fonction d'état entre ces deux états sont parfaitement définies aussi. Dans la suite, pour une fonction d'état X , on note cette différence ΔX pour deux états quelconques et dX cette différence pour deux états séparés par une variation infinitésimale des paramètres. On note que plusieurs transformations différentes peuvent conduire de A à B , mais, par définition d'une fonction d'état, la variation de cette fonction lors de la transformation est indépendante du chemin suivi et de la vitesse à laquelle on suit ce chemin.

Par contre, certaines quantités peuvent dépendre du détail de la transformation. C'est le cas, par exemple, des échanges du système avec l'extérieur (travail, chaleur, ...).

Dans la suite on définit deux types de transformations particulières.

- Les transformations quasi-statiques. Dans ce cas, lors de la transformation, le système passe par une série d'états d'équilibre successifs infinitésimalement proches.
- Les transformations réversibles qui peuvent avoir lieu dans les deux sens ($A \rightarrow B$ ou $B \rightarrow A$) et sur le même chemin. Nous verrons que pour un système isolé l'entropie reste constante dans ce cas.

Dans la plupart des cas ces deux termes sont synonymes. On ne détaillera pas ici les rares cas particuliers pour lesquels ces deux termes ne sont pas équivalents. Notons toutefois qu'une transformation réversible est nécessairement quasi-statique. Elle est réversible si le système est en équilibre avec le milieu extérieur à chaque instant.

2.1.2 REPRÉSENTATION GÉOMÉTRIQUE

Nous introduisons une représentation géométrique des transformations thermodynamiques. L'idée est de représenter la fonction entropie en fonction des variables extensives du système. Dans notre cas de trois variables extensives, cela correspond donc à une courbe dans un espace de dimension 4. Pour visualiser plus facilement les choses nous représenterons les courbes dans un espace de dimension 3. L'entropie est portée sur l'axe vertical. Un axe horizontal est associé à l'énergie interne et le deuxième axe horizontal sera associé de façon générique à une quantité extensive X . Commençons par discuter quelques pro-

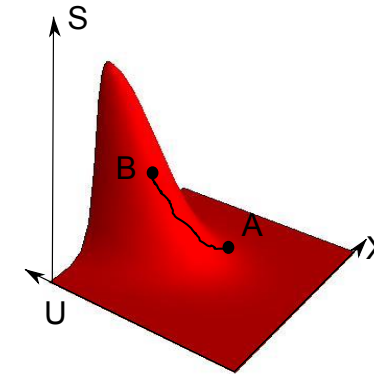


FIGURE 2.1 – Représentation de la relation fondamentale d'un système et du passage d'un état d'équilibre A à un état d'équilibre B pour une transformation quasi-statique.

riétés de cette représentation. Pour un système donné, la fonction $S(U, V, N)$ est déterminée. Cela signifie que tous les états d'équilibre possibles du système forment une surface donnée voir figure 2.1. De plus l'entropie étant une fonction croissante de l'énergie interne, la dérivée de S par rapport à U est positive et donc la pente de la courbe représentant l'entropie doit être positive aussi. Une transformation thermodynamique va donc correspondre au passage d'un point A sur cette courbe à un autre point B sur cette même courbe. Pour une transformation quasi-statique, le système passe par une succession d'états d'équilibre et cette évolution correspond à une ligne continue sur la courbe de l'entropie. Mais que se passe-t-il pour une transformation quelconque entre le point A et le point B ? Dans ce cas, on passe par des états hors d'équilibre que notre méthode ne permet pas de représenter. La description de l'état du système requiert l'usage de dimension supplémentaires non visualisables avec cette représentation. Dans

ce cours, on ne décrit pas les situations hors d'équilibre et donc mis à part le cas des transformations quasi-statiques, on ne peut représenter sur ces diagrammes que les états initiaux et finaux de la transformation. Enfin, pour une transformation isentropique, la trajectoire doit être contenue dans un plan horizontal. Pour une transformation quelconque, l'entropie totale d'un système isolé ne pouvant qu'augmenter, l'état final B se situe nécessairement à une ordonnée plus élevée que l'état initial A .

2.2 ÉCHANGES D'ÉNERGIE

Une loi fondamentale de la physique est la conservation de l'énergie. Nous postulons donc que lors d'une transformation d'un système isolé, l'énergie est conservée. L'histoire a montré que lorsque ce n'était pas le cas, c'est parce qu'il manquait un terme dans le bilan d'énergie et qu'il fallait introduire une nouvelle forme d'énergie pour assurer la conservation de l'énergie (par exemple l'énergie de masse en relativité restreinte). Pour un système en contact avec un réservoir quelconque, l'énergie totale (système + réservoir) est conservée. Par contre, l'énergie du système n'est pas nécessairement conservée et elle peut varier sous l'effet d'échanges d'énergie entre le système et le réservoir. Nous allons dans la suite répertorier les différentes façons d'échanger de l'énergie. On rappelle la convention usuelle : si le système reçoit de l'énergie alors sa variation d'énergie est positive.

2.2.1 TRAVAIL

DÉFINITION

La définition du travail est celle de la mécanique. Par exemple, pour un ressort étiré de $d\ell$, le travail élémentaire fourni par une force extérieure \vec{F}_{ext} est

$$\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{\ell} \quad (2.1)$$

Dans la suite on utilise la convention δX pour noter la variation infinitésimale.

Le travail reçu par le système lors d'une transformation est donc l'intégrale de cette quantité. Il existe de multiples formes pour le travail suivant les forces exercées sur le système. Un autre exemple est le travail électrostatique élémentaire fourni à un conducteur soumis à la tension v_{ext} lorsque sa charge varie de dq :

$$\delta W = v_{\text{ext}} dq \quad (2.2)$$

De façon générale, les travaux élémentaires s'expriment sous la forme du produit d'une "force" généralisée (v_{ext} dans l'exemple précédent) dont la valeur doit être connue tout au long de la transformation et d'un accroissement d'une variable du système.

TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION

Un exemple souvent utilisé est le travail des forces de pression sur un fluide :

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV \quad (2.3)$$

où la pression P_{ext} est la pression que le milieu extérieur exerce sur le fluide. Insistons sur le fait que c'est la définition du travail des forces de pression et qu'en général ce n'est pas $-PdV$ où P est la pression du fluide.

TRAVAIL RÉVERSIBLE

Le travail que l'on vient de définir est le travail qu'exerce le milieu extérieur sur le système. Pour le cas d'une transformation réversible le travail peut être exprimé en fonction des paramètres du système (et non des paramètres extérieurs). Par exemple, dans le cas des forces de pression, pour une transformation réversible, la pression du système est égale à la pression extérieure et donc

$$\delta W_{\text{rev}} = -PdV. \quad (2.4)$$

2.2.2 TRAVAIL CHIMIQUE

Lorsque le système échange des particules avec l'extérieur, il est clair que son énergie va varier puisque les particules échangées peuvent porter une énergie cinétique ou une énergie potentielle. On définit le travail chimique pour un constituant donné par

$$\delta W_{\text{chim}} = -\mu_{\text{ext}} dN_{\text{ext}} = \mu_{\text{ext}} dN. \quad (2.5)$$

où μ_{ext} est le potentiel chimique du milieu extérieur avec lequel le système échange des particules et dN_{ext} la variation du nombre de particules du réservoir de particules en contact avec le système. La conservation de la matière donne $dN_{\text{ext}} = -dN$ et justifie la deuxième égalité.

Dans le cas d'une transformation réversible, les potentiels chimiques du milieu extérieur et du système sont égaux à tout instant et donc

$$\delta W_{\text{chim rev}} = \mu dN. \quad (2.6)$$

2.2.3 CHALEUR

Un des points clés de la construction de la thermodynamique est d'avoir remarqué qu'il existe une autre forme d'échange d'énergie que les travaux mécaniques et chimiques. On définit par le terme chaleur cet autre type d'échange et donc

$$\delta Q = dU - \delta W_{\text{mec}} - \delta W_{\text{chim}} \quad (2.7)$$

où δW_{mec} est la somme de tous les travaux mécaniques reçus par le système. L'introduction de ce terme a été faite pour assurer la conservation de l'énergie. Il ne fait pas intervenir les variables extensives usuelles (U , V et N) et est donc lié aux propriétés microscopiques du système. Nous allons voir dans la suite son lien avec l'entropie du système.

2.2.4 LE PREMIER PRINCIPE

Le premier principe vu généralement en début du cursus de licence est entièrement inclus dans le postulat fondamental (qui assure que l'énergie interne est une fonction d'état du système) et dans la notion de conservation de l'énergie.

On retiendra donc en pratique que

$$dU = \delta Q + \delta W_{\text{mec}} + \delta W_{\text{chim}}. \quad (2.8)$$

2.3 LE SECOND PRINCIPE

Ce que l'on appelle usuellement second principe est une conséquence du postulat fondamental que nous avons formulé au chapitre 1. Il est très important car il ajoute une contrainte supplémentaire sur les transformations possibles : Parmi les transformations qui vérifient la conservation de l'énergie, seules celles vérifiant le second principe sont réalisables. Ce principe donne aussi un sens à l'évolution temporelle : mis à part les processus réversibles, une transformation qui a lieu dans un sens ne peut pas avoir lieu dans l'autre.

2.3.1 RETOUR SUR LE POSTULAT

Nous avons postulé que l'entropie est maximale à l'équilibre pour un système isolé. Ainsi, lorsque l'on relâche une contrainte interne, l'entropie ne peut que croître (ou rester constante si l'état de départ était celui d'entropie maximale).

Pour un système en contact avec un thermostat, la variation d'entropie du thermostat se calcule à partir de l'identité thermodynamique et est donnée par

$$\Delta S_{\mathbb{T}} = \Delta U_{\mathbb{T}}/T_{\mathbb{T}} \quad (2.9)$$

où l'indice \mathbb{T} correspond au thermostat et on a utilisé le fait que pour un thermostat, il n'y a pas d'échange de volume ou de particules avec le système et que sa température est constante¹.

De plus, la variation d'énergie interne du thermostat est égale à l'opposé de la chaleur Q reçue par le système lors de la transformation donc

$$\Delta S_{\mathbb{T}} = -Q/T_{\mathbb{T}}. \quad (2.10)$$

L'ensemble système + thermostat étant isolé on sait que l'entropie totale de ce système ne peut que croître donc

$$\Delta S + \Delta S_{\mathbb{T}} \geq 0 \quad (2.11)$$

En utilisant 2.10 on obtient

$$\Delta S \geq Q/T_{\mathbb{T}}. \quad (2.12)$$

Si la transformation est réversible, l'inégalité devient une égalité.

2.3.2 ÉNONCÉ DU SECOND PRINCIPE

La relation précédente s'applique à un système en contact avec un thermostat. On peut généraliser cette relation à une transformation quelconque en considérant que l'on passe par une succession d'états pour lesquels on applique le raisonnement précédent. On aboutit à

$$\Delta S = S_B - S_A \geq \int_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}. \quad (2.13)$$

où T_{ext} est la température du milieu extérieur à chaque point de la transformation. On appelle inégalité de Clausius cette relation. De même que précédemment, on a égalité pour une transformation réversible et, dans ce cas, la température T du système vérifie $T = T_{\text{ext}}$ à chaque instant. Pour une transformation infinitésimale réversible on a donc

$$\delta Q = T dS. \quad (2.14)$$

1. C'est la définition d'un thermostat.

2.3.3 CHALEUR ET VARIATION D'ENTROPIE

Nous avons donné deux formes pour la variation infinitésimale d'énergie interne aux équations (2.8) et (1.6) :

$$dU = TdS - PdV + \mu dN = \delta Q + \delta W_{\text{mec}} + \delta W_{\text{chim}} \quad (2.15)$$

Il est tentant d'identifier terme à terme ces deux égalités. Ceci est possible, mais seulement dans le cas d'une transformation réversible. Nous avons déjà discuté ce point pour les travaux dans la partie précédente et l'énoncé du second principe assure que pour une transformation réversible $\delta Q = TdS$. On retrouve l'idée que la chaleur et les travaux sont des quantités qui dépendent des détails de la transformation mais leur somme (ΔU) n'en dépend pas. L'énergie interne étant une fonction des variables S , V et N , la première égalité est une simple expression mathématique de la différentielle de U . C'est une propriété du système puisqu'il suffit de connaître la relation fondamentale $U(S, V, N)$ pour la calculer. Par contre, dans le membre de droite chaque terme dépend de la transformation réalisée.

2.4 EXEMPLES

2.4.1 DÉTENTE MONOTHERME D'UN GAZ PARFAIT

On considère la détente d'un gaz parfait de N particules de l'état de volume V_i à l'état de volume V_f . Cette détente est monotherme à la température T_0 .

On peut tout d'abord, à partir des principes, extraire des résultats généraux indépendants de la transformation suivie. La température finale étant identique à la température initiale, et comme l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, alors on a

$$\Delta U = 0. \quad (2.16)$$

On en déduit donc que

$$W = -Q. \quad (2.17)$$

De plus, en utilisant l'expression de l'entropie d'un gaz parfait (1.21), on obtient

$$\Delta S = Nk_B \ln \frac{V_f}{V_i}. \quad (2.18)$$

Encore une fois, ces résultats sont indépendants de la transformation.

Considérons maintenant une transformation réversible. Dans ce cas, on peut calculer le travail des forces de pressions

$$W = - \int PdV = Nk_B T_0 \ln \frac{V_f}{V_i}, \quad (2.19)$$

mais aussi la chaleur reçue par le système

$$Q = T_0 \Delta S. \quad (2.20)$$

On vérifie alors bien la relation $Q = -W$.

Considérons ensuite une transformation irréversible. Dans ce cas, on ne peut pas calculer le travail de façon générale et finalement on peut simplement écrire

$$Q \leq T_0 \Delta S. \quad (2.21)$$

2.4.2 COUPLAGE ENTRE DEUX SOLIDES

On considère deux solides isolés 1 et 2, de températures respectives T_1 et T_2 , de capacité calorifique C indépendante de la température qui sont mis en contact thermique. On étudie le système total qui est à l'équilibre dans l'état final à la température T_f et on applique l'hypothèse d'additivité.

Quel que soit le détail de la transformation, on a $\Delta U = 0$ puisqu'il n'y a pas d'échanges de chaleur ni de travail avec l'extérieur. De plus, on peut décomposer ΔU comme la somme des variations d'énergie interne de chaque solide. On a donc

$$\Delta U = 0 = C(T_f - T_1) + C(T_f - T_2). \quad (2.22)$$

Pour un solide on a, avec une très bonne approximation, $C = C_P = C_V$. On calcule la variation d'entropie en intégrant la définition de C (voir l'équation (1.8)) :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_f} C \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_f} C \frac{dT}{T}, \quad (2.23)$$

où les constantes d'intégration se sont simplifiées². En regroupant ces résultats, on obtient finalement

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad \Delta S = C \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right) \geq 0. \quad (2.24)$$

2. Si on suppose qu'on intègre la fonction $S(T, V)$, la constante d'intégration ne dépend que de V , qu'on suppose inchangé lors de la transformation.

2.4.3 ÉLECTROSTRICTION

On considère un condensateur constitué de deux plaques métalliques immergées dans un liquide de volume V maintenu à la température et à la pression P . On considère une transformation au cours de laquelle le condensateur est chargé de manière réversible en faisant varier la différence de potentiel appliquée de 0 à v_0 . On admet que dans ce cas, le volume de liquide est réduit de ΔV par un phénomène appelé électrostriction. On rappelle que pour un condensateur chargé avec la charge q à la tension v on a $q = Cv$ où C est la capacité du condensateur. De plus, lors de la charge réversible d'un condensateur d'une quantité dq , il reçoit un travail élémentaire $\delta W = vdq$. Nous allons calculer les échanges d'énergie associés à cette transformation.

Pour déterminer la différentielle de U dans ce cas particulier d'un conducteur, on considère le cas d'une transformation réversible infinitésimale et écrit le premier principe. On en déduit une expression générale de dU :

$$dU = TdS - PdV + vdq. \quad (2.25)$$

Calculons le travail mécanique reçu par le système lors d'une transformation réversible :

$$W_m = - \int PdV = -P\Delta V. \quad (2.26)$$

Le travail électrique reçu par le système lors d'une transformation réversible s'écrit

$$W_e = \int vdq = \int_0^{v_0} Cvdv = \frac{C}{2}v_0^2. \quad (2.27)$$

Enfin, la chaleur reçue lors d'une transformation réversible est donnée par

$$Q = T \int_0^{v_0} \left. \frac{\partial S}{\partial v} \right|_{T,P} dv = T \int_0^{v_0} \left. \frac{\partial q}{\partial T} \right|_{v,P} dv = T \int_0^{v_0} v \left. \frac{\partial C}{\partial T} \right|_P dv = T \left. \frac{\partial C}{\partial T} \right|_P \frac{v_0^2}{2} \quad (2.28)$$

La deuxième égalité a été obtenue en utilisant une relation Maxwell à partir de la différentielle de l'enthalpie libre (voir le chapitre 3).

2.5 DIVERTISSEMENT

2.5.1 DÉFINITION DES DIFFÉRENTS TYPES DE TRANSFORMATION

On rappelle ici le vocabulaire associé aux différents types de transformations usuelles.

- Isochore : le volume est constant tout au long de la transformation. Il n'y a pas de travail des forces de pression.
- Monobare : le système est en contact avec un réservoir à pression constante. Donc $W_{A \rightarrow B} = -P_{\text{ext}}(V_B - V_A)$.
- Isobare : la pression du système est constante. Donc $W_{A \rightarrow B} = -P(V_B - V_A)$.
- Monotherme : la température du milieu extérieur est constante.
- Isotherme : la température du système est constante.
- Adiabatique : pas d'échange de chaleur ni de matière avec le milieu extérieur.

FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

3.1 RAPPELS

Nous avons postulé que l'entropie est la fonction adaptée aux variables extensives (U, V, N) . Cette fonction contient toute l'information sur le système. On peut écrire l'entropie en fonction d'autres variables si on le souhaite mais alors cette forme ne fournira pas une description complète du système. Dans la suite, on dira que S est la bonne fonction des variables (U, V, N) ou alors que les variables (U, V, N) sont les variables naturelles de la fonction entropie.

On a vu aussi qu'on pouvait utiliser de façon équivalente l'énergie interne U pour décrire le système. Ses variables naturelles sont (S, V, N) . On voit donc qu'il faut notamment se donner l'entropie pour déterminer la fonction $U(S, V, N)$ entièrement. Par exemple, pour le gaz parfait monoatomique, considérons l'expression $U(N, V, T) = 3/2Nk_B T$. Cette forme, bien utile en général, ne contient néanmoins pas toute l'information sur le système. En effet, on ne peut pas déterminer l'équation des gaz parfaits ($PV = Nk_B T$) à partir de cette équation. Ainsi, lorsque l'on travaille avec des variables autres que (S, V, N) , ce qui est très souvent le cas en pratique, il est commode d'introduire de nouvelles fonctions pour décrire l'état du système.

