

¹I ENTROPIE

Dans ce texte, l'énergie est notée indifféremment U (notation thermodynamique) ou E (notation de la mécanique quantique).

1- Définition

La Mécanique quantique nous dit qu'un système isolé d'énergie E contient un nombre fini $\Omega(E)$ d'états quantiques distincts. Il en est ainsi par exemple de l'atome d'hydrogène : l'électron et le proton peuvent avoir différentes orientations de spin dans l'état fondamental d'énergie minimale. Pour une énergie plus grande, l'électron peut faire varier les nombres quantiques m et l et a donc beaucoup plus d'états quantiques à sa disposition. Pour un système isolé, on pose :

$$S = k \ln \Omega$$

La constante k est à déterminer ultérieurement et fixera l'unité de S , entropie du système.

2- Additivité de l'entropie

Pour deux systèmes, il est évident que : $\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2 \Rightarrow S = S_1 + S_2$.

3- Croissance de S pour une transformation irréversible

Si il y a rupture d'une contrainte dans un système, comme la brisure d'une paroi qui séparerait deux récipients par exemple, le système a plus d'états quantiques à sa disposition et Ω croît, donc S croît.

4- Dépendance de Ω en fonction des paramètres définissant le système

Pour une particule, $\Omega \propto V$ V étant le volume disponible. En effet, le principe d'incertitude de HEISENBERG donne $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$. Idem pour Δy ; Δz . Une particule de quantité de mouvement donnée, ne peut donc être localisée mieux que dans un volume $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$. Le nombre d'état pour le volume V vaut donc : $\Omega = \frac{V}{\Delta V} \propto V$.

Pour N particules indépendantes (gaz parfait), $\Omega \propto V^N$. La relation d'incertitude $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$ montre le rôle dual de x et p . Diminuer Δx implique d'augmenter d'une manière équivalente Δp pour vérifier l'inégalité.

On voit que l'on aura donc $\Omega \propto p^{3N}$ et puisque $E \propto p^2$ $\Omega \propto E^{\frac{3N}{2}}$.

¹entropie

5- Équilibre thermique

Considérons deux systèmes constitués d'un grand nombre de particules, pour simplifier le même : N pour les deux systèmes. Une rupture d'équilibre peut être la mise en contact thermique des deux systèmes préalablement isolés.

$$\Omega = \sum_i \Omega(E_{i_1}) \Omega(E - E_{i_1}) \propto \sum_i E_{i_1}^{\frac{3N}{2}} (E - E_{i_1})^{\frac{3N}{2}}$$

de type

$$[4x(1-x)]^{100000}$$

par exemple.

Pour x variant entre 0 et 1 ; pour $x = 0.49$; $1 - x = 0.51$; $4x(1-x) = 0.9996$; $[4x(1-x)]^{10000} = 0.0183$. On voit donc que $\Omega \simeq \Omega(E_{i_{01}})\Omega(E - E_{i_{01}})$ ici $\simeq 1$.

On postule que tous les états quantiques sont équiprobables. Le système (1) a alors toutes les chances au bout d'un temps suffisamment long d'être dans l'état quantique d'énergie $E_{i_{01}}$ telle que $\frac{d\Omega}{dE_1} = 0$ soit :

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_1} = \frac{k}{\Omega} \frac{d\Omega}{dE_1} = 0$$

$$\text{soit : } \frac{dS}{dE_1} - \frac{dS}{dE_2} = 0$$

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS}{dE_2}$$

Cette égalité traduit l'équilibre thermique. On a donc $T = \psi\left(\frac{dS}{dE}\right)$.

6- Transformations adiabatiques

Le théorème adiabatique de la mécanique quantique nous dit que si l'on varie lentement les paramètres externes macroscopiques qui gouvernent le système, les niveaux d'énergie de chaque état quantique varient, mais les états quantiques se suivent ; si le système est dans un état quantique, il y reste (l'état quantique se modifiant lentement par continuité), et il y a toujours donc le même nombre d'états quantiques. Il en est ainsi par exemple de l'atome d'hydrogène que l'on plonge dans un champ électrique par exemple (effet STARK). Il peut cependant y avoir levée de dégénérescence. **Donc, Ω reste le même et S aussi.**

Il y a donc invariance de S lors d'une transformation adiabatique réversible.