3.2 FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

3.2.1 ÉNERGIE LIBRE

Considérons un système décrit par les paramètres (T, V, N) . Effectivement, il est plus commun de connaître la température d'un système que son entropie. Comment faire pour construire une fonction de ces variables à partir de l'entropie et l'énergie interne? Ce problème se résout mathématiquement en réalisant ce que l'on appelle une transformation de Legendre. Nous renvoyons le lecteur aux ouvrages cités en bibliographie pour plus de détails et nous nous contentons ici d'expliquer le principe.

Partons de la différentielle de $U(S, V, N)$:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN. \quad (3.1)$$

La différentielle de U fait apparaître la somme de trois différentielles par rapport à ses variables naturelles (S, V, N) . Pour obtenir une fonction de (T, V, N) il faut donc remplacer le terme en dS par un terme en dT . L'idée la plus simple

est de construire la fonction $F = U - TS$. Sa différentielle sera

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN. \quad (3.2)$$

L'énergie libre F ainsi définie (*Helmholtz potential en anglais*) est bien une fonction de (T, V, N) et on admettra que cette transformation à partir de U conserve bien toute l'information sur le système. De plus, on montrera au chapitre suivant que cette fonction vérifie un principe d'extremum (comme l'entropie) et que pour un système à (T, V, N) fixés l'énergie libre est minimale à l'équilibre. Ces deux propriétés justifient la construction d'une telle fonction. Notons bien ici que les quantités S , P et μ sont des fonctions de (T, V, N) .

3.2.2 AUTRES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

Pour un système décrit par les trois paramètres extensifs (S, V, N) , on peut choisir de remplacer une ou plusieurs variables extensives par la quantité intensive conjuguée : T au lieu de S , P au lieu de V et μ au lieu de N . Ceci donne *a priori* 8 choix. En réalité, seuls 7 sont valides car il n'est pas possible de décrire un système extensif seulement à partir de variables intensives. Toutes les fonctions thermodynamiques associées se construisent comme l'énergie libre. Ici, on ne citera que les plus utilisées¹.

ENTHALPIE

L'enthalpie H est définie par $H = U + PV$, ses variables naturelles sont donc (S, P, N) et sa différentielle s'écrit

$$dH = TdS + VdP + \mu dN. \quad (3.3)$$

ENTHALPIE LIBRE

L'enthalpie libre G (*Gibbs potential en anglais*) est définie par $G = U - TS + PV$, ses variables naturelles sont donc (T, P, N) et sa différentielle s'écrit

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (3.4)$$

1. Dans ce cours, nous construisons des fonctions thermodynamiques à partir de l'énergie interne. On peut aussi construire des fonctions thermodynamiques de la même façon à partir de l'entropie. On aboutit aux fonctions de Massieu qui sont peu utilisées en pratique.

GRAND-POTENTIEL

Le grand potentiel Ω est défini par $\Omega = U - TS - \mu N$, ses variables naturelles sont donc (T, V, μ) et sa différentielle s'écrit

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (3.5)$$

3.2.3 RELATIONS DE MAXWELL

Comme évoqué au chapitre 1, on peut à partir d'une différentielle exacte (d'une fonction d'état) extraire des relations de Maxwell qui reposent sur l'égalité des dérivées croisées. Pour l'énergie interne, $dU = TdS - PdV + \mu dN$ et donc

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S,N} = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_{V,N} \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial T}{\partial N} \right|_{S,V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial S} \right|_{V,N} \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial P}{\partial N} \right|_{S,V} = - \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{S,N}. \quad (3.6)$$

À partir de la différentielle de l'énergie libre, $dF = -SdT - PdV + \mu dN$ on aboutit à

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{T,N} = - \left. \frac{\partial P}{\partial N} \right|_{T,V} \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{V,N} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{T,V}. \quad (3.7)$$

En utilisant les différentielles des autres fonctions thermodynamiques, on peut construire ainsi de nombreuses autres relations que nous ne listerons pas ici. Les résultats précédents ont été présentés pour un fluide simple (*i.e.* qui ne dépend que de trois quantités (S, V, N)). Ils se généralisent à des systèmes plus complexes sans difficulté.

3.2.4 EXEMPLE

On reprend l'exemple de l'électrostriction développé à la section 2.4.3. On cherche à exprimer la variation de volume ΔV qui avait été annoncée. On rappelle l'expression de la différentielle de l'énergie interne,

$$dU = TdS - PdV + vdq. \quad (3.8)$$

Le problème étant à température, pression et différence de potentiel fixées il est plus pratique d'utiliser une nouvelle fonction thermodynamique qui a pour variables naturelles T, P et v . On construit donc la fonction G telle que

$$G = U - TS + PV - qv. \quad (3.9)$$

Sa différentielle est

$$dG = -SdT + VdP - qdv. \quad (3.10)$$

À partir de cette différentielle on peut exprimer la dépendance du volume en fonction de la différence de potentiel appliquée à l'aide d'une relation de Maxwell,

$$\left. \frac{\partial V}{\partial v} \right|_{T,P} = - \left. \frac{\partial q}{\partial P} \right|_{T,v} = -v \left. \frac{\partial C}{\partial p} \right|_{T,v}. \quad (3.11)$$

On en déduit la variation de volume lors d'une charge au potentiel v depuis un potentiel nul :

$$\Delta V = - \frac{v^2}{2} \left. \frac{\partial C}{\partial p} \right|_{T,v}. \quad (3.12)$$

3.3 RELATION DE GIBBS-DUHEM

Dans cette section, on se concentre sur un résultat qui n'est vrai que pour un corps pur et que le lecteur prendra garde à ne pas l'utiliser autrement. Le résultat que nous allons démontrer repose sur la propriété d'extensivité du système considéré.

Considérons l'enthalpie libre $G(T, P, N)$. On a donc $\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,P}$. En intégrant, on obtient $G = \mu N + f(T, P)$ où f est la "constante d'intégration" qui est ici une fonction des variables T et P (et pas de N) qui étaient fixées dans la dérivée. Or, G est extensive, et il n'est pas possible de construire une quantité extensive seulement à partir des quantités T et P . Donc f est une fonction identiquement nulle et on a

$$\boxed{G = \mu N.} \quad (3.13)$$

En comparant la différentielle de cette expression à celle de G donnée par l'équation (3.4) on aboutit à la relation dite de Gibbs-Duhem :

$$\boxed{d\mu = - \frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dP.} \quad (3.14)$$

Enfin, à partir de l'expression 3.13 et de la définition de $G = U - TS + PV$,

on aboutit à l'identité dite d'Euler² :

$$U = TS - PV + \mu N. \quad (3.15)$$

Appliquons la relation de Gibbs-Duhem à un gaz parfait à T , P et N donnés. L'équation (3.14) donne

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_{T,N} = \frac{V}{N} = \frac{k_B T}{P}. \quad (3.16)$$

On en déduit par intégration que

$$\mu = k_B T \ln P + f(T) \quad (3.17)$$

où $f(T)$ est une fonction uniquement de T .

3.4 COEFFICIENTS DE RÉPONSES

3.4.1 DÉFINITION

L'étude des systèmes thermodynamiques repose souvent sur la réponse d'un système à une variation d'un paramètre. Par exemple, comment varie l'énergie interne du système lorsque l'on change sa température. Il est donc intéressant de connaître l'expression de dérivées qui vont décrire le comportement du système ($C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,N}$, pour notre exemple). On introduit donc des coefficients de réponse, comme la capacité calorifique à volume constant C_V . Ils sont particulièrement utiles car ce sont souvent des quantités mesurables expérimentalement et qui permettent de déduire ensuite l'équation fondamentale du système. Ce sont des fonctions d'état du système. Dans la suite on se restreint aux cas où le nombre de particules N est fixé. Voici une liste des coefficients les plus communs :

- Capacité calorifique à pression constante $C_P \hat{=} \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P,N} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{P,N}$.
- Compressibilité isotherme $\chi_T \hat{=} - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{T,N}$.
- Compressibilité isentropique $\chi_S \hat{=} - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{S,N}$.

2. Cette relation doit être utilisée avec précaution. En effet, elle semble donner toute l'information sur le système sous une forme très simple. Cependant, il faut comprendre que dans cette expression on obtient $U(S, V, N)$ à condition d'explicitier T , P et μ en fonction des variables (S, V, N) ; ce qui n'a rien d'évident en général.

- Coefficient de dilatation thermique $\alpha \hat{=} \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,N}$.

3.4.2 PROPRIÉTÉS

NON-INDÉPENDANCE DES COEFFICIENTS.

Une propriété remarquable est que toutes les dérivées premières du type $\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,N}$ peuvent être exprimées seulement en fonction de trois dérivées. Cette propriété est liée au fait que beaucoup de redondances (par exemple toutes les fonctions thermodynamiques que l'on vient de définir) sont introduites dans la construction du formalisme de la thermodynamique³. On peut par exemple choisir les quantités C_P , α et χ_T pour définir toutes les autres dérivées. On voit donc ici l'importance de ces coefficients de réponse, puisque la connaissance de trois d'entre eux pour un système donné permet de calculer tous les coefficients de réponse du système⁴.

MANIPULATION

Si les coefficients de réponse ne sont pas indépendants, il est donc souhaitable de pouvoir les exprimer en fonction les uns des autres. Pour ce faire, on utilise un arsenal de propriétés des fonctions à plusieurs variables. Nous donnons ci-dessous deux expressions utiles pour calculer un coefficient de réponse donné en fonction, par exemple, de C_P , α et χ_T .

Soit trois grandeurs thermodynamiques associés au fluide à l'équilibre : X, Y et Z reliées par une équation d'état. La quantité X est une fonction de Y et Z : $X(Y, Z)$. De même on a $Y(X, Z)$ et $Z(X, Y)$. Alors on montre que

$$\boxed{\left. \frac{\partial X}{\partial Y} \right|_Z = \frac{1}{\left. \frac{\partial Y}{\partial X} \right|_Z} = - \frac{\left. \frac{\partial Z}{\partial Y} \right|_X}{\left. \frac{\partial Z}{\partial X} \right|_Y}} \quad (3.18)$$

On notera bien la présence du signe dans le terme de droite.

3. Il est important de remarquer que cette redondance est cruciale pour pouvoir faire des calculs simples.

4. La démonstration de cette propriété repose sur le fait que les coefficients de réponse dépendent des dérivées secondes des fonctions thermodynamiques, par exemple $C_P = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$. Or, pour une fonction thermodynamique donnée, par exemple G , il n'y a que trois dérivées secondes possibles à N constant ($\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$, $\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}$ et $\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}$).

Soit f une fonction des variables X et Y . Soit Z une autre fonction de ces mêmes variables. Alors

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial X} \Big|_Y = \frac{\partial f}{\partial X} \Big|_Z + \frac{\partial f}{\partial Z} \Big|_X \frac{\partial Z}{\partial X} \Big|_Y} \quad (3.19)$$

À partir de ces formules et des relations de Maxwell, on peut donc obtenir n'importe quel coefficient de réponse. Des méthodes systématiques sont détaillées en bibliographie mais sortent du cadre de ce cours.

3.4.3 RELATIONS ENTRE LES COEFFICIENTS

Les coefficients de réponse peuvent s'exprimer en fonction les uns des autres, nous citons ici deux relations utiles que nous laissons au lecteur le soin de démontrer :

– La relation de Mayer :

$$C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\chi_T} \quad (3.20)$$

– La relation de Reech :

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\chi_T}{\chi_S} \quad (3.21)$$

3.4.4 EXEMPLES D'APPLICATION

COMPRESSION ISOTHERME RÉVERSIBLE

On cherche à connaître la variation d'entropie d'un fluide dS suite à une compression dP isotherme réversible. On souhaite donc déterminer $\frac{\partial S}{\partial P} \Big|_{T,N}$. En utilisant une relation de Maxwell liée à l'enthalpie libre, on a directement

$$\frac{\partial S}{\partial P} \Big|_{T,N} = \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P,N} = -\alpha V. \quad (3.22)$$

COMPRESSION ADIABATIQUE RÉVERSIBLE

On étudie le même cas que précédemment mais dans une situation adiabatique plutôt qu'isotherme et on cherche à déterminer la variation de température

via le coefficient $\frac{\partial T}{\partial P} \Big|_{S,N}$. En utilisant la relation (3.18), on obtient :

$$\frac{\partial T}{\partial P} \Big|_{S,N} = - \frac{\frac{\partial S}{\partial P} \Big|_{T,N}}{\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{P,N}} \quad (3.23)$$

Le dénominateur fait intervenir la capacité calorifique à pression constante : $C_P = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{P,N}$. Comme nous l'avons vu dans l'exemple précédent, le numérateur fait intervenir le coefficient de dilatation thermique $\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P,N}$. On obtient donc la quantité recherchée simplement en fonction des coefficients souhaités :

$$\frac{\partial T}{\partial P} \Big|_{S,N} = \frac{TV\alpha}{C_P}. \quad (3.24)$$

L'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Le but de ce chapitre est de déterminer comment un système évolue d'une situation initiale vers sa situation d'équilibre. On sait que le critère de conservation de l'énergie est insuffisant pour déterminer l'état final vers lequel va évoluer un système placé hors d'équilibre. C'est pour cela qu'il a été nécessaire d'introduire la notion d'entropie qui permet de justifier l'évolution spontanée d'un système vers l'équilibre. Dans le postulat, nous avons affirmé que pour un système isolé, l'entropie doit être maximale à l'équilibre. Dans ce chapitre, nous allons détailler les implications de ce postulat pour un système isolé. Puis, à partir de ce postulat, nous déterminerons d'autres principes d'extremum reposant sur les fonctions thermodynamiques introduites au chapitre 3 pour donner la condition d'équilibre d'un système en contact avec un ou plusieurs réservoirs.

4.1 DEUX SYSTÈMES GLOBALEMENT ISOLÉS

4.1.1 PRINCIPE : EXPLICITONS LE POSTULAT

On considère un système à l'équilibre et isolé (soit à U , V et N fixés). Dans cette partie, nous laissons ces variables fixées et le système n'a donc aucune raison d'évoluer si on ne modifie pas ces variables dites *externes*. Par contre, nous allons considérer une contrainte qui est fixée dans l'état d'équilibre initial puis qu'on relâche. On cherche à déterminer le nouvel état d'équilibre du système sans cette contrainte.

Prenons un exemple. On considère une enceinte fermée, séparée en deux parties par un piston. L'enceinte et le piston sont rigides, adiabatiques et imperméables. Dans l'état d'équilibre initial, l'équilibre est contraint et le volume, l'énergie interne et le nombre de particules de chaque compartiment sont fixés. Le système est défini par la donnée des paramètres suivant : $U_1, N_1, V_1, U_2, V_2, N_2$. On peut définir l'énergie interne du compartiment 1 U_1 comme une variable *interne* du système. Cette contrainte est ensuite relâchée et notre objectif est de déterminer le nouvel équilibre du système (et donc $U_{1_{eq}}$) en fonction des paramètres initiaux $U_1, U_2, N_1, N_2, V_1, V_2$. Le postulat implique que l'état d'équilibre est obtenu pour une valeur de la variable interne pour laquelle l'entropie qu'aurait le système s'il était contraint avec cette valeur serait maximale. Si nous reprenons notre exemple, cela veut dire que pour chaque valeur possible de U_1 , on doit calculer l'entropie qu'aurait le système s'il était contraint à cette valeur de U_1 . La valeur de U_1 qui donne l'entropie maximale, $U_{1_{eq}}$, est celle qui est réalisée à l'équilibre et alors l'entropie vaut $S(U_{1_{eq}})$.

Insistons bien sur la démarche. Nous ne savons calculer l'entropie d'un système qu'à l'équilibre. Sans la contrainte, l'entropie à l'équilibre n'a qu'une seule valeur possible $S(U_{1_{eq}})$. Toutes les autres valeurs possibles de $S(U_1)$ ne correspondent pas à des états d'équilibre. Pour faire le calcul, on raisonne en calculant l'entropie si on avait contraint $S(U_1)$.

4.1.2 CONTACT THERMIQUE ENTRE DEUX SYSTÈMES

Appliquons quantitativement la démarche décrite ci-dessus à notre exemple. On suppose que l'entropie du système est additive et donc

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2). \quad (4.1)$$

Dans la suite, V_1, V_2, N_1 et N_2 sont fixés et on n'explicitera plus la dépendance de l'entropie en fonction de ces paramètres. De plus, l'énergie totale U étant conservée et en utilisant l'hypothèse d'additivité,

$$U = U_1 + U_2, \quad (4.2)$$

on peut ramener le problème à une seule variable interne, U_1 , les autres quantités (telles que U) étant des paramètres fixes du problème. On a donc

$$S = S_1(U_1) + S_2(U - U_1). \quad (4.3)$$

Or, le postulat impose qu'à l'équilibre

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = 0. \quad (4.4)$$

Or, d'après (4.3),

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = 0 = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2}. \quad (4.5)$$

On reconnaît l'expression des températures T_1 et T_2 des deux systèmes. La condition d'équilibre (4.4) donne

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}, \quad (4.6)$$

et on a donc égalité des températures. Ce résultat, tout à fait général, montre que deux corps mis en contact thermique on, à l'équilibre, la même température. De plus, la résolution de l'équation $T_1(U_1) = T_2(U - U_1)$ (qui nécessite de

préciser la relation fondamentale du système étudié) donne en pratique la valeur de U_1 à l'équilibre pour un système donné.

On peut relier plus directement la condition de maximum d'entropie avec notre intuition. Considérons une situation initiale telle que $T_1 > T_2$. Nous avons vu que

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1. \quad (4.7)$$

Donc la condition $T_1 > T_2$, combinée avec $dS > 0$, implique que $dU_1 < 0$. Le système 1, qui était le plus chaud, va donc perdre de l'énergie. On en conclut que le corps le plus chaud cède de l'énergie au corps le plus froid.

4.1.3 CONTACT THERMIQUE ET ÉCHANGE DE VOLUME

Le raisonnement précédent se généralise à de nombreuses configurations d'équilibre entre les systèmes. Nous traitons succinctement le même problème que précédemment mais on suppose qu'à l'instant initial, le piston est laissé libre de se déplacer. Le raisonnement pour déterminer l'état d'équilibre est le même que précédemment, on maximise l'entropie à l'équilibre par rapport aux variables internes libres. Dans ce problème, les variables internes sont comme précédemment U_1 , mais aussi V_1 (sachant que $V_2 = V - V_1$). La condition d'entropie maximale devient donc

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_1} \right) dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_1} \right) dV_1 = 0. \quad (4.8)$$

On aboutit ainsi directement aux conditions

$$\begin{cases} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \\ \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0. \end{cases} \quad (4.9)$$

On voit donc que la condition d'équilibre entraîne l'égalité des températures et des pressions entre les deux systèmes.