Ce théorème est à relier à la théorie des invariants adiabatiques en mécanique classique où on a par exemple $I = vl$, invariant adiabatique pour une particule rebondissant d'une manière parfaitement élastique sur les parois d'une boîte dont la longueur l varie lentement. v est la vitesse de la particule. On déduit d'ailleurs de cette formule l'échauffement d'un gaz lors d'une compression adiabatique (théorème de la raquette de tennis).

7- Lien avec la température absolue du thermomètre à gaz parfait

Pour un gaz parfait : $dE = dU = \delta Q + \delta W = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS - P dV$; l'identité thermodynamique : l'équation la plus fondamentale. Pour $U = Cte$:

$$P dV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS$$

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E$$

or $\Omega \propto V^N$ $S = k N \ln V + \varphi(T)$; $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{kN}{V}$ et $P = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \frac{kN}{V}$

$$PV = Nk \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = R \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

N étant égal au nombre d'AVOGADRO. Il faut donc poser $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ soit $\psi(x) = \frac{1}{x}$ et :

$$T = \frac{dQ}{dS} \quad \text{et} \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

On voit que l'équilibre thermique se traduit par l'égalité des températures absolues. Il faut, pour pouvoir écrire cette dernière relation que la transformation soit réversible, car on suppose que S ne dépend que de T ; il n'y a pas d'autre cause de variation de S .

8- Capacité thermique d'un gaz parfait monoatomique

$\Omega \propto E^{\frac{3N}{2}}$; $S = \frac{3Nk}{2} \ln E + kN \ln V + Cte$ or $E \simeq \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle N$; $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2} Nk \frac{1}{E}$; donc $E = \frac{3}{2} NkT$; $C_V = \frac{3}{2} Nk$; donc $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$ et $\frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$ et il y a $\frac{1}{2} kT$ par degré de liberté. C'est la loi de l'équipartition de l'énergie de BOLTZMANN qui vaut pour tout mouvement avec les paramètre conjugués x et π tels que $\langle x \rangle \langle \pi \rangle \geq \frac{\hbar}{2}$. Finalement : $S = \frac{3Nk}{2} \ln(T) + Nk \ln(V) + Cte$.

9- Thermostat

Considérons n sous systèmes identiques S_i (n très grand) d'entropie s , en équilibres thermiques entre eux. $S = ns$; $E = ne$.

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial s}{\partial e}$$

Si on met ces systèmes en équilibre thermique avec un autre système plus petit : (0) d'énergie E_0 :

$$\frac{\partial S_0}{\partial E_0} + \frac{\partial S}{\partial E_0} (E - E_0) = 0$$

Il ne s'agit pas d'un produit, mais de la valeur de la fonction pour $E - E_0$. Maintenant, quand $E - E_0$ énergie de l'ensemble des n systèmes varie, $e \simeq Cte$

donc aussi $\frac{\partial s}{\partial e}$ donc aussi $\frac{\partial S}{\partial E}$ et $\frac{\partial S_0}{\partial E_0} = -\frac{\partial S}{\partial E_0}(E - E_0) = \frac{\partial S}{\partial E}(E - E_0) = \frac{\partial S}{\partial E} = Cte$ se traduit par la mise à la température T du corps en contact avec le thermostat à la température T .

Notons que pour un thermostat à la température T_0 , on a toujours $dS = \frac{dQ}{T_0}$; $dQ = dE$ étant la quantité d'énergie reçue sous forme de chaleur : quantité de chaleur reçue par le système. L'entropie du thermostat, ne pouvant pas varier pour une autre raison lors de son interaction avec le système étudié.

10- Distribution de BOLTZMANN

Considérons un petit système en équilibre avec le thermostat et considérons tous les états du système total où le petit système est dans l'état quantique ψ_i d'énergie E_i . L'énergie totale est E . Le nombre total d'états quantiques du système total est :

$$\Omega(E_i) = 1 \times \Omega_t(E - E_i)$$

Cette dernière relation suppose qu'il n'y a pas de corrélation entre l'état ψ_i et les états quantiques disponibles pour le thermostat. Tel n'est pas le cas lors du changement d'état liquide-gaz par exemple. Dans ce cas, le passage d'une molécule du gaz au liquide modifie le nombre d'états quantiques disponibles pour le liquide et le gaz.