De même, pour un piston qui est rendu diathermane et perméable à l'instant initial, on obtient l'égalité des températures et des potentiels chimiques.

4.1.4 POSTULAT POUR L'ÉNERGIE INTERNE

Nous avons annoncé au chapitre 1 que l'énergie interne devait être minimale à l'équilibre. Une démonstration formelle peut être trouvée en bibliographie.

Pour faire simple, nous justifions ici cette assertion graphiquement grâce à la figure 4.1. Plaçons nous tout d'abord à énergie interne fixée. Le point d'équilibre E est donné par l'intersection entre la courbe représentant l'équation fondamentale et le plan U fixée et correspond à un maximum de S . Si on fixe l'entropie, le point d'équilibre est bien sûr toujours le même. On voit qu'il correspond cette fois à un minimum de l'énergie interne.

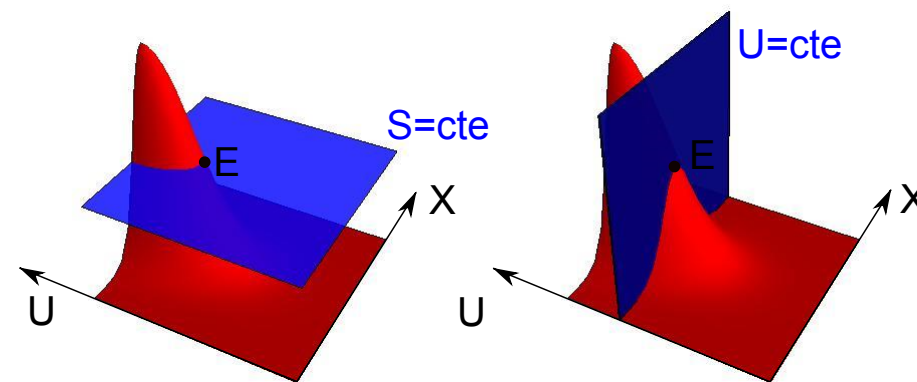


FIGURE 4.1 – Minimum de l'énergie à l'équilibre

4.2 GÉNÉRALISATION

4.2.1 PRINCIPE

Nous avons montré que pour un système isolé, l'application du postulat d'extremum de l'entropie permet de déterminer l'état d'équilibre du système. On dit que dans cette situation, l'entropie (et l'énergie interne) jouent le rôle d'un potentiel thermodynamique : l'application de la condition d'extremum détermine l'équilibre. Que se passe-t-il pour un système non isolé ? Nous n'avons qu'un seul postulat sur l'entropie mais, pour un système en contact avec des réservoirs, nous pourrions appliquer ce postulat au système total incluant le réservoir que l'on va supposer isolé¹. Nous allons ainsi obtenir des conditions d'extremum sur les autres fonctions thermodynamiques introduites au chapitre 3.

1. Comme lors de la discussion du chapitre 2 sur le second principe.

4.2.2 CONTACT AVEC UN THERMOSTAT

Considérons un système d'énergie interne U et d'entropie S en contact avec un thermostat à la température $T_{\mathbb{T}}$ et d'entropie $S_{\mathbb{T}}$ et d'énergie interne $U_{\mathbb{T}}$. A l'équilibre, l'énergie interne de l'ensemble est minimale :

$$dU + dU_{\mathbb{T}} = 0, \quad (4.10)$$

et l'entropie est maximale :

$$dS + dS_{\mathbb{T}} = 0, \quad (4.11)$$

Sachant que $dU_{\mathbb{T}} = T_{\mathbb{T}}dS_{\mathbb{T}}$, on obtient

$$d(U - T_{\mathbb{T}}S) = 0. \quad (4.12)$$

On a donc une condition d'extremum sur la quantité $U - T_{\mathbb{T}}S$, qui ressemble fortement à une énergie libre. Cependant², ce n'est pas l'énergie libre du système qui est $F = U - TS$. Par contre, à l'équilibre on a $T = T_{\mathbb{T}}$.

La condition d'équilibre est donc, pour un système en contact avec un thermostat, que l'énergie libre du système, évaluée à la température $T_{\mathbb{T}}$, est extrémale à l'équilibre.

Nous n'avons pas discuté si l'extremum est un maximum ou un minimum. Par souci de brièveté, nous passons rapidement sur ce point sans écrire toutes les équations. En effet, on remarque ici que la condition (4.10) est une condition de minimum de l'énergie interne (la dérivée seconde est positive). La condition (4.12) est donc aussi une condition de minimum.

4.2.3 CONTACT AVEC UN THERMOSTAT ET UN PRESSIOSTAT

Pour un système à température $T_{\mathbb{R}}$ et pression $P_{\mathbb{R}}$ fixées par des réservoirs extérieurs, un raisonnement similaire conduit à la condition d'équilibre

$$d(U - T_{\mathbb{R}}S + P_{\mathbb{R}}V) = 0, \quad (4.13)$$

qui indique que

l'enthalpie libre d'un système en contact avec un thermostat et un pressiostat et évaluée à la température $T_{\mathbb{R}}$ et à la pression $P_{\mathbb{R}}$, est minimale.

2. L'équilibre ne correspond donc pas à la condition d'extremum de la quantité $U - TS$ pour n'importe quelle valeur de T .

4.3 ÉCHANGES D'ÉNERGIE

Dans cette section, on considère des exemples de processus et on va déterminer les expressions des échanges d'énergie que peut faire le système avec l'extérieur en fonction des variations des fonctions thermodynamiques adaptées.

4.3.1 ÉCHANGE DE CHALEUR

Si un système n'échange aucun travail mécanique ou chimique avec l'extérieur alors la chaleur reçue par le système Q vaut par définition,

$$Q = \Delta U \quad (4.14)$$

De même, pour une transformation à pression constante P_{ext} , le travail des forces de pression vaut $-P_{\text{ext}}\Delta V$ et donc

$$Q = \Delta U + P_{\text{ext}}\Delta V = \Delta H. \quad (4.15)$$

On notera que la deuxième égalité vient du fait que la pression dans les états initial et final vaut P_{ext} .

4.3.2 TRAVAIL RÉCUPÉRABLE

Il est souvent intéressant d'estimer le travail que l'on peut extraire d'un système, usuellement appelé dans ce cas machine thermique. Pour une transformation monotherme, on peut déterminer une expression simple faisant intervenir l'énergie libre.

On s'intéresse au travail que l'on peut extraire du système et que l'on note dans la suite $(-W)$ pour insister sur le fait que c'est l'opposé du travail reçu. Pour une transformation entre deux états d'équilibre à la température T_{ext} , on a

$$\Delta U = W + Q \quad (4.16)$$

et

$$T_{\text{ext}}\Delta S \geq Q. \quad (4.17)$$

On en déduit directement que

$$(-W) \leq \Delta(U - T_{\text{ext}}S) = -\Delta F. \quad (4.18)$$

Comme précédemment on utilise le fait que le système est à l'équilibre à la température T_{ext} dans les états initial et final. Le travail maximal que l'on

peut extraire d'un système est donc donné par la variation d'énergie libre ΔF . Ce travail atteint sa borne supérieure dans le cas limite d'une transformation réversible.

4.4 DIVERTISSEMENTS

4.4.1 CONDITIONS DE STABILITÉ

Dans tout ce chapitre, nous n'avons abordé qu'une partie du principe d'extremum des fonctions thermodynamiques qui est la nullité de la dérivée première. Cette condition indique que la fonction a un extremum, mais ne précise pas s'il s'agit d'un maximum ou d'un minimum. Considérons le cas d'un système isolé et étudions la fonction $S(U, V)$. Cette relation fondamentale doit être une fonction concave³ des variables U et V . Si on exprime ce critère localement on doit avoir les trois conditions suivantes pour la fonction entropie :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Big|_{V,N} \leq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Big|_{U,N} \leq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 \leq 0 \quad (4.19)$$

Des conditions similaires existent pour les autres fonctions thermodynamiques (voir bibliographie). Ces relations sont très importantes car elles permettent de démontrer la positivité de plusieurs coefficients de réponse :

$$C_P \geq C_V \geq 0 \quad \text{et} \quad \chi_T \geq \chi_S \geq 0. \quad (4.20)$$

Notons enfin que les critères que l'on vient d'annoncer sont des critères locaux : pour l'entropie ces conditions impliquent que l'extremum considéré est un maximum ; mais il peut y avoir plusieurs maxima locaux. L'état d'équilibre est défini par le maximum global de la fonction S .

3. Sinon le système pourrait transférer de l'énergie d'une région à l'autre de l'espace et devenir inhomogène.

DEUXIÈME PARTIE

INTRODUCTION À LA PHYSIQUE STATISTIQUE

LE GAZ PARFAIT : APPROCHE MICROSCOPIQUE

PRÉAMBULE : QU'EST-CE QUE LA PHYSIQUE STATISTIQUE ?

Cette partie du cours est consacrée à une approche de la physique statistique. La physique statistique a pour but de décrire les systèmes thermodynamiques à partir de leurs propriétés microscopiques. Bien entendu, les systèmes contenant un grand nombre de particules, il est impossible de décrire de façon exacte le comportement de chaque particule comme on le ferait en mécanique. D'une part, parce qu'il faudrait donner, par exemple, la position et la vitesse d'un trop grand nombre de particules et d'autre part, parce que des effets de chaos apparaissent rapidement. On s'intéresse donc aux propriétés statistiques du comportement microscopique. Pour un système microscopique donné, on va plutôt s'intéresser à la distribution de probabilité d'avoir le système dans un état donné. Cette approche a du sens si, à l'équilibre, la distribution de probabilité est stationnaire. Cette stationnarité est permise par la présence de l'agitation microscopique qui permet, par exemple via les collisions, de redistribuer les quantités microscopiques (voir l'exemple de la vitesse dans un gaz ci-dessous). La pertinence de la physique statistique réside notamment dans le fait qu'on peut retrouver les résultats de la thermodynamique usuelle à partir de cette approche purement microscopique. Nous verrons que cela consiste essentiellement à réaliser des moyennes sur les distributions de probabilités microscopiques. Mais la physique statistique permet aussi d'aller plus loin et de prédire, par exemple, les fluctuations d'un système autour de sa valeur d'équilibre.

Dans ce premier cours, on étudie en détail un système simple, le gaz parfait monoatomique à l'équilibre avec un thermostat à la température T . Nous allons montrer qu'à partir des hypothèses du modèle microscopique on peut déterminer la pression, l'énergie interne, et la température du système.

5.1 MODÈLE DU GAZ PARFAIT

5.1.1 LE MODÈLE

On considère un ensemble de N particules ponctuelles de masse m confinées dans une boîte de volume V . On suppose qu'aucun potentiel extérieur ne s'applique sur les particules, on néglige notamment la gravité. L'énergie du système est donné par la somme des énergies cinétiques de chaque particule

$$E = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2. \quad (5.1)$$

C'est l'énergie au sens mécanique du terme et ce n'est pas l'énergie interne du système au sens thermodynamique.

Ces particules n'interagissent que via des collisions élastiques qui modifient leur direction mais pas l'énergie cinétique totale. Les collisions sont essentielles dans ce modèle. S'il n'y avait pas de collisions entre les particules nous ne pourrions pas introduire la notion de température car les particules n'atteindraient pas un état d'équilibre thermodynamique. Ces collisions servent à assurer que les vecteurs positions et vitesses de chaque particule suivent à l'équilibre une distribution bien définie.

5.1.2 LES COLLISIONS

Pour caractériser les collisions dans un gaz on introduit deux quantités : le libre parcours moyen ℓ et la section efficace σ .

Le libre parcours moyen est la distance typique qu'une particule parcourt entre deux collisions. Le temps typique entre deux collisions est donc donné par le libre parcours moyen divisé par la vitesse typique des particules du gaz. Pour un gaz à température ambiante et pression atmosphérique il est de l'ordre de 100 nm. Le libre parcours moyen dépend bien sûr de la densité du système. Plus la densité est élevée, plus le libre parcours moyen est faible. Pour modéliser simplement les interactions entre particules, on introduit donc la section efficace σ qui traduit la "surface effective" des particules qui entrent en collision :

$$\ell \propto \frac{1}{n\sigma}. \quad (5.2)$$

On a utilisé le signe \propto car on ajoute souvent un facteur numérique dans la définition suivant la définition exacte du terme "moyen" dans ℓ .

5.2 DISTRIBUTION DES VITESSES

5.2.1 NOTION DE DISTRIBUTION

Nous avons dit qu'à l'équilibre la vitesse d'une particule est une quantité aléatoire. Elle n'est cependant pas quelconque. La probabilité de mesurer une vitesse donnée pour une particule du gaz suit une loi de probabilité bien définie. La vitesse étant une variable continue, cette loi de probabilité est continue. Quelques éléments sur la manipulation des distributions de probabilité continues sont données en appendice à la fin de ces notes. Nous définissons ici les concepts essentiels.

On appelle $f(\vec{v})$ la densité de probabilité de trouver une particule avec le vecteur vitesse \vec{v} compris entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$. La probabilité que la vitesse de la particule soit comprise entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$ est donc

$$f(\vec{v})d^3v. \quad (5.3)$$

où d^3v s'écrit par exemple $dv_x dv_y dv_z$ en coordonnées cartésiennes et définit le volume dans l'espace des vitesses à l'intérieur duquel on détermine la probabilité d'obtenir la vitesse. La densité de probabilité n'est pas une probabilité. C'est une quantité qui a la dimension de l'inverse d'une vitesse au cube pour assurer que la probabilité écrite ci-dessus soit bien sans dimension. L'objet de la suite de ce chapitre est de déterminer et de caractériser cette distribution de vitesse.

5.2.2 DISTRIBUTION DE MAXWELL-BOLTZMANN

Pour le cas du gaz parfait monoatomique qui nous intéresse ici on va montrer que la distribution de probabilité en vitesse est donnée par la loi dite de Maxwell-Boltzmann :

$$f(\vec{v}) \propto e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (5.4)$$

où v^2 est la norme au carré du vecteur vitesse. Le facteur de proportionnalité est donné par la condition de normalisation de la distribution de probabilité qui implique que l'intégrale de la densité de probabilité sur toute les vitesses possibles doit valoir 1 :

$$\int d^3v f(\vec{v}) = 1. \quad (5.5)$$

On note que la notation $\int d^3v$ correspond à l'intégration sur les trois directions de l'espace sur \mathbb{R} dans chaque direction puisqu'il n'y a aucune contrainte sur les valeurs possibles des vitesses :

$$\int d^3v \longleftrightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \quad (5.6)$$

En utilisant la formule

$$\int_{-\infty}^{+\infty} du e^{-\alpha u^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad (5.7)$$

on obtient le préfacteur manquant et la distribution de Maxwell-Boltzmann s'écrit donc

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}. \quad (5.8)$$

5.2.3 JUSTIFICATION

On peut démontrer la forme gaussienne de la distribution de vitesse simplement à partir de l'hypothèse d'isotropie de la distribution de vitesse (voir Hulin p 329). On choisit ici d'illustrer cette dépendance via la méthode de bilan détaillé.

On considère la collision de deux particules avec des vitesses \vec{v}_1 et \vec{v}_2 . A la suite de la collision les deux particules ont des vitesses \vec{v}_3 et \vec{v}_4 . L'hypothèse de bilan détaillé consiste à dire qu'à l'équilibre le taux de collisions $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}_3, \vec{v}_4)$ doit être identique au taux de collision $(\vec{v}_3, \vec{v}_4) \rightarrow (\vec{v}_1, \vec{v}_2)$ pour assurer que la distribution de vitesse est stationnaire. Ces taux de collisions sont proportionnels aux densités de probabilité. En utilisant l'isotropie, on en déduit que les taux de collisions ne dépendent que de la norme des vitesses et donc seulement de l'énergie. On a donc

$$f(\varepsilon_1)f(\varepsilon_2) = f(\varepsilon_3)f(\varepsilon_4), \quad (5.9)$$

ou encore

$$\ln f(\varepsilon_1) + \ln f(\varepsilon_2) = \ln f(\varepsilon_3) + \ln f(\varepsilon_4). \quad (5.10)$$

Comme les collisions sont élastiques, on a aussi,

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_3 + \varepsilon_4. \quad (5.11)$$

On en déduit donc que $\ln(f)$ est une fonction affine de l'énergie et donc quadratique de la vitesse. Ainsi, on obtient

$$f(\vec{v}) \propto e^{-\alpha v^2}. \quad (5.12)$$

Ce raisonnement ne nous donne pas le coefficient α . On admettra ici qu'il vaut $\frac{m}{2k_B T}$. Ce choix se justifie *a posteriori* afin de retrouver l'équation d'état des gaz parfaits comme on le verra plus loin. Cette forme permet ainsi de définir ce que l'on appelle communément la température cinétique : on peut définir une température à partir de la largeur de la distribution en vitesse d'un gaz parfait.

5.3 PROPRIÉTÉS DE LA DISTRIBUTION DE VITESSE

Connaissant la distribution de vitesse, on peut en déduire différentes propriétés de cette distribution.

La vitesse moyenne $\langle \vec{v} \rangle$ définie par

$$\langle \vec{v} \rangle = \int d^3v f(\vec{v}) \vec{v} \quad (5.13)$$

est nulle car l'intégrale considérée est impaire. La probabilité d'avoir une particule se déplaçant dans une direction donnée est égalé à celle d'avoir une particule dans la direction opposée :

$$\langle \vec{v} \rangle = 0. \quad (5.14)$$

À partir de la distribution du vecteur vitesse on peut en déduire les distributions de vitesse suivant un axe donné. Par exemple, si on appelle $f(v_x)$ la densité de probabilité pour la la projection du vecteur vitesse suivant x , on obtient

$$f(v_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}. \quad (5.15)$$

La distribution de vitesse est isotrope, c'est-à-dire que la distribution de vitesse est la même dans n'importe quelle direction, car $f(v_x) = f(v_y) = f(v_z)$. La distribution de vitesse ne dépend donc que de la norme de la vitesse.

Il est donc utile de choisir plutôt les coordonnées sphériques (dans l'espace des vitesses) pour écrire la distribution de vitesse :

$$f(v, \theta, \phi) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}. \quad (5.16)$$

On en déduit que

$$f(v) = \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} v^2 f(v, \theta, \phi) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}. \quad (5.17)$$

On notera bien ici que la variable est $v = \|\vec{v}\|$.

A partir de cette formule, on peut calculer la variance de la distribution de vitesse ($\text{Var}(\vec{v}) = \langle v^2 \rangle - \langle \vec{v} \rangle^2$) et on définit la vitesse quadratique moyenne v_q comme la racine de cette variance :

$$\langle v^2 \rangle = v_q^2 = \int_0^\infty dv v^2 f(v) = \frac{3k_B T}{m}. \quad (5.18)$$

Pour l'air à température ambiante, cette vitesse est de l'ordre de 500 m.s^{-1} . C'est cette valeur qui donne la vitesse typique des particules dans le gaz.

5.4 GRANDEURS MACROSCOPIQUES

À partir des résultats précédents, nous allons retrouver les expressions des grandeurs macroscopiques caractérisant le gaz parfait et qui sont usuellement utilisées en thermodynamique.

5.4.1 ÉNERGIE INTERNE

À partir de la distribution de vitesse, on retrouve directement l'énergie interne du système donnée par

$$U = \langle E \rangle = \frac{1}{2} m \sum_i \langle v_i^2 \rangle = \frac{1}{2} m N v_q^2 = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (5.19)$$

Nous notons que mise à part la dernière égalité tout le reste est vrai pour une distribution de vitesse quelconque.

5.4.2 PRESSION

Nous allons déterminer la pression à partir de la description microscopique du système. Nous définissons la pression comme la projection de la quantité de mouvement sur la normale à la surface dq reçue par unité de surface dS et par unité de temps dt . On considère une surface orthogonale à l'axe Oz .

Une particule arrivant en incidence normale par rapport à la surface à la vitesse v transfère une impulsion $2mv$. Pour une incidence quelconque, il suffit de remplacer v par v_z . Il faut ensuite déterminer le nombre de particules qui rebondissent sur la surface pendant le temps dt . Ce nombre est donné par le volume $dS v_z dt$ fois la densité N/V de particules. Enfin, on somme sur la distribution de vitesse en se restreignant aux v_z positifs :

$$P = \frac{dq}{dS dt} = \iint dv_x dv_y \int_{v_z > 0} dv_z \frac{2N}{V} m v_z^2 f(\vec{v}) = \frac{Nm}{V} \langle v_z^2 \rangle \quad (5.20)$$

où on a utilisé le fait que l'intégrale sur $v_z > 0$ vaut par parité la moitié de l'intégrale sur tous les v_z . Par isotropie, $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$

$$P = \frac{dq}{dS dt} = \frac{Nm}{3V} v_q^2 \quad (5.21)$$

Ce qu'on peut récrire à l'aide de (5.19) comme

$$\boxed{PV = \frac{2}{3}U}, \quad (5.22)$$

ce qui, pour la distribution de Boltzmann donne l'équation d'état des gaz parfaits,

$$PV = Nk_B T. \quad (5.23)$$

Ce résultat justifie donc le choix du coefficient devant v^2 dans l'équation (5.8) définissant la distribution de Boltzmann.

5.5 DIVERTISSEMENTS

5.5.1 DISTRIBUTION DE PROBABILITÉ

Dans ce cours nous n'avons parlé que de la distribution de vitesse des particules. Néanmoins, pour décrire l'état microscopique de la particule il faut aussi prendre en compte sa position \vec{r} . On s'intéresse donc à une distribution $f(\vec{r}, \vec{v})$. Dans le cas du gaz parfait, cette distribution est indépendante de la position : il est aussi probable de trouver la particule autour de n'importe quelle position. On a donc toujours

$$f(\vec{r}, \vec{v}) \propto e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}. \quad (5.24)$$

Cependant, il faut faire attention à la normalisation. On attend en effet que

$$\int d^3v d^3r f(\vec{r}, \vec{v}) = 1. \quad (5.25)$$

Pour un gaz confiné dans un volume V ceci implique que

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = \frac{1}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}. \quad (5.26)$$

On a aussi

$$f(\vec{v}) = \int d^3r f(\vec{r}, \vec{v}). \quad (5.27)$$

On verra dans la suite que dans certaines situations la fonction $f(\vec{r}, \vec{v})$ dépend aussi de \vec{r} . Par exemple, dans le cas de l'atmosphère, la densité de l'air est plus importante à faible altitude à cause de la pesanteur et il est donc plus probable d'avoir une particule autour d'une valeur faible de l'altitude.

5.5.2 LARGEUR DOPPLER D'UNE RAIE SPECTRALE

Il existe de nombreuses façons d'observer la distribution de Maxwell-Boltzmann pour un gaz. Une expérience particulièrement élégante est la spectroscopie Doppler que nous allons décrire ici.

TRANSITION ATOMIQUE

Les atomes possèdent des niveaux d'énergie électroniques entre lesquels on peut réaliser des transitions via l'émission de lumière dans le domaine optique. Par exemple, le sodium a une transition pour une longueur d'onde de 589 nm. Lorsque l'on envoie un laser à cette longueur d'onde sur un atome au repos, celui va absorber des photons du laser et les réémettre par fluorescence dans toutes les directions de l'espace¹.

EFFET DOPPLER

Pour un atome se déplaçant à la vitesse v , il faut prendre en compte l'effet Doppler : la fréquence effective vu par l'atome est décalée suivant la loi :

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right) \quad (5.28)$$

où v est la valeur de la vitesse suivant la direction de propagation du laser, ν la fréquence effective du laser, ν_0 la fréquence réelle du laser (et donc vue par un atome au repos) et c la vitesse de la lumière. Pour un gaz usuel, avec des vitesses de l'ordre de 300 m.s^{-1} , on a $v/c \approx 10^{-6}$. Cette correction peut paraître faible mais elle est grande devant la largeur en fréquence de la raie qui vaut environ 10 MHz pour le sodium soit 2×10^{-8} de la fréquence centrale.

RAIE SPECTRALE

Pour un gaz possédant une distribution de vitesse, on s'attend à observer de la fluorescence sur une plage de fréquence du laser beaucoup plus grande que la largeur "naturelle" de la transition. C'est-à-dire pour notre exemple sur une largeur d'environ 1 GHz. Cet effet est essentiel pour décrire le fonctionnement des lasers à gaz par exemple et est facilement observable si l'on possède une source laser accordable en fréquence.

1. La largeur en longueur d'onde sur laquelle l'atome absorbe la lumière est très faible, de l'ordre 0.00001 nm)

SYSTÈME À L'ÉQUILIBRE AVEC UN THERMOSTAT

Dans le chapitre précédent nous avons établi la distribution de vitesse dans un gaz parfait qui est donnée par la distribution de Maxwell-Boltzmann. Dans ce chapitre nous voyons que cette forme de distribution se généralise pour un système quelconque en équilibre avec un thermostat. A partir de ce résultat nous déterminons les grandeurs macroscopiques associées à cette description microscopique des systèmes en utilisant notamment la définition statistique de l'entropie.

6.1 FACTEUR DE BOLTZMANN

Nous avons vu au chapitre précédent que la densité de probabilité de la vitesse \vec{v} d'une particule dans un gaz parfait avec un volume V et un nombre de particules N fixés, est donnée par

$$f(\vec{v}) \propto e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}. \quad (6.1)$$

Or, la quantité $mv^2/2$ est l'énergie cinétique de la particule et comme c'est un gaz parfait, c'est aussi son énergie totale. On remarque donc que sur cet exemple, on a

$$f(E) \propto e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (6.2)$$

ou, autrement dit, la (densité de) probabilité d'avoir une énergie donnée est proportionnelle¹ à $e^{-\frac{E}{k_B T}}$. Ce résultat est en fait général pour un système à l'équilibre à la température T et on appelle facteur de Boltzmann la quantité $e^{-\frac{E}{k_B T}}$. Cette propriété est vraie aussi bien pour une distribution discrète que pour une distribution continue des énergies accessibles à la particule considérée.

On donne usuellement le nom de statistique canonique ou de Gibbs à cette distribution. Le formalisme détaillé de la statistique canonique sera vu en master. On se contentera dans ce cours de l'étudier dans quelques cas particuliers.

Pour alléger les notations il est d'usage d'introduire la quantité β définie par

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (6.3)$$

1. Le coefficient de proportionnalité étant bien sûr indépendant de l'énergie E .

6.2 SYSTÈME À DEUX NIVEAUX

6.2.1 POSITION DU PROBLÈME

On considère un système possédant deux niveaux discrets, $|0\rangle$ et $|1\rangle$, non dégénérés d'énergies respectives ε_0 et $\varepsilon_1 > \varepsilon_0$ et à l'équilibre à la température T . Cette situation peut décrire les spins des atomes dans un solide magnétique, un atome dans un gaz qui peut émettre des photons depuis le niveau excité,...

Dans une telle situation, on s'attend à avoir une certaine probabilité d'observer le système soit dans l'état $|0\rangle$ soit dans l'état $|1\rangle$. Le fait que le résultat ne soit pas certain n'a rien de quantique. On ne traite pas le cas d'une superposition cohérente $|0\rangle + |1\rangle$ du système. C'est l'agitation thermique qui donne une certaine probabilité de peupler l'état excité. Ceci peut se comprendre du point de vue microscopique en imaginant que le système passe sans arrêt de l'état $|0\rangle$ à l'état $|1\rangle$ puis de l'état $|1\rangle$ à l'état $|0\rangle$ sous l'effet de l'agitation thermique. A température nulle, on s'attend à ce que le système soit dans l'état de plus basse énergie, soit $|0\rangle$ dans notre cas.

6.2.2 ÉTATS MICROSCOPIQUE ET MACROSCOPIQUE

Dans la suite on utilisera les notions d'états microscopiques et macroscopiques. On appelle état microscopique une configuration de l'état du système qui précise le niveau d'énergie pour chaque particule. Pour le système à deux niveaux, il y a donc deux états microscopiques possibles. Si on considère N systèmes à deux niveaux indépendants on a donc 2^N états microscopiques (c'est-à-dire beaucoup pour un système macroscopique). On appelle état macroscopique l'état du système en "moyenne" et qui est défini par la valeur des grandeurs macroscopiques pertinentes. Dans le cas du gaz parfait, par exemple, peu importe la connaissance de la vitesse exacte de chaque particule, seule l'énergie cinétique totale est importante pour trouver l'énergie interne du système. Lorsque l'on raisonne sur un système unique comme on le fait dans ce chapitre, il faut comprendre l'état macroscopique soit comme une moyenne sur de nombreux systèmes microscopiques identiques soit comme une moyenne sur un ensemble de mesures sur le même système à des instants différents.

6.2.3 DISTRIBUTION DE PROBABILITÉ

En appliquant le résultat énoncé plus haut sur le facteur de Boltzmann on aboutit directement à

$$P_0 \propto e^{-\beta \varepsilon_0} \quad \text{et} \quad P_1 \propto e^{-\beta \varepsilon_1}. \quad (6.4)$$

Le coefficient de normalisation se trouve simplement en considérant que la somme des probabilités doit valoir 1 :

$$P_0 = \frac{e^{-\beta E_0}}{e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}} \quad \text{et} \quad P_1 = \frac{e^{-\beta E_1}}{e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}}. \quad (6.5)$$

6.2.4 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

L'intérêt d'avoir cette distribution de probabilité et qu'on peut maintenant en déduire les valeurs moyennes associées à cette distribution puis identifier ces valeurs moyennes aux grandeurs thermodynamiques usuelles.

ÉNERGIE MOYENNE

Par définition d'une valeur moyenne, on a

$$\langle E \rangle = P_0 E_0 + P_1 E_1. \quad (6.6)$$

Ce qui donne ici

$$\langle E \rangle = \frac{E_0 e^{-\beta E_0} + E_1 e^{-\beta E_1}}{e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}}. \quad (6.7)$$

On remarque qu'on peut aller plus loin et calculer de la même façon la variance de l'énergie

$$\text{Var}(E) = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2, \quad (6.8)$$

ou toute autre quantité d'intérêt.

CAPACITÉ CALORIFIQUE

On peut déduire de l'énergie moyenne la capacité calorifique du système

$$C = \frac{d\langle E \rangle}{dT}. \quad (6.9)$$

On obtient

$$C = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = \frac{d\langle E \rangle}{d\beta} \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{d\langle E \rangle}{d\beta} \quad (6.10)$$

soit en introduisant $\Delta E = E_1 - E_0$,

$$C = \frac{1}{k_B T^2} \frac{(\Delta E)^2 e^{-\beta \Delta E}}{(1 + e^{-\beta \Delta E})^2}. \quad (6.11)$$

On voit cependant qu'on ne peut pas calculer toutes les grandeurs de notre choix, par exemple on ne peut pas déduire l'énergie libre F à partir de ces seuls résultats car il nous manque l'entropie que nous allons définir aussi du point de vue statistique.

6.3 ENTROPIE STATISTIQUE

6.3.1 DÉFINITION

La définition de l'entropie statistique est la suivante

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln(P_i) \quad (6.12)$$

où les P_i sont les probabilités d'occuper un niveau i donné et la somme sur l'indice i est une somme sur tous les états accessibles. Pour le système à deux niveaux traités précédemment, on a donc

$$S = -k_B (P_0 \ln(P_0) + P_1 \ln(P_1)) \quad (6.13)$$

6.3.2 INTERPRÉTATION

Cette définition de l'entropie statistique est très importante à cause de son lien avec la théorie de l'information. En effet, c'est un concept qui dépasse le cadre de la physique et qui sert à définir le manque d'information que l'on sur un système. Cette forme en $\sum_i P_i \ln(P_i)$ est donc très générale et on choisit de multiplier cette expression par k_B pour retrouver les résultats usuels de la thermodynamique.

Nous discutons maintenant quelques propriétés remarquables de l'entropie pour étayer son lien avec la théorie de l'information.

VALEUR MINIMALE

Lorsque l'on connaît avec certitude dans quel état microscopique est le système alors un des P_i vaut 1 et les autres 0. Dans ce cas l'entropie est nulle et minimale, l'information sur le système est maximale.

VALEUR MAXIMALE

Lorsque que tous les états microscopiques sont équiprobables (ce qui n'est pas le cas d'un système à l'équilibre avec un thermostat), on a alors $P_i = \frac{1}{\Omega}$ avec Ω le nombre de microétats accessibles au système. On trouve alors la formule dite de Boltzmann

$$S = k_B \ln \Omega. \quad (6.14)$$

C'est pour cette distribution de probabilité que l'entropie prend sa valeur maximale. Toute autre distribution correspond à un cas avec plus d'information sur le système (par exemple "on sait qu'il est plus probable d'être dans l'état fondamental") et donc une entropie plus faible.

ADDITIVITÉ

Si deux sous-systèmes sont indépendants alors l'entropie totale est la somme des entropies. Du point de vue microscopique ceci correspond au fait que la probabilité $P(i, j)$ d'avoir un état microscopique est donné par le produit des probabilités $P_i \times P_j$ que chaque système soit dans un état microscopique donné. Ainsi,

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} P(i, j) \ln(P(i, j)) &= \sum_{i,j} P_i P_j (\ln(P_i) + \ln(P_j)) \\ &= \sum_i P_i \ln(P_i) + \sum_j P_j \ln(P_j) \end{aligned} \quad (6.15)$$

6.4 RETOUR SUR LE SYSTÈME À DEUX NIVEAUX

On reprend l'étude du cas particulier d'un système à deux niveaux.

6.4.1 ÉNERGIE LIBRE

Connaissant l'entropie on peut maintenant en déduire l'énergie libre via la relation

$$F = \langle E \rangle - TS. \quad (6.16)$$

On a effet

$$\begin{aligned} S &= -k_B (P_0 \ln(P_0) + P_1 \ln(P_1)) \\ &= \frac{k_B \beta (E_0 e^{-\beta E_0} + E_1 e^{-\beta E_1})}{e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}} - \frac{k_B (\ln(e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1})) (e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1})}{(e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1})} \\ &= \frac{1}{T} \langle E \rangle - k_B \ln(e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}) \end{aligned} \quad (6.17)$$

On obtient donc l'énergie libre

$$F = -k_B T \ln(e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}). \quad (6.18)$$

6.4.2 LIMITES HAUTES ET BASSES TEMPÉRATURES

Nous étudions maintenant les limites à hautes et basses températures qui se prêtent à une description intuitive.

LIMITE BASSES TEMPÉRATURES

La limite basses températures correspond à $k_B T \ll E_1 - E_0$ ou encore $\beta \Delta E \gg 1$. Dans ce cas, les probabilités valent

$$P_0 = 1 \quad \text{et} \quad P_1 = 0. \quad (6.19)$$

Sans agitation thermique on s'attend bien à ce que le système occupe l'état fondamental du système. Son énergie moyenne vaut alors évidemment

$$\langle E \rangle = E_0 \quad (6.20)$$

et la capacité calorifique tend vers 0 exponentiellement² vite en $\beta \Delta E$.

L'entropie tend vers 0 car la probabilité d'être dans l'état fondamental tend vers 1. Par conséquent, l'énergie libre tend elle aussi vers E_0 .

LIMITE HAUTES TEMPÉRATURES

La limite hautes températures correspond à $k_B T \gg E_1 - E_0$ ou encore $\beta \Delta E \ll 1$. Dans ce cas, les probabilités valent

$$P_0 = 1/2 \quad \text{et} \quad P_1 = 1/2. \quad (6.21)$$

Tout se passe comme si les niveaux avaient une énergie égale (ce qui est approximativement effectivement vrai puisque leur différence d'énergie est faible devant

² C'est une loi communément appelé loi d'Arrhénius.

l'énergie d'agitation thermique) et ils sont donc peuplés de façon équiprobable. L'énergie moyenne vaut alors évidemment

$$\langle E \rangle = (E_0 + E_1)/2, \quad (6.22)$$

L'entropie et maximale et tend vers $k_B \ln 2$. Par conséquent, l'énergie libre tend vers $(E_0 + E_1)/2 - k_B T \ln 2$.

DISCUSSION

Il est important de noter que pour un système à l'équilibre avec un thermostat, l'état d'équilibre correspond à celui qui minimise l'énergie libre. Or, il y a deux termes dans l'énergie libre. Il faut donc minimiser l'énergie ou maximiser l'entropie. Ces deux extrémisations sont incompatibles et ne peuvent pas être faites simultanément. C'est donc la température qui impose soit de minimiser l'énergie ou soit de maximiser l'entropie. Les deux régimes hautes et basses températures illustrent bien ce fait. A basse température, on minimise l'énergie (comme en mécanique); à haute température, on maximise l'entropie.

6.4.3 N SYSTÈMES À DEUX NIVEAUX

On considère maintenant un ensemble de N systèmes à deux niveaux identiques et indépendants les uns des autres et on étudie comment les résultats précédents sont modifiés.

ÉNERGIE MOYENNE

Tout d'abord, les systèmes étant indépendants, les probabilités qu'un système soit de l'état $|0\rangle$ ou $|1\rangle$ sont inchangées. On peut par contre définir maintenant N_0 le nombre moyen de particules dans l'état $|0\rangle$ et N_1 le nombre moyen de particules dans l'état $|1\rangle$. On a directement

$$N_0 = NP_0 = \frac{Ne^{-\beta E_0}}{e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}} \quad \text{et} \quad N_1 = NP_1 = \frac{Ne^{-\beta E_1}}{e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}}. \quad (6.23)$$

De même, on a

$$\langle E \rangle = N \langle E_{1\text{syst.}} \rangle \quad (6.24)$$

où $E_{1\text{syst.}}$ est l'énergie moyenne pour un système définie à l'équation (6.6).

VARIANCE DE L'ÉNERGIE

Considérons maintenant la variance de l'énergie. Pour ce faire, on rappelle un résultat de statistique : la variance d'une variable aléatoire qui est la somme de variables aléatoires indépendantes est égale à la somme des variances de chacune des variables aléatoires de la somme. On en déduit que

$$\text{Var}(E) = N \text{Var}(E_{1\text{syst.}}). \quad (6.25)$$

Les fluctuations relatives d'énergie, données par $\sqrt{\text{Var}(E)}/\langle E \rangle$ varient donc comme $1/\sqrt{N}$. Ce résultat est primordial et se généralise aux autres grandeurs. Pour un système contenant un nombre macroscopique de constituants, $N \approx \mathcal{N}_A$, on a des fluctuations extrêmement faibles. Ce résultat justifie que les variables d'états de la thermodynamique sont bien définies et qu'on peut les assimiler aux valeurs moyennes des quantités définies en physique statistique.

6.5 CHALEUR ET TRAVAIL

Nous venons d'établir l'expression de l'énergie du système en fonction des probabilités d'occupation des états microscopiques. Or, nous avons vu en thermodynamique que lors d'une transformation thermodynamique, la variation d'énergie peut se décomposer en deux termes, chaleur et travail. Nous allons interpréter microscopiquement cette transformation.

L'énergie moyenne s'écrit

$$U = \langle E \rangle = \sum_i P_i E_i \quad (6.26)$$

Ainsi la variation d'énergie se décompose en deux termes :

$$dU = \sum_i P_i dE_i + \sum_i dP_i E_i. \quad (6.27)$$

Un terme correspond donc aux variations des niveaux d'énergie accessibles à la particule, l'autre terme correspond à la variation des probabilités d'occupation et donc à des transitions entre niveaux d'énergie. A partir de la définition de l'entropie statistique (6.12), on montre que le deuxième terme correspond à la quantité TdS et est donc associé à la chaleur reçue par le système lors d'une évolution réversible. Ainsi, le premier terme correspond au travail réversible reçu par le système. En effet, la valeur des niveaux d'énergie d'une particule est donnée par la géométrie du système confinant les particules³. Donc, par

3. Par exemple, en mécanique quantique, pour un puits infini 1D de taille L les niveaux d'énergie sont proportionnels à \hbar^2/mL^2 .

exemple, une variation de volume va correspondre à une variation des niveaux d'énergie du système. Pour une évolution réversible cette variation des niveaux d'énergie peut se faire suffisamment lentement pour ne pas induire de transition entre niveaux d'énergie et donc maintenir les P_i constants.

6.6 SYSTÈME CLASSIQUE

Jusqu'ici nous avons appliqué le facteur de Boltzmann à un système discret à deux niveaux. La généralisation à un nombre quelconque de niveaux est directe sur le principe mais nécessite souvent plus de calculs. Nous avons vu aussi que le facteur de Boltzmann s'applique à la distribution de vitesse d'un gaz parfait. Nous allons ici traiter le cas plus général où l'énergie dépend d'autres variables que la vitesse.

6.6.1 L'OSCILLATEUR HARMONIQUE

On considère un oscillateur harmonique à une dimension dont l'énergie est donnée par

$$E(x, v) = mv^2/2 + kx^2/2. \quad (6.28)$$

La densité de probabilité $f(x, v)$ que la particule ait une position x à dx près et une vitesse v à dv près est

$$f(x, v) = \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}} \sqrt{\frac{\beta k}{2\pi}} e^{-\beta mv^2/2} e^{-\beta kx^2/2}, \quad (6.29)$$

où les préfacteurs ont été déterminés par la condition de normalisation. L'énergie moyenne d'un tel système est donnée par

$$\langle E \rangle = \int dx dv f(x, v) E(x, v) = k_B T \quad (6.30)$$

On constate donc que l'énergie moyenne vaut $k_B T$, et est donc indépendante de la masse ou de la raideur de l'oscillateur harmonique. Pour un gaz à une dimension sans la force de rappel harmonique on trouve $k_B T/2$. Chacun des deux termes de l'énergie contribue donc pour $k_B T/2$ à l'énergie moyenne. Nous allons maintenant énoncer un théorème qui généralise ce résultat.

6.6.2 LE THÉORÈME D'ÉQUIPARTITION DE L'ÉNERGIE

Le théorème d'équipartition de l'énergie précise que pour un système décrit par la mécanique classique, une variable microscopique (x, v_x, \dots) qui intervient de façon quadratique dans l'énergie contribue pour $k_B T/2$ à l'énergie moyenne.

La démonstration de ce théorème est équivalente au calcul que nous venons de faire. On peut, par exemple, appliquer ce théorème à un oscillateur harmonique à trois dimensions pour déterminer que l'énergie moyenne vaut $3k_B T$ (6 degrés de libertés indépendants, x, y, z, v_x, v_y et v_z).

6.7 DIVERTISSEMENT : LE GAZ DIATOMIQUE

On propose dans ce supplément de discuter succinctement le cas d'un gaz parfait diatomique homopolaire, c'est-à-dire pour lequel les deux atomes sont identiques. Nous dégagerons sur cet exemple la notion de système gelé.

En plus de l'énergie cinétique de translation du centre de masse que l'on a discutée pour le gaz parfait monoatomique, il faut aussi prendre en compte la vibration de la molécule, qui correspond à la variation de distance entre les deux atomes mais aussi la rotation de la molécule.

6.7.1 TRANSLATION

Lorsque l'on traite par la mécanique classique la dynamique du centre de masse du système, on a alors

$$\varepsilon_{\text{trans}} = \frac{1}{2}mv^2. \quad (6.31)$$

On admet aussi que dans le régime quantique, les niveaux d'énergies accessibles dans une boîte de volume V sont donnés par

$$\varepsilon_{\text{trans}} = \frac{\hbar^2}{2mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (6.32)$$

où les n_i sont des entiers relatifs. Dans quel cas, peut-on faire l'approximation classique comme on l'a fait dans ce cours ? Il faut comparer l'énergie thermique, $k_B T$, à l'écart typique entre niveaux d'énergie, $\frac{\hbar^2}{2mV^{2/3}}$. Si l'énergie thermique est grande, alors beaucoup de niveaux d'énergie sont peuplés et on peut utiliser la formule classique. La température pour laquelle les deux énergies sont du même ordre est, pour une boîte d'1 cm³, de l'ordre de 10⁻¹⁴ K ; la plupart des systèmes sont donc généralement dans le régime classique. On peut donc appliquer le théorème d'équipartition de l'énergie et dire que, à trois dimensions,

$$\langle \varepsilon_{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2}k_B T. \quad (6.33)$$

6.7.2 VIBRATION

Dans le régime classique, la vibration de la longueur de la molécule peut être décrite par un modèle d'oscillateur harmonique à une dimension :

$$\varepsilon_{\text{vib}} = \frac{1}{2}mv_r^2 + \frac{1}{2}m\omega^2r^2 \quad (6.34)$$

où v_r est la vitesse relative entre les deux atomes et ω la pulsation de l'oscillateur harmonique.

En physique quantique, voir l'exercice 2.5 des TD, on montre que

$$\varepsilon_{\text{vib}} = (n + 1/2)\hbar\omega \quad (6.35)$$

où n est un entier naturel.

La limite entre les deux régimes correspond à des températures de l'ordre de $T_{\text{vib}} = \hbar\omega/k_B$. Pour la molécule de dioxygène, on a $T_{\text{vib}} \approx 2200$ K. Cela signifie, qu'à température ambiante, le système est essentiellement dans l'état fondamental (probabilité inférieure à 0.1%) et que l'énergie d'agitation thermique est insuffisante pour exciter ce degré de liberté. On dit dans ce cas que ce degré de liberté du système est gelé. Il ne contribue alors pas à l'énergie moyenne :

$$\langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle = 0 \quad (k_B T \ll \hbar\omega) \quad (6.36)$$

Dans le régime haute température ($k_B T \gg \hbar\omega$), on peut appliquer de nouveau le théorème d'équipartition de l'énergie et on obtient

$$\langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle = k_B T \quad (k_B T \gg \hbar\omega) \quad (6.37)$$

Remarquons que dans un système donné, il y a usuellement de nombreux degrés de libertés gelés que nous ne considérons pas ; par exemple, les excitations du noyau d'un atome qui se font à des énergies très élevées.

6.7.3 ROTATION

La molécule peut tourner autour de 3 axes. Dans le cas homopolaire, la rotation autour de l'axe de liaison interatomique ne change pas la molécule et n'intervient pas dans la discussion et il reste donc 2 angles de rotations. Dans le cas classique l'énergie est donc donnée par

$$\langle \varepsilon_{\text{rot}} \rangle = J_1 \dot{\theta}_1^2 / 2 + J_2 \dot{\theta}_2^2 / 2 \quad (6.38)$$

où les θ_i sont les angles de rotation et les J_i les moments d'inertie.

Dans le cas quantique, l'énergie de rotation s'écrit

$$\langle \varepsilon_{\text{rot}} \rangle = \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2J} \quad (6.39)$$

où ℓ est un entier naturel et chaque état de ℓ donné est dégénéré $2\ell + 1$ fois.

La température typique séparant le régime classique du régime quantique est de l'ordre de $T_{\text{rot}} = \hbar^2/(2Jk_B)$. Pour la plupart des molécules elle est dans la gamme de 100 à 200 K. Donc, à température ambiante, les degrés de liberté de rotation ne sont pas gelés mais il n'est pas évident que le régime classique soit correct non plus. S'il est valable, on a dans ce cas

$$\langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle = k_B T, \quad (6.40)$$

résultat obtenu en utilisant toujours le théorème d'équipartition de l'énergie.

6.7.4 DISCUSSION

On constate donc que la formule usuelle de thermodynamique qui donne une énergie de $\frac{5}{2}k_B T$ par particule est associée au traitement classique des deux degrés de liberté de rotation de la molécule. Notons bien que ce résultat n'est pas général et correspond pour une molécule donnée à une gamme de température bien définie.

Pour des molécules plus complexes, on doit prendre en compte les trois degrés de liberté de rotation et autant de degrés de liberté de vibration qu'il y a de liaisons chimiques dans la molécule.

ÉQUILIBRE D'UN SYSTÈME ISOLÉ

Dans ce chapitre, on étudie du point de vue microscopique les systèmes isolés. Contrairement au chapitre précédent où la température était fixée, c'est ici l'énergie qui est constante.

7.1 DISTRIBUTION DE PROBABILITÉ

7.1.1 ÉQUIPROBABILITÉ

Le postulat fondamental de la thermodynamique nous assure que l'entropie d'un système isolé est maximale à l'équilibre. On peut démontrer que l'entropie statistique est maximale pour une distribution de probabilité équiprobable. Ce résultat est souvent appelée l'hypothèse microcanonique. Dans la suite de ce chapitre, on impose donc que pour un système comprenant Ω microétats la probabilité d'observer un état microscopique donné est $1/\Omega$ et l'entropie est donnée par $S = k_B \ln \Omega$.

7.1.2 RETOUR SUR L'ÉQUILIBRE AVEC UN THERMOSTAT.

A partir de ce résultat, on peut retrouver simplement le facteur de Boltzmann introduit au chapitre précédent avec un raisonnement analogue à ce que l'on a fait en thermodynamique. Considérons un système à l'équilibre avec un thermostat à la température T . L'ensemble système et thermostat étant isolé on peut affirmer que tous les états microscopiques de l'ensemble sont équiprobables. On note E_{tot} l'énergie totale de l'ensemble. La probabilité P_i que le système soit dans un état microscopique d'énergie E_i vérifie

$$P_i \propto \Omega_{\mathbb{T}}(E_{\text{tot}} - E_i) \quad (7.1)$$

où $\Omega_{\mathbb{T}}(E_{\text{tot}} - E_i)$ est le nombre d'états microscopiques du thermostat. Or, l'entropie du thermostat est donnée par

$$S_{\mathbb{T}} = k_B \ln \Omega_{\mathbb{T}}. \quad (7.2)$$

On peut donc récrire

$$\ln P_i = C + \frac{S_{\mathbb{T}}}{k_B}, \quad (7.3)$$

où C est une constante. De plus, en développant au premier ordre l'entropie

$$S_{\mathbb{T}} = S(E_{\text{tot}}) - E_i \frac{\partial S_{\mathbb{T}}}{\partial E} \Big|_{E=E_{\text{tot}}} = S(E_{\text{tot}}) - \frac{E_i}{T}. \quad (7.4)$$

On a donc

$$\ln P_i = C' - \beta E_i, \quad (7.5)$$

ou encore

$$P_i \propto e^{-\beta E_i}, \quad (7.6)$$

et on retrouve le facteur de Boltzmann déjà discuté auparavant.

7.2 SYSTÈME À DEUX NIVEAUX

On traite comme un exemple le système à deux niveaux d'énergie E_0 et E_1 comme au chapitre précédent mais on considère ici un ensemble de N systèmes de ce type¹. L'énergie totale du système est E .

La première étape du raisonnement consiste à déterminer le nombre de microétats du système. C'est un problème de dénombrement. Le nombre de systèmes étant fixé à N et l'énergie à E , le nombre de systèmes dans l'état $|0\rangle$ et fixé aussi et vaut $N_0 = (E - NE_1)/(E_0 - E_1)$. On doit simplement déterminer le nombre de façons de choisir N_1 systèmes parmi N , les $N - N_0$ restant ayant automatiquement l'énergie E_1 . Ce nombre est donné par le nombre de combinaisons de N_0 parmi N et donc²

$$S = k_B \ln \frac{N!}{N_0!(N - N_0)!} \quad (7.7)$$

En utilisant la formule de Stirling $\ln N! \approx N \ln N - N$ valable pour $N \gg 1$ on obtient

$$S \approx k_B (N \ln N - N_0 \ln N_0 - (N - N_0) \ln (N - N_0)) \quad (7.8)$$

1. On ne peut pas traiter dans ce contexte d'énergie fixée un système unique. En effet, dans ce cas, il n'y aurait que deux valeurs possibles de l'énergie et l'état du système serait connus. Les études du chapitre précédent sont valables pour un système unique mais pas ici. Il faut un très grand nombre de systèmes pour qu'on puisse fixer l'énergie totale à une valeur arbitraire.

2. N_0 est une fonction de N et E et on a donc bien l'entropie comme fonction de E et N

A partir de l'entropie, on peut calculer la température :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_N = \left. \frac{\partial S}{\partial N_0} \right|_N \left. \frac{\partial N_0}{\partial E} \right|_N \\ &= k_B \ln \left(\frac{N - N_0}{N_0} \right) \frac{1}{E_0 - E_1} \end{aligned} \quad (7.9)$$

Et donc

$$k_B T = \frac{E_0 - E_1}{\ln \left(\frac{N - N_0}{N_0} \right)} \quad (7.10)$$

On notera que ce résultat peut se récrire sous la forme

$$N_0 = N \frac{e^{-\beta E_0}}{e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}} \quad (7.11)$$

On retrouve ainsi la même forme que celle obtenue dans le chapitre précédent pour le nombre moyen de particules dans l'état $|0\rangle$. Ceci est un résultat très important : ici on raisonne à énergie fixée et on calcule la température, dans le chapitre précédent on fixait la température pour en déduire l'énergie moyenne ; les deux calculs sont différents mais ils mènent aux mêmes résultats concernant les valeurs moyennes. C'est attendu puisque l'état macroscopique est indépendant de ce choix. Notons bien que par contre les fluctuations ne sont pas les mêmes dans les deux cas et donc que les deux approches sont bien distinctes de façon générale.

7.3 SYSTÈMES À DEUX NIVEAUX DÉGÉNÉRÉS

7.3.1 THÉORÈME CENTRAL LIMITE

On considère maintenant un système où les deux niveaux ont la même énergie qu'on fixe conventionnellement à zéro. L'énergie totale du système est donc fixée et nulle. Le nombre de microétats est donc $\Omega = 2^N$.

Intéressons nous spécifiquement à la probabilité $P(N_0)$ d'avoir N_0 particules dans l'état $|0\rangle$. Cette probabilité est donnée par le nombre de microétats avec N_0 particules dans l'état $|0\rangle$ divisée par le nombre total de microétats possibles :

$$P(N_0) = \frac{N!}{N_0!(N-N_0)!} \frac{1}{2^N}. \quad (7.12)$$

On peut vérifier la normalisation de ce résultat, $\sum_{N_0=0}^N P(N_0) = 1$ en utilisant la

formule du binôme : $(A + B)^N = \sum_{p=0}^N \frac{N!}{p!(N-p)!} A^p B^{N-p}$. Un calcul, un peu trop fastidieux pour être détaillé ici, montre que cette loi binomiale converge vers une distribution gaussienne pour $N \gg 1$ et $N_0 \gg 1$:

$$P(N_0) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{(N_0 - N/2)^2}{N/2}}; \quad (7.13)$$

c'est-à-dire une gaussienne de moyenne $N/2$ et de largeur (écart-type) $\sqrt{N}/2$. Cette valeur moyenne est celle attendue et on remarque que la largeur en \sqrt{N} implique que les fluctuations relatives varient donc, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, comme $1/\sqrt{N}$. Pour un système macroscopique, les fluctuations autour de la valeur moyenne sont donc extrêmement faibles.

La convergence d'une distribution vers une distribution gaussienne est un résultat général qu'on énonce sous la forme du théorème central limite : la somme d'un ensemble de variables aléatoires converge vers une distribution gaussienne.

On notera que l'on peut appliquer ce raisonnement dans des situations où il n'y a pas équiprobabilité et qu'on obtient toujours une gaussienne dont la valeur moyenne est donnée par la valeur moyenne de la distribution initiale et dont l'écart-type, que nous n'explicitons pas ici, varie toujours en \sqrt{N} .

7.3.2 MAXIMISATION DE L'ENTROPIE

On peut retrouver le résultat précédent avec un point de vue un peu différent même si fondamentalement équivalent. On sait que l'état d'équilibre du système est celui qui maximise l'entropie par rapport à la variable N_0 . Dans ce cas, tous les microétats sont équiprobables et donc $S(N_0) = k_B \ln \Omega(N_0)$. Or, cette fonction est bien maximale pour $N_0 = N/2$ et on retrouve le résultat attendu comme représenté sur la figure 7.1.

Considérons maintenant le nombre de microétats $\Omega(N_0)$ correspondant à N_0 systèmes dans l'état $|0\rangle$. Il est donné par

$$\Omega(N_0) = e^{S/k_B}. \quad (7.14)$$

Ainsi, la valeur de N_0 la plus probable, celle qui correspond au maximum de l'entropie, est aussi la valeur de N_0 pour laquelle il y a le plus de microétats. Un point important est que l'entropie étant extensive, l'argument de l'exponentielle

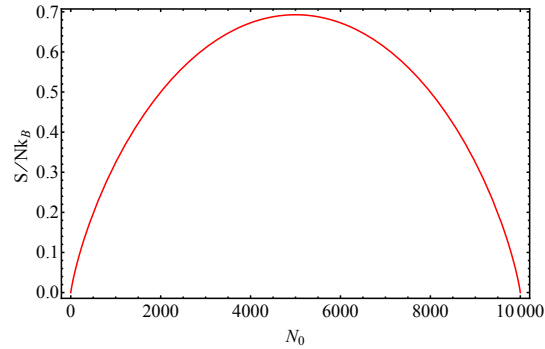


FIGURE 7.1 – Entropie normalisée en fonction de N_0 . On voit que l'entropie est maximale pour $N_0 = N/2$.

varie comme N . Le maximum de $\Omega(N_0)$ en $N_0 = N/2$ est donc extrêmement piqué (voir figure 7.2). Pour des nombres macroscopiques, on arrive à une situation qui peut paraître contre-intuitive : la quasi-totalité des microétats correspond à l'état $N_0 = N/2$.

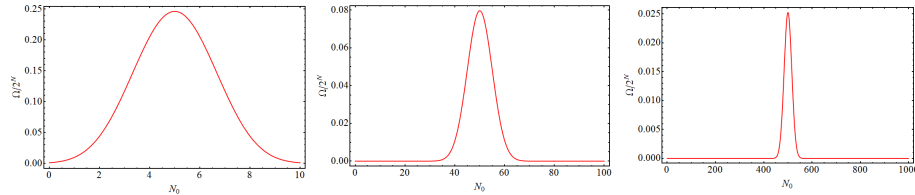


FIGURE 7.2 – Nombre de microétats (divisé par 2^N) pour $N = 10, 100$ ou 1000 . La distribution devient de plus en plus piquée.

7.3.3 COMMENTAIRES SUR L'IRRÉVERSIBILITÉ

La discussion précédente nous permet de mieux comprendre le phénomène d'irréversibilité. Considérons une situation où un gaz de particules est reparti dans deux compartiments reliés par un trou, l'ensemble du système étant isolé. L'état où toutes les particules sont dans le compartiment gauche et aussi probable qu'un état pour lequel il y a exactement le même nombre de particules dans chaque compartiment. Ceci semble contraire à notre intuition. Cependant, nous avons vu qu'il y a beaucoup (vraiment beaucoup) d'états pour lesquels

les particules sont réparties également entre les deux compartiments alors qu'il n'y a qu'un état pour lequel toutes les particules sont à gauche. Partons de cet état initial. L'agitation thermique entraîne que le système transite continûment entre tous les états microscopiques. Donc le système va quitter l'état initial vers une succession d'autres états. Comme l'état initial n'est qu'un état parmi un grand nombre le système n'a en pratique aucune chance de revenir dans cet état alors qu'il est fort probable qu'il termine dans un état où il y a autant de particules de chaque côté.

TROISIÈME PARTIE
THERMODYNAMIQUE II

TRANSITIONS DE PHASE

Un corps pur peut exister sous plusieurs phases différentes. Par exemple, l'eau peut être sous forme de gaz, de liquide ou sous différentes formes de solides. Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés de changement de phase d'un corps.

8.1 DESCRIPTION QUALITATIVE

8.1.1 GÉNÉRALITÉS

La notion de phase paraît évidente dans la plupart des cas. De façon générale l'idée importante est que des phases sont différentes si les structures microscopiques du corps sont différentes. Ceci se traduit par le fait que deux phases d'un même corps sont décrites par une relation fondamentale différente. Par conséquent, certaines fonctions d'états peuvent être discontinues lors du passage d'une transition de phase (par exemple l'entropie).

8.1.2 TRANSITION LIQUIDE-VAPEUR

Étudions l'exemple bien connu de la transition liquide-vapeur. On considère un corps initialement entièrement gazeux maintenu à la température¹ T . On comprime ensuite ce gaz. Son volume diminue, sa pression augmente continûment jusqu'à un point où du liquide apparaît. A partir de ce point, la pression reste constante et le volume continue de diminuer suite à la conversion du gaz en liquide. La valeur de la pression dans ce régime est appelée pression de vapeur saturante et dépend uniquement de la température $P_S(T)$. Lorsque le gaz a entièrement disparu on se trouve dans la situation de compression d'un liquide : la pression augmente et le volume diminue (mais le système est très peu compressible).

8.1.3 EXEMPLES

Mises à part les transitions bien connues dans la vie courante (vaporisation, liquéfaction, fusion, sublimation, ...) il existe aussi de nombreux autres types de transition de phase comme la transition paramagnétique-ferromagnétique pour les milieux magnétiques, la transition normal-supraconducteur pour certains

1. Nous considérons le cas où cette température est inférieure à la température critique qui sera définie plus loin.

métaux, la transition normal-superfluide pour l'hélium liquide, des transitions allotropiques entre deux types de cristaux d'un solide (graphite-diamant).

8.2 APPROCHE THERMODYNAMIQUE

La description des transitions de phase peut se faire avec l'approche usuelle de la thermodynamique. On doit identifier le potentiel thermodynamique adapté à la situation et on en déduit l'état d'équilibre du système (qu'il corresponde à une phase ou l'autre ou à la coexistence des deux) qui correspond à un minimum de ce potentiel. La particularité de l'étude des transitions de phase est que l'on traite des cas où il peut y avoir plusieurs minima locaux différents du potentiel thermodynamique.

8.2.1 CHOIX DU POTENTIEL THERMODYNAMIQUE ADAPTÉ

On choisit comme système une petite (mais macroscopique) partie du corps. Ce système a un nombre de particules fixe et sa pression et sa température sont fixées par le système global. La fonction à minimiser est donc son enthalpie libre $G(T, P, N, U, V)$. Ici, les variables T, P, N sont les variables externes, fixées dans ce problème ; alors que U et V sont les variables internes qui sont libres de s'ajuster pour aboutir à l'état d'équilibre. En effet, l'énergie et le volume de ce système varient en fonction des échanges avec le reste du système. On a vu que l'énergie va s'ajuster pour donner égalité des températures à l'équilibre. On va raisonner dans cette partie à une température unique et on va étudier la dépendance de l'enthalpie libre en fonction du volume, $G(V)$, pour diverses valeurs de la pression.

8.2.2 STABILITÉ DE L'ÉQUILIBRE

Lors d'une transition de phase, l'allure typique de la fonction $G(V)$ est représentée sur la figure 8.1. Elle se présente sous la forme d'une fonction à deux minima dont le détail de l'allure varie avec la pression. Chaque minimum correspond à une phase différente ; une de faible volume et une autre de grand volume. Ces deux minima sont séparés par un maximum intermédiaire. On a donc une situation où la dérivée de l'enthalpie libre s'annule en trois points. Le maximum correspond à un état dit *instable*. Les deux minima sont des états d'équilibre stables mais seul le minimum absolu est l'état d'équilibre du système. L'autre minimum est associé à un état dit *métastable*. Cela signifie que le système est stable autour de ce minimum mais que si les fluctuations thermiques sont suffisamment importantes, elles peuvent faire passer le système dans l'état d'équilibre.

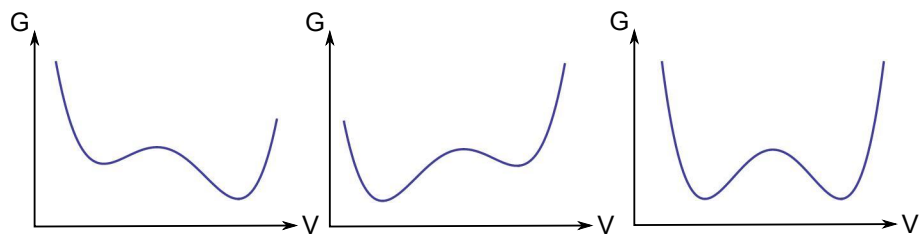


FIGURE 8.1 – Profils de l’enthalpie libre pour le cas à deux minima pour différentes valeurs de la pression.

Un état métastable peut avoir une durée de vie très longue et être considéré quasiment comme un état d’équilibre usuel. Lors des transitions de phase, on peut observer des états métastables assez facilement. Par exemple, lorsqu’on refroidit de l’eau très pure dans un récipient bien stable, on peut garder de l’eau liquide à une température inférieure à la température de solidification. Dans cet état, un petit choc sur le récipient ou l’introduction d’un germe suffit à provoquer la solidification.

Un dernier cas possible est que les deux minima aient la même valeur. Dans ce cas, quel est l’état d’équilibre ? Il s’avère que cette situation correspond à la coexistence entre deux phases, la phase liquide et la phase vapeur par exemple.

8.3 COEXISTENCE DE PHASE

On s’intéresse au cas particulier où il y a coexistence de phase, c’est-à-dire lorsque les deux minima ont la même valeur. Ceci arrive, à température fixée, pour une pression particulière $P(T)$. Dans le cas de l’équilibre liquide-vapeur, c’est ce que l’on appelle la pression de vapeur saturante. Le même raisonnement à pression fixée donnerait une température particulière $T(P)$ pour la condition de coexistence. On constate donc que les variables P et T ne sont plus indépendantes.

8.3.1 ÉGALITÉ DES POTENTIELS CHIMIQUES

Les deux phases A et B étant à l’équilibre, et comme elles peuvent échanger des particules, leur potentiel chimique sont égaux :

$$\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P). \quad (8.1)$$

Cherchons maintenant à minimiser l’enthalpie libre du système. On a

$$G = \mu_A N_A + \mu_B N_B \quad (8.2)$$

ou encore

$$G/N = x\mu_A + (1-x)\mu_B \quad (8.3)$$

où on a introduit N le nombre total de particules et x la fraction de particule dans la phase A . La variable interne qui est libre de varier pour déterminer l’équilibre est x mais s’il y a coexistence de phase, G ne dépend plus de x . On dit que l’équilibre est indifférent. La fraction x peut prendre n’importe quelle valeur fixée par l’extérieur. Ce résultat peut paraître surprenant ; quelle que soit la quantité dans chaque phase, il peut y avoir équilibre.

8.3.2 CHALEUR LATENTE

Les deux phases sont caractérisées par une équation fondamentale différente, et nous avons dit que dans ce cas les entropies des deux phases sont *a priori* différentes. Ainsi, lors de la transition, l’entropie présente souvent une discontinuité. Ceci est associé au fait qu’il y a généralement échange d’énergie lors d’une transition de phase. On définit donc la chaleur latente L_{AB} comme l’énergie qu’il faut fournir par passer de façon réversible d’une phase à l’autre à la pression de coexistence de phase P_C

$$L_{AB} = T(S_B(T, P_C(T), N) - S_A(T, P_C(T), N)). \quad (8.4)$$

La chaleur latente est une quantité positive car par convention on choisit toujours pour B la phase haute température qui est donc d’entropie la plus grande.

Il est utile de retenir quelques ordres de grandeur. La chaleur latente de fusion de l’eau à pression atmosphérique est d’environ 330 kJ.kg^{-1} et la chaleur latente de vaporisation est d’environ 2200 kJ.kg^{-1} . Ces valeurs, pour l’eau, sont plutôt élevées comparées à d’autres substances. De plus, il faut retenir que la quantité de chaleur à fournir pour faire un changement d’état est souvent importante, notamment par rapport à la chaleur qu’il faut fournir pour élever la température d’une phase donnée².

2. Pour l’exemple de l’eau liquide, la capacité calorifique vaut environ $4 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$. Pour vaporiser une quantité d’eau donnée il faut donc autant d’énergie que pour augmenter la température de l’eau liquide de 500 degrés.

8.3.3 RELATION DE CLAPEYRON

La chaleur latente que l'on vient d'introduire est liée à la pression de co-existence $P_C(T)$ via la relation de Clapeyron :

$$L_{AB} = T(V_B(T, P_C(T), N) - V_A(T, P_C(T), N)) \frac{dP}{dT}. \quad (8.5)$$

Cette relation se démontre directement à partir de l'égalité des potentiels chimiques et de la relation de Gibbs-Duhem :

$$d\mu_A = d\mu_B, \quad (8.6)$$

$$-S_A dT + V_A dP = -S_B dT + V_B dP. \quad (8.7)$$

Et donc

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_B - S_A}{V_B - V_A} = \frac{L_{AB}}{T(V_B - V_A)}. \quad (8.8)$$

8.3.4 POINT TRIPLE

Nous avons traité jusqu'ici l'équilibre de deux phases. Il est possible que trois phases soient en équilibre. De la même façon que pour l'équilibre à deux phases on en conclut que les trois phases doivent avoir le même potentiel chimique. L'égalité (8.1) devient donc un couple d'égalité et on en déduit donc que cet équilibre arrive pour un seul couple pression/température. On appelle cette valeur point triple d'un corps. Par exemple, le point triple de l'eau est à une température de 273.16 K et à une pression de 611 Pa. Il a une importance en métrologie des températures puisque la température est fixée indépendamment de la pression ce qui rend sa mesure plus robuste. Le degré (Celsius ou Kelvin) est défini à partir du point triple de l'eau.

8.4 TRANSITION LIQUIDE-VAPEUR

Nous reprenons ici plus en détail l'étude de la transition liquide-vapeur.

8.4.1 PRESSION DE VAPEUR SATURANTE

L'allure de la courbe qui donne la pression de vapeur saturante en fonction de la température est représentée sur la figure 8.2. Il faut bien comprendre que la courbe elle-même correspond au régime où il y a coexistence de phase. En

dehors de cette courbe le système est soit dans l'état liquide soit dans l'état gazeux. Une transition de phase correspond à une traversée de la courbe de pression de vapeur saturante.

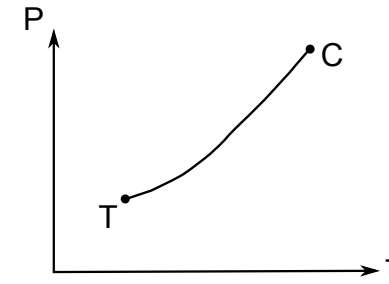


FIGURE 8.2 – Pression de vapeur saturante en fonction de la température. Le point T correspond au point triple et le point C au point critique.

8.4.2 POINT CRITIQUE ET POINT TRIPLE

La courbe de pression de vapeur saturante possède deux extrémités. Pour les basses températures, c'est le point triple discuté précédemment. Pour les hautes températures, c'est le point critique. C'est un point particulier au-delà duquel on ne peut plus faire la différence entre liquide et vapeur. Ceci est lié au fait qu'il n'y a plus de discontinuité du volume. On peut comprendre ce point facilement grâce à la figure 8.3. La courbe donnant l'enthalpie libre, qui présente deux minima, se modifie lorsque l'on augmente la température de telle sorte que les deux minima se rapprochent et fusionnent au point critique, donnant alors une seule phase d'équilibre, appelée phase fluide. En ce point, le volume, la température et la pression sont fixés. Pour l'eau le point critique est à environ 374°C et 220 bars et donc peu facile à observer. Mais il est aisément observable pour, par exemple, l'héxafluorure de soufre et donne lieu au phénomène surprenant d'opalescence critique.

8.4.3 ISOTHERMES

On peut aussi tracer sur un diagramme $P = f(V)$, des courbes représentant l'état du système à la température T . Ces courbes sont appelées isothermes. Nous verrons en TD un exemple de construction de ces courbes à partir de l'équation de van der Waals. L'allure de ces courbes, pour une température inférieure à la température critique est représentée sur la figure 8.4.

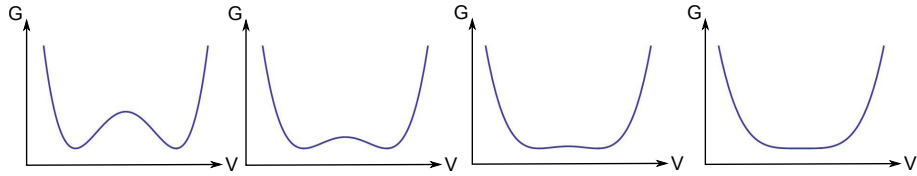


FIGURE 8.3 – Profils de l’enthalpie libre lorsque que l’on varie le point d’équilibre le long de la courbe de pression de vapeur saturante en allant vers le point critique (de gauche à droite).

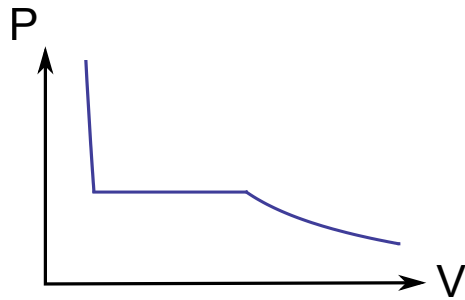


FIGURE 8.4 – Allure d’une isotherme pour la transition liquide-gaz.

Cette courbe se décompose en trois parties. A gauche, on observe que la pression est une fonction décroissante du volume, avec une pente forte. Cette partie de la courbe correspond à la phase de faible volume et c’est donc le liquide seul. A droite, la pression décroît plus doucement avec le volume. C’est la phase de gaz pur. Dans la partie centrale, la pression est indépendante du volume et est donc fixée seulement par la température. C’est la pression de vapeur saturante. Sur ce “palier de liquéfaction”, les deux phases coexistent. Insistons sur le fait que cette courbe est pour une température donnée. Pour chaque température on obtient une isotherme différente avec un palier plus ou moins long. Les extrémités du palier sont appelés point de rosée à droite (c’est le point pour lequel la première goutte de liquide se forme lorsque l’on diminue le volume) et point d’ébullition à gauche (c’est le point pour lequel la première bulle de gaz se forme lorsque l’on augmente le volume).

8.5 DIVERTISSEMENT

8.5.1 ORDRE D’UNE TRANSITION

On utilise couramment le vocabulaire de transition de phase de premier ordre ou du second ordre³. On peut noter que la transition liquide-vapeur est une transition du premier ordre qui correspond au fait qu’on peut former deux phases aux propriétés différentes. Ces deux phases correspondent aux deux minima séparés de la figure 8.1. Le passage au niveau du point critique (figure 8.3) correspond par contre à une transition de phase d’ordre plus élevé pour lequel les états liquide et vapeur sont semblables. La chaleur latente de transition est nulle dans ce cas.

3. Ce n’est pas une classification parfaitement systématique et il existe plusieurs définitions : classification d’Ehrenfest, classification de Landau. Il existe par exemple des transitions de phase dites d’ordre infini.

MÉLANGES BINAIRES

Dans ce chapitre on étudie les propriétés thermodynamiques de mélanges contenant plusieurs constituants éventuellement sous plusieurs phases. On exclut ici le traitement des réactions chimiques entre les constituants que l'on abordera au chapitre suivant. Par souci de simplicité, on se limite à un mélange avec deux constituants.

9.1 RÈGLE DES PHASES

9.1.1 ÉNONCÉ

Commençons tout d'abord par établir une règle utile pour la suite. La règle des phases permet de déterminer combien de paramètres intensifs sont libres de varier sans modifier le type d'équilibre considéré dans un système à l'équilibre à la température T et à la pression P . On appelle variance et on note v ce nombre. Soit n le nombre de constituants dans le mélange sous ϕ phases différentes. Les paramètres intensifs liés à ce problème sont la température et la pression ; ce qui fait 2. Nous avons aussi les concentrations de chaque constituant. Dans chaque phase il y en a $n - 1$ indépendantes. Pour ϕ phases, cela fait un nouveau total de $2 + \phi(n - 1)$ variables. Pour chaque constituant, le potentiel chimique à l'équilibre est le même pour toutes les phases. On a donc $n(\phi - 1)$ relations entre les variables intensives. Il reste donc

$$v = n + 2 - \phi. \quad (9.1)$$

9.1.2 EXEMPLES

Prenons quelques exemples pour les cas sans mélange ($n = 1$). Sous une seule phase ($\phi = 1$), $v = 2$ et on peut varier indépendamment la pression et la température. Sous deux phases ($\phi = 2$), $v = 1$ et par exemple, pression et température sont liées par une relation (pression de vapeur saturante). Sous trois phases, la variance est nulle. Ce sont les points triples.

Dans le cas des mélanges binaires ($n = 2$). S'il n'y a qu'une phase on a une variance de 3 (T , P et une concentration par exemple) alors que sous deux phases la variance est réduite à 2.

9.2 THERMODYNAMIQUE D'UN MÉLANGE

9.2.1 POSITION DU PROBLÈME

Considérons un système à deux constituants 1 et 2. Dans ce cas, la relation fondamentale s'écrit

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu_1}{T}dN_1 - \frac{\mu_2}{T}dN_2. \quad (9.2)$$

On se place dans la suite à température et pression constantes et on utilise l'enthalpie libre $G(T, P, N_1, N_2)$. On a

$$\mu_1 = \left. \frac{\partial G}{\partial N_1} \right|_{T, P, N_2} \quad \text{et} \quad \mu_2 = \left. \frac{\partial G}{\partial N_2} \right|_{T, P, N_1}. \quad (9.3)$$

En raisonnant comme pour la démonstration de la formule de Gibbs-Duhem au chapitre 3 on obtient

$$G = N_1\mu_1 + N_2\mu_2. \quad (9.4)$$

D'autre part, on définit les potentiels chimiques des corps purs, c'est-à-dire les potentiels chimiques qu'ils auraient s'ils étaient seuls dans le système à la pression et à la température considérée par la notation $\mu_i^0(T, P)$.

Enfin, on pose aussi x le titre en espèce 1 :

$$x = \frac{N_1}{N_1 + N_2}. \quad (9.5)$$

9.2.2 EXPÉRIENCE DE MÉLANGE

Considérons l'expérience suivante : à un instant initial, on mélange les deux constituants. Juste avant le mélange l'enthalpie libre totale du système est

$$G_{\text{in}} = N_1\mu_1^0(T, P) + N_2\mu_2^0(T, P). \quad (9.6)$$

Une fois le mélange effectué, on obtient à l'équilibre l'enthalpie libre

$$G_{\text{fin}} = N_1\mu_1(T, P, x) + N_2\mu_2(T, P, x). \quad (9.7)$$

Les potentiels chimiques dépendent maintenant de la concentration et ce sont ces quantités que l'on cherche à déterminer. D'après le postulat, nous savons d'ores et déjà que

$$\Delta G = G_{\text{fin}} - G_{\text{in}} \leq 0. \quad (9.8)$$

On appelle ΔG enthalpie libre de mélange, et on introduit alors l'entropie de mélange $\Delta S = S_{\text{fin}} - S_{\text{in}}$ et la chaleur de mélange $Q_m = H_{\text{fin}} - H_{\text{in}}$ qui vérifient

$$\Delta S = -\left.\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right|_{P, N_1, N_2} \quad \text{et} \quad Q_m = -T^2 \left.\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right|_{P, N_1, N_2} \quad (9.9)$$

La deuxième relation se démontre en remarquant que

$$H = G + TS = G - T \left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{P, N_1, N_2} = -T^2 \left.\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right|_{P, N_1, N_2}. \quad (9.10)$$

9.3 MÉLANGES DE GAZ PARFAITS

Commençons par un exemple important qui est celui du gaz parfait. En utilisant la relation de Gibbs-Duhem pour un gaz seul :

$$Nd\mu = -SdT + VdP, \quad (9.11)$$

on remarque que

$$\left.\frac{\partial \mu}{\partial P}\right|_{T, N} = \frac{V}{N} = \frac{k_B T}{P}. \quad (9.12)$$

On a donc

$$\mu^0(T, P) = k_B T \ln P + f(T) \quad (9.13)$$

où $f(T)$ est une fonction qui dépend uniquement de la température qu'on ne connaît pas de façon explicite ici. Dans l'expérience de mélange les deux gaz sont "parfaits entre eux" et sont insensibles à la présence de l'autre gaz. Ils occupent un volume V . Dans ce cas, en introduisant les énergies libres $F_i(T, V, N_i)$ qu'auraient les gaz s'ils occupaient seuls le volume V on a, par additivité,

$$F = F_1(T, V, N_1) + F_2(T, V, N_2). \quad (9.14)$$

La pression totale du système $P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T, N_1, N_2}$ vérifie

$$P = P_1 + P_2 \quad (9.15)$$

où l'on a introduit les pressions partielles $P_i = -\left.\frac{\partial F_i}{\partial V_i}\right|_{T, N_i}$ qui sont les pressions qu'auraient les gaz s'ils étaient seuls dans le volume V . En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits on a

$$P_i V = N_i k_B T \quad \text{et} \quad PV = (N_1 + N_2) k_B T. \quad (9.16)$$

On a donc

$$P_1 = xP \quad \text{et} \quad P_2 = (1-x)P. \quad (9.17)$$

Calculons maintenant les potentiels chimiques. On a

$$\mu_i = \left.\frac{\partial F}{\partial N_i}\right|_{T, V, N_j} = \left.\frac{\partial F_i}{\partial N_i}\right|_{T, V, N_j} = \mu_i^0(T, P_i). \quad (9.18)$$

Détaillons ce calcul. La première égalité est la définition du potentiel chimique. La deuxième exploite l'additivité de $F (=F_1 + F_2)$ et le fait que F_j ne dépend pas de N_i . Cette expression correspond à $\mu_i^0(T, V, N_i)$ qui pour un gaz parfait donne la dernière égalité puisque μ_i ne dépend que du rapport V/N_i qui s'exprime en fonction de P_i et T .

En injectant ce résultat dans (9.18) puis dans (9.13) on obtient l'expression des potentiels chimiques du mélange :

$$\begin{aligned} \mu_1(T, P, x) &= \mu_1^0(T, P) + k_B T \ln x \\ \mu_2(T, P, x) &= \mu_2^0(T, P) + k_B T \ln(1-x). \end{aligned} \quad (9.19)$$

On en déduit l'entropie de mélange grâce aux formules (9.8) et (9.9)

$$\Delta S / N k_B = -[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (9.20)$$

9.4 SOLUTIONS IDÉALES ET DILUÉES

On appelle solution idéale, une solution pour laquelle le mélange se comporte de façon analogue à un gaz parfait. Ce n'est pas du tout évident car les interactions entre liquides sont généralement beaucoup plus importantes. Dans ce cas idéal, on a

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + k_B T \ln x_i \quad (9.21)$$

pour tous les constituants du mélange.

On appelle solution diluée un mélange de deux liquides dans lequel l'un (le soluté) est fortement dilué dans l'autre (le solvant). Dans ce cas, les propriétés du solvant sont très peu affectées par le soluté de titre $x \ll 1$. On écrit alors simplement le potentiel chimique du solvant comme

$$\mu_D(T, P, x) = \mu_D^0(T, P) + k_B T \ln(1-x) \approx \mu_D^0(T, P) - k_B T x \quad (9.22)$$

Pour le soluté on écrit le potentiel chimique sous la forme

$$\mu_s(T, P, x) = \psi(T, P) + k_B T \ln x \quad (9.23)$$

où $\psi(T, P)$ est une fonction à déterminer différente du potentiel chimique du soluté pur car sa dissolution dans le solvant modifie fortement son potentiel chimique par rapport au cas pur.

9.5 APPLICATIONS

9.5.1 PRESSION OSMOTIQUE

L'effet de pression osmotique est un effet spectaculaire et crucial, par exemple, pour décrire le fonctionnement des cellules. Il repose sur la création d'une différence de pression entre deux compartiments de concentration différente.

On considère deux compartiments A et B reliés par une membrane ne laissant passer que le solvant. Dans le compartiment A on place le solvant pur. Dans le B on place un mélange solvant+soluté avec un titre x en soluté. Le tout est maintenu à la température T .

À l'équilibre, les potentiels chimiques du solvant dans chaque compartiment sont égaux et on a donc

$$\mu_D^A(P_A, T) = \mu_D^B(P_B, T) \quad (9.24)$$

Ce que l'on peut expliciter comme

$$\mu_D^0(P_A, T) = \mu_D^0(P_B, T) - k_B T x \quad (9.25)$$

En supposant P_B proche de P_A , on peut écrire

$$\begin{aligned} \mu_D^0(P_B, T) &= \mu_D^0(P_A, T) + \left. \frac{\partial \mu_D}{\partial P} \right|_T (P_B - P_A) \\ &= \mu_D^0(P_A, T) + v_D (P_B - P_A), \end{aligned} \quad (9.26)$$

où v_D est le volume par particule du solvant. On obtient ainsi la pression osmotique

$$\boxed{P_B - P_A = \frac{k_B T x}{v_D}} \quad (9.27)$$

Pour de l'eau avec un soluté concentré à 1 % on obtient une pression osmotique de l'ordre de 10 bar, ce qui démontre l'importance de cet effet à notre échelle.

9.5.2 LOI DE RAOULT

On illustre ici l'effet de l'ajout d'un soluté sur la température de transition de phase d'un solvant. Soit un solvant sous deux phases liquide et gazeuse. On dissout dans le solvant liquide un soluté qui ne peut pas passer à l'état gazeux. La pression est maintenue à la valeur P . La condition d'équilibre chimique implique

$$\mu_G^0(P, T) = \mu_L^0(P, T) - k_B T x. \quad (9.28)$$

Supposons que la température d'ébullition pour le solvant pur soit T_0 . On a aussi

$$\mu_G^0(P, T_0) = \mu_L^0(P, T_0). \quad (9.29)$$

On pose $\Delta T = T - T_0$. En faisant un développement au premier ordre en ΔT et en notant que $N \frac{\partial \mu}{\partial T} = -S$ on montre que

$$\Delta T = \frac{k_B T_0^2 x}{L_{\text{vap}}} \quad (9.30)$$

où l'on a introduit la chaleur latente de vaporisation $L_{\text{vap}} = T_0(S_G - S_L)/N$. Pour de l'eau sucrée avec une concentration de 1 % on obtient une variation de la température d'ébullition d'environ 0.3 K.

9.6 ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR D'UN MÉLANGE

9.6.1 DIAGRAMME DE PHASE

On étudie ici le diagramme de phase pour un mélange binaire à pression fixée. Un diagramme typique est schématisé sur la figure 9.1. L'axe vertical correspond à la température. L'axe horizontal correspond au titre (en liquide ou en gaz) de chaque espèce et qui est donc compris entre 0 et 1. Par convention si $x = 1$ l'espèce A est pure et si $x = 0$ l'espèce B est pure.

Trois zones se distinguent sur ce diagramme. En bas, une zone "liquide" où les deux composants du mélange sont liquides. La concentration pour un point donné (a par exemple) se lit en déterminant l'abscisse de ce point. La température correspond à l'ordonnée. En haut, ce situe une zone "vapeur" pour laquelle les deux constituants sont sous forme gazeuse (d par exemple) la composition et la température du mélange se lisent de la même façon.

La zone intermédiaire "liquide + vapeur" correspond à un mélange liquide-vapeur des deux constituants. Les deux courbes représentent les concentrations

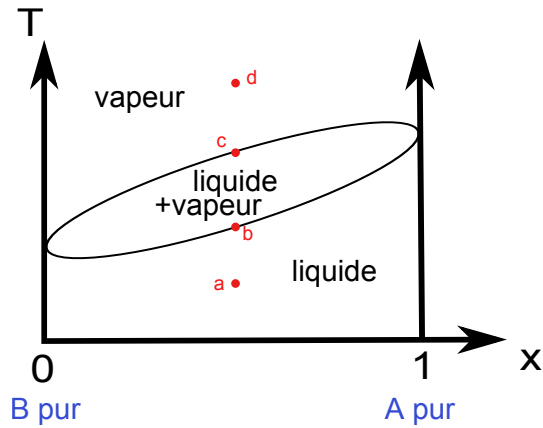


FIGURE 9.1 – Diagramme liquide-vapeur pour un mélange binaire.

de chaque constituant lorsqu'ils sont à l'équilibre. Ainsi, pour un point dans le fuseau considéré, la concentration pour la phase liquide à la température T se lit en regardant l'intersection entre la droite horizontale de température T et la courbe du haut et réciproquement pour la courbe du liquide en bas.

On retrouve sur ces deux exemples la règle des phases. S'il n'y a qu'une phase, la variance vaut 3 et on peut donc choisir indépendamment P , T et x . Par contre, lorsqu'il y a deux phases, si on fixe P et T , les concentrations sont fixées.

9.6.2 RÈGLE DES MOMENTS

Considérons un point dans le fuseau comme le point M de la figure 9.2. Son abscisse correspond à la concentration globale

$$x = \frac{N_L x_L + N_V x_V}{N_L + N_V}. \quad (9.31)$$

L'abscisse x_V du point M_V donne la concentration de la vapeur et l'abscisse x_L du point M_L donne la concentration du liquide. Il est clair que ces trois abscisses ne peuvent pas être indépendantes car il faut conserver la quantité de matière. En réécrivant l'équation (9.31), on obtient la règle des moments qui relie la proportion de gaz et de liquide :

$$\frac{N_L}{N_G} = \frac{MM_V}{MM_L} \quad (9.32)$$

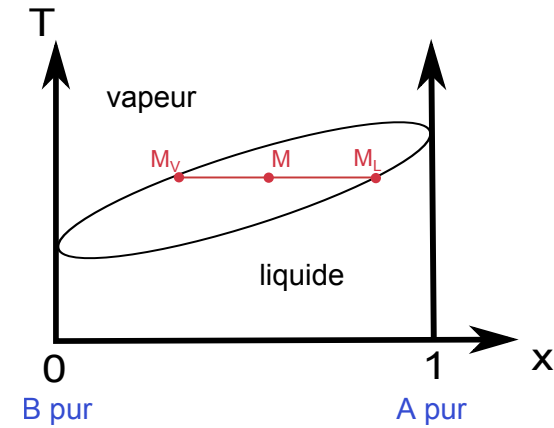


FIGURE 9.2 – Illustration de la règle des moments

où MM_V et MM_L sont les longueurs des segments reliant respectivement M à M_V et M à M_L .

9.6.3 CHAUFFAGE D'UN MÉLANGE LIQUIDE

DESCRIPTION

Illustrons l'intérêt de ce type de diagramme pour expliquer une expérience de chauffage d'un mélange schématisée sur la figure 9.1. On part du point a à la température T_a et on chauffe le système jusqu'à la température T_d . Les points initiaux et finaux étant dans des zones monophasées il est clair que la concentration est constante. D'autre part, en chauffant depuis le point a , le système reste monophasé jusqu'au point b . A ce point le liquide commence à se vaporiser, la concentration de la vapeur se lit en regardant l'intersection de la courbe de concentration en vapeur avec la droite horizontale de température T_b . En poursuivant le chauffage, la concentration du liquide en espèce A augmente et la proportion de vapeur aussi. Au point c , la dernière goutte de liquide disparaît et le gaz retrouve la concentration initiale du liquide. On notera que ce changement d'état se fait sans "palier" ; la température augmente continûment.

DISTILLATION FRACTIONNÉE

Ces diagrammes sont utiles pour expliquer le principe de la distillation fractionnée qui permet d'augmenter la concentration d'un constituant du liquide.

(Comme lorsqu'on enlève l'eau pour concentrer en alcool). Son principe est décrit sur la figure 9.3. On part d'un mélange riche en espèce A . En le chauff-

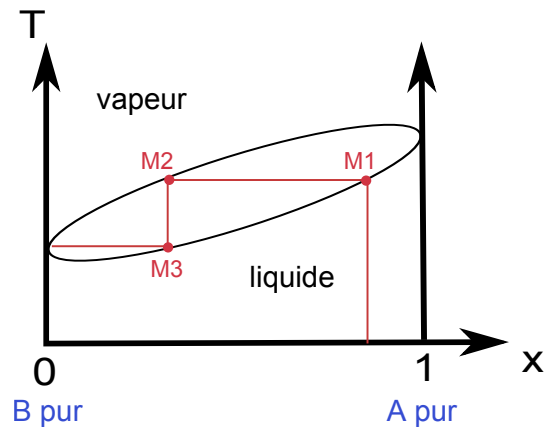


FIGURE 9.3 – Principe de la distillation fractionnée

fant (point $M1$) on forme une vapeur plus riche en espèce B (point $M2$). Si on condense cette vapeur (point $M3$), on obtient un liquide plus riche en B . En répétant le processus on peut former un liquide de plus en plus riche en B .

AZÉOTROPE

La forme en fuseau du diagramme de la figure 9.1 est commune mais n'est pas nécessaire. Pour certains mélanges on observe un double fuseau avec un point à $x \neq 0$ et $x \neq 1$ où les deux courbes ont la même ordonnée. On appelle azéotrope un tel point. On notera que si on fait un chauffage d'un mélange dont la composition est la composition du point azéotrope alors, dans ce cas, on observera un palier lors du chauffage durant lequel la température restera constante. Ce type de mélange se comporte comme un corps pur. Cependant ce résultat n'est vrai qu'à une pression donnée contrairement à un corps pur.

La présence d'un azéotrope peut être gênante lors d'une expérience de distillation car elle va borner la concentration du liquide que l'on peut obtenir. Par exemple, pour le mélange eau-éthanol la concentration maximale en alcool est de 89.5 % (soit 96.5 °).

RÉACTIONS CHIMIQUES

10.1 DESCRIPTION D'UNE RÉACTION CHIMIQUE

Nous introduisons ici les outils pour décrire les réactions chimiques. On considère une situation initiale avec un ensemble d'espèces données et on cherche l'état final d'équilibre du système lorsque la réaction chimique a eu lieu.

10.1.1 EQUATION BILAN

On appelle équation de réaction une égalité de la forme



Par convention, les espèces A et B sont appelées réactifs et les espèces C et D produits de la réaction chimique. Les coefficients ν_i sont les coefficients stœchiométriques et leurs valeurs sont telles que l'équation bilan assure la conservation de la quantité de matière. Le signe \rightleftharpoons symbolise l'équilibre chimique. Suivant les quantités de chaque espèce introduites initialement¹, la réaction peut se dérouler de gauche à droite ou de droite à gauche.

10.1.2 AVANCEMENT DE LA RÉACTION

Prenons un exemple. Soit la réaction



On introduit initialement les quantités $N_{\text{H}_2\text{O}}^i$, $N_{\text{H}_2}^i$, $N_{\text{O}_2}^i$. L'équation bilan implique qu'au cours de la réaction chimique les variations du nombre de particules de chaque espèce vérifient

$$\Delta N_{\text{H}_2\text{O}} = -\Delta N_{\text{H}_2} = -2\Delta N_{\text{O}_2}. \quad (10.3)$$

On introduit le degré d'avancement ξ qui correspond au nombre de fois que la réaction est effectuée de gauche à droite. Dans notre exemple,

$$\xi = -\Delta N_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta N_{\text{H}_2} = 2\Delta N_{\text{O}_2}. \quad (10.4)$$

1. On peut introduire des réactifs et des produits, la distinction étant purement conventionnelle.

Si, pour certaines conditions initiales, la réaction était effectuée de droite à gauche alors on a tout simplement $\xi < 0$. En conclusion, les quantités finales de chaque espèce sont données dans cet exemple par

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^f = N_{\text{H}_2\text{O}}^i - \xi \quad N_{\text{H}_2}^f = N_{\text{H}_2}^i + \xi \quad N_{\text{O}_2}^f = N_{\text{O}_2}^i + \xi/2. \quad (10.5)$$

La généralisation à une réaction quelconque est directe.

10.1.3 CONDITION D'ÉQUILIBRE

On considère que la réaction se déroule à pression P et température T fixées. La fonction thermodynamique à minimiser est donc l'enthalpie libre G . Les variables internes qui sont susceptibles de s'ajuster pour déterminer l'équilibre sont les quantités de chaque espèce intervenant dans la réaction. Cependant, nous avons vu que l'équation bilan implique que les variations de ces quantités sont reliées et qu'une seule variable, le degré d'avancement, suffit. La condition d'équilibre s'écrit donc

$$\left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} = 0. \quad (10.6)$$

Or, nous avons vu dans le chapitre précédent que, dans un mélange à température et pression fixées, on a

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i. \quad (10.7)$$

Mais, l'équation bilan impose que

$$dN_i = \pm \nu_i d\xi, \quad (10.8)$$

où l'on doit prendre le signe + pour les produits de la réaction et le signe - pour les réactifs. En reprenant la forme générale de l'équation (10.1), la condition d'équilibre se réécrit donc

$$\boxed{\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B + \dots = \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D + \dots} \quad (10.9)$$

10.1.4 CHALEUR DE RÉACTION

Il est utile de connaître la chaleur reçue par le système au cours d'une réaction. On définit la chaleur de réaction q_R à partir de la variation d'enthalpie lors d'un avancement infinitésimal :

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,P} d\xi = q_R d\xi. \quad (10.10)$$

On peut relier cette quantité aux potentiels chimiques à l'équilibre. Tout d'abord, on remarque que

$$H = G + TS = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, N_i}. \quad (10.11)$$

D'où

$$\frac{\partial H}{\partial \xi} = \frac{\partial G}{\partial \xi} - T \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) \right|_{P, N_i}. \quad (10.12)$$

Or, d'après (10.7) et (10.8),

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = \sum_i \pm \nu_i \mu_i. \quad (10.13)$$

A l'équilibre, cette quantité s'annule mais pas sa dérivée par rapport à la température. Donc,

$$q_R = \frac{\partial H}{\partial \xi} = -T \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_i \pm \nu_i \mu_i \right) \right|_{P, N_i}. \quad (10.14)$$

10.2 MÉLANGE DE GAZ PARFAITS

10.2.1 LOI D'ACTION DE MASSE

Notre objectif est de calculer le degré d'avancement d'une réaction en fonction des quantités initialement introduites. Pour ce faire, nous avons la condition d'équilibre (10.9), qui nous donne une égalité entre les potentiels chimiques. Pour aller plus loin il faut exprimer les potentiels chimiques en fonction des concentrations dans le mélange et on a besoin d'avoir une expression du potentiel chimique. Dans cette section, on prend l'exemple d'un mélange de gaz parfaits pour lequel la forme du potentiel chimique de chaque espèce a été vue au chapitre précédent :

$$\mu_i(T, P, x_i) = k_B T (\ln(P_i) + f_i(T)) = k_B T (\ln(P) + \ln(x_i) + f_i(T)). \quad (10.15)$$

La condition d'équilibre (10.9) s'écrit donc

$$\ln \frac{x_C^{\nu_C} x_D^{\nu_D}}{x_A^{\nu_A} x_B^{\nu_B}} = -\ln P^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} - (\nu_C f_C + \nu_D f_D - \nu_A f_A - \nu_B f_B). \quad (10.16)$$

On définit la constante de réaction par

$$\ln K(T) = -(\nu_C f_C + \nu_D f_D - \nu_A f_A - \nu_B f_B). \quad (10.17)$$

On obtient ainsi la loi d'action de masse

$$K(T) = \frac{x_C^{\nu_C} x_D^{\nu_D}}{x_A^{\nu_A} x_B^{\nu_B}} P^{(\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B)}. \quad (10.18)$$

A partir de cette forme il est possible de résoudre le problème posé. La constante de réaction $K(T)$ est tabulée pour chaque réaction chimique. Toutes les concentrations x_i s'expriment en fonction du degré d'avancement et des conditions initiales. Cette équation va donc donner la valeur de ξ à l'équilibre².

10.2.2 EXEMPLE

Reprenons l'exemple (10.2). On introduit initialement 2 moles d'eau à une température de 2000 K et une pression de 10^6 Pa. On donne la constante de réaction $K(2000) = 0.0877 \text{ Pa}^{1/2}$. La loi d'action de masse donne

$$K(T) = \frac{x_{\text{H}_2} x_{\text{O}_2}^{1/2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} P^{1/2}. \quad (10.19)$$

De plus, l'équation bilan permet d'obtenir les concentrations³

$$x_{\text{H}_2} = \frac{\xi}{2 + \xi/2} \quad x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2 - \xi}{2 + \xi/2} \quad x_{\text{O}_2} = \frac{\xi/2}{2 + \xi/2} \quad (10.20)$$

A partir d'ici les calculs sont souvent fastidieux à faire analytiquement. On peut trouver ξ numériquement très facilement. Pour cet exemple on se propose de faire l'approximation $\xi \ll 1$ mole. On a donc

$$\xi \approx (4KP^{-1/2})^{2/3} \approx 0.005 \text{ mol}; \quad (10.21)$$

la faible valeur de ξ obtenue valide *a posteriori* notre hypothèse de faible avancement de la réaction.

2. Cette équation peut avoir plusieurs solutions, on ne garde alors que les solutions telles que les quantités de chaque espèce soient positives. S'il n'y a pas de telles solutions, alors l'avancement de la réaction est limité par l'espèce en défaut et la condition d'équilibre n'est pas vérifiée.

3. Comme on travaille avec des fractions, on peut utiliser indifféremment des nombres de particules ou des nombre de moles.

10.2.3 RELATION DE VAN'T HOFF

Reprenons l'expression de la chaleur de réaction donnée à l'équation (10.14). On va pouvoir exprimer maintenant cette chaleur à partir de la constante de réaction. Injectons le potentiel chimique d'un gaz parfait donné à l'équation (10.15) dans l'expression de la chaleur de réaction. On obtient

$$q_R = - \sum_i \pm \nu_i \mu_i - k_B T^2 \frac{d}{dT} \left(\sum_i \pm \nu_i f_i \right). \quad (10.22)$$

On remarque qu'à l'équilibre le premier terme est nul et on reconnaît la constante de réaction dans le deuxième terme pour obtenir la relation de van't Hoff :

$$q_R = k_B T^2 \frac{d}{dT} (\ln K). \quad (10.23)$$

La mesure de la chaleur de réaction pour plusieurs températures permet donc par exemple de déterminer expérimentalement la constante de réaction. Cette relation s'applique aussi aux mélanges idéaux et aux solutions diluées.

10.3 CAS GÉNÉRAL

Pour le gaz parfait on a trouvé une relation simple et exacte de la loi d'action de masse. On décrit brièvement ici ce qui se passe dans d'autres situations.

10.3.1 MÉLANGE IDÉAL

Au chapitre précédent, on a vu que pour un mélange idéal

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + k_B T \ln x_i \quad (10.24)$$

C'est une forme similaire au cas d'un mélange de gaz parfaits mais la dépendance en pression n'est pas explicite. Dans ce cas la loi d'action de masse s'écrit

$$K(T, P) = \frac{x_C^{\nu_C} x_D^{\nu_D}}{x_A^{\nu_A} x_B^{\nu_B}} \quad (10.25)$$

et la constante d'équilibre dépend alors non seulement de la température mais aussi de la pression.

10.3.2 CAS GÉNÉRAL

Lorsqu'on ne peut pas appliquer le modèle idéal, on introduit la notion d'activité a_i en posant le potentiel chimique sous la forme suivante

$$\mu_i(T, P, x_i, x_j) = \mu_i^0(T, p) + k_B T \ln a_i. \quad (10.26)$$

La loi d'action de masse s'écrit

$$K(T, p) = \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}, \quad (10.27)$$

avec $\ln K(T, P) = \nu_A \mu_A^0(T, P) + \nu_B \mu_B^0(T, P) - \nu_C \mu_C^0(T, P) - \nu_D \mu_D^0(T, P)$ et on peut utiliser la même méthodologie qu'avant pour décrire le système. Notons bien que le problème n'est pas résolu mais "caché" dans la notion d'activité qui doit être déterminée pour chaque type de mélange en fonction de la température, la pression et des différentes concentrations. Cela requiert donc une approche très empirique.

10.4 DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE

Dans cette section on se pose la question suivante : Etant donné une situation d'équilibre gouvernée par une réaction chimique donnée, que se passe-t-il si on modifie un paramètre de cet équilibre ? Par exemple, on peut modifier la pression, la température, ou la quantité d'une espèce du mélange. Le système va atteindre un nouvel état d'équilibre avec des quantités de matière différentes pour chaque espèce et il va atteindre cet équilibre en faisant avancer la réaction soit vers la droite ($\xi > 0$) soit vers la gauche ($\xi < 0$). Nous allons voir qu'on peut prédire le sens du déplacement de l'équilibre à partir des données thermodynamiques.

10.4.1 PRINCIPE DE LE CHATELIER

Tout d'abord, il existe un principe général, qu'on peut en fait démontrer, qui précise que lors d'une modification d'un paramètre extérieur, le système va réagir pour s'opposer à cette modification extérieure. Ainsi, si on chauffe un système, le système va avancer dans la direction qui consomme de la chaleur pour limiter l'augmentation de température. De même, si on ajoute un constituant, le système va évoluer dans le sens qui diminue la concentration⁴ de ce constituant. Enfin, si on augmente la pression, le système va évoluer dans

4. et pas forcément sa quantité.

le sens qui diminue le volume à pression constante. Nous allons dans la suite retrouver ce principe sur quelques exemples.

10.4.2 VARIATION DE LA TEMPÉRATURE À PRESSION CONSTANTE

On trouve le déplacement d'équilibre suite à une variation de température à pression constante grâce à la relation de van't Hoff (10.23). On voit que le signe de la variation de la constante de réaction est donné par le signe de q_R . Pour une réaction endothermique ($q_R > 0$), la constante de réaction croît avec la température. Donc si la température est augmentée, la constante de réaction aussi. Pour augmenter la constante de réaction il faut consommer des réactifs et produire des produits, la réaction va donc se dérouler de gauche à droite, ce qui est bien dans le sens endothermique, qui enlève de l'énergie au milieu extérieur.

10.4.3 VARIATION DE LA PRESSION À TEMPÉRATURE CONSTANTE

Reprenons notre exemple de la dissociation de l'eau. A partir de la formule (10.19), on voit que si on augmente la pression, alors, pour maintenir $K(T)$ constante il faut que la quantité $\frac{x_{\text{H}_2}x_{\text{O}_2}^{1/2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}$ diminue. Il faut donc que la réaction se déroule de la droite vers la gauche. Ce sens d'évolution correspond à une diminution de la quantité de particules, et donc pour une pression donnée, à une diminution du volume comme prédit par le principe de le Chatelier.

QUELQUES ÉLÉMENTS SUR LES PROBABILITÉS

Nous décrivons brièvement quelques idées mathématiques sur les probabilités qui seront utiles pour la suite du cours.

A.1 DISTRIBUTION DE PROBABILITÉ DISCRÈTE

On appelle variable aléatoire X , une quantité pouvant prendre un ensemble de valeurs x_i . Les valeurs x_i obtenues lors d'un tirage de la variable aléatoire X sont aléatoires mais obéissent à une certaine distribution de probabilité $P(X)$. Dans cette section nous noterons les variables aléatoires avec des majuscules et les valeurs que peut prendre cette variable aléatoire par des minuscules. Cette distinction ne sera plus utilisée lorsqu'on reviendra à la physique.

Prenons l'exemple du lancer d'un dé à 6 faces. La variable aléatoire est la valeur inscrite sur la face du dé. Cette variable aléatoire peut prendre 6 valeurs $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6$. Chacune de ces valeurs est équiprobable. On a donc, pour tout i , $P(X = x_i) = 1/6$.

Une distribution de probabilité doit être normée. C'est-à-dire que la somme des probabilités de tous les événements possibles doit valoir 1 :

$$\sum_i P(X = x_i) = 1.$$

Pour l'exemple du dé, on a 6 termes dans la somme, chacun valant $1/6$ et on a, comme attendu, une distribution normée.

Il est souvent utile de connaître la moyenne de cette distribution de probabilité (ou espérance en math) qui est définie par

$$\langle X \rangle = \sum_i x_i P(X = x_i).$$

Dans l'exemple du lancer de dé, on a $\langle X \rangle = 7/2$.

On utilise aussi souvent la variance de la distribution de probabilité qui représente qualitativement la largeur typique en x sur laquelle de probabilité prend des valeurs importantes. Plus quantitativement c'est la moyenne des carrés des écarts à la moyenne :

$$\text{Var}(X) = \sum_i (x_i - \langle X \rangle)^2 P(X = x_i).$$

En développant le carré, on montre que

$$\text{Var}(X) = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2.$$

Enfin, on définit aussi l'écart-type de la distribution de probabilité

$$\Delta X = \sqrt{\text{Var}(X)}.$$

Pour le cas du lancer de dé, on a $\langle X^2 \rangle = \sum_i x_i^2 P(X = x_i) = (1^2 + 2^2 + 3^2 + 4^2 + 5^2 + 6^2)/6 = 91/6$ et donc $\text{Var}(X) = 35/12$.

A.2 QUELQUES PROPRIÉTÉS UTILES

Considérons deux variables aléatoires X et Y . On montre que pour tout X, Y

$$\langle X + Y \rangle = \langle X \rangle + \langle Y \rangle.$$

Par exemple, si on lance deux dés à 6 faces, la moyenne de la somme des valeurs prises par les deux dés vaut $2 \times 21/6$. Cette propriété découle de la linéarité de l'opération moyenne et se démontre directement en explicitant la définition de la valeur moyenne.

La variance n'étant pas une opération linéaire, il n'existe pas *a priori* de relation similaire pour la variance $\langle \text{Var}(X + Y) \rangle \neq \langle \text{Var}(X) \rangle + \langle \text{Var}(Y) \rangle$.

Néanmoins, lorsque les variables aléatoires X et Y sont **statistiquement indépendantes**, on a

$$\langle \text{Var}(X + Y) \rangle = \langle \text{Var}(X) \rangle + \langle \text{Var}(Y) \rangle.$$

Le terme statistiquement indépendant signifie que les résultats d'un tirage de X sont indépendants des résultats du tirage de Y , autrement dit la probabilité de mesurer x et y vaut le produit des probabilités de mesurer x et y séparément. C'est le cas lorsqu'on lance 2 dés par exemple. Ce n'est pas le cas lorsqu'on tire deux cartes dans un jeu de cartes, car on ne peut pas tirer deux fois la même carte.

Enfin, on retiendra que

$$\langle \text{Var}(\lambda X) \rangle = \lambda^2 \langle \text{Var}(X) \rangle.$$

La démonstration se fait directement en écrivant la définition de la variance.

Les propriétés discutées dans cette section sont valables aussi bien pour les distributions de probabilités discrètes que pour les distributions de probabilité continues que nous allons voir maintenant.

A.3 DISTRIBUTION DE PROBABILITÉ CONTINUE

Une variable aléatoire peut prendre un ensemble de valeurs continu, par exemple une projection de la vitesse d'une particule classique peut prendre n'importe quelle valeur¹ dans \mathbb{R} . Nous allons donc généraliser les résultats précédents. Cela revient essentiellement à remplacer les sommes discrètes par des intégrales.

Soit X une variable aléatoire pouvant prendre un ensemble continu de valeurs x dans \mathbb{R} . La notion de probabilité de tirer x n'a plus de sens et on introduit la notion de densité de probabilité $f(x)$. La quantité $f(x)dx$ est la probabilité qu'un tirage de la variable aléatoire X prenne une valeur comprise entre x et $x + dx$. Il est crucial dans la suite de bien faire la différence entre $f(x)$ la densité de probabilité en x et la probabilité $f(x)dx$. En physique, si x est une quantité dimensionnée, alors $f(x)$ a la dimension de l'inverse de celle de x . En effet, la quantité $f(x)dx$ est toujours sans dimension, car c'est une probabilité.

La condition de normalisation de la distribution de probabilité s'écrit désormais

$$\int_{\mathbb{R}} f(x)dx = 1.$$

La valeur moyenne s'écrit

$$\langle X \rangle = \int_{\mathbb{R}} xf(x)dx.$$

Et la valeur moyenne du carré de X s'écrit

$$\langle X^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}} x^2f(x)dx.$$

Avec ces deux résultats, on peut en déduire la variance de la distribution de probabilité.

1. En toute rigueur sa vitesse doit rester en norme plus petite que la vitesse de la lumière.