$\Omega_t(\mathcal{E}) = \Omega_t(E - E_i)$ est le nombre d'états quantiques du thermostat de température T , dont la température ne varie pas avec l'énergie \mathcal{E} ! $\mathcal{E} = E - E_i$.

$$\frac{\partial k \ln \Omega_t(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} = \frac{1}{T} = Cte$$

donc : $\ln \Omega_t = \frac{\mathcal{E}}{kT}$; $\Omega_t = e^{\frac{\mathcal{E}}{kT}}$

$$\Omega(E_i) = \Omega_t(\mathcal{E}) = e^{\frac{E-E_i}{kT}} = \gamma e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

et, p_i étant la probabilité pour le petit système d'être dans l'état quantique ψ_i :

$$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z} \quad \text{avec} \quad Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

11- Autre expression de l'entropie

Considérons un système en équilibre avec un thermostat. Montrons que :

$$S = -k \sum p_i \ln p_i$$

$$dS = -k \sum dp_i \ln p_i - \sum k dp_i = -k \sum dp_i \ln p_i \quad \text{car } \sum dp_i = 0$$

$$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z} \quad \ln p_i = -\frac{E_i}{kT} - \ln Z$$

$$dS = +k \sum \frac{E_i dp_i}{kT} = +\frac{1}{T} \sum E_i dp_i = \frac{\delta Q}{T}$$

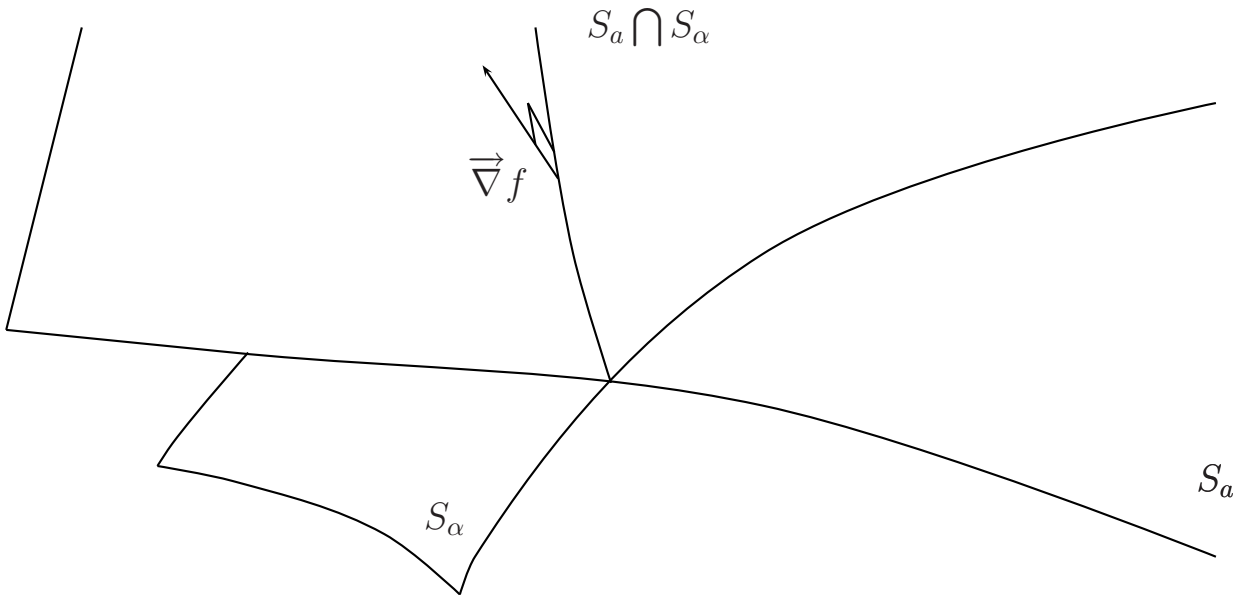
ce qui valide l'expression proposée de S .

$$U = \sum p_i E_i \quad dU = \sum E_i dp_i + \sum p_i dE_i = \delta Q + \delta W$$

Le théorème adiabatique de la mécanique quantique affirme en effet, que pour une transformation adiabatique (sans échange de chaleur) réversible (lente), les états quantiques se suivent en gardant les mêmes nombres quantiques, donc les p_i ne changent pas. On a donc dans ce cas :

$$dU = \sum p_i dE_i = \delta W$$

12- La méthode des multiplicateurs de LAGRANGE



On a une fonction scalaire de l'espace $f(x, y, z)$ qu'on veut maximiser (ou minimiser), c'est à dire trouver x, y, z tels que $df = 0$, mais pour les variations de x, y et z , vérifiant les deux conditions :

$$a dx + b dy + c dz = 0 \quad \text{et} \quad \alpha dx + \beta dy + \gamma dz = 0$$

Pour l'image intuitive de la situation que l'on veut donner, on suppose que localement, ces deux conditions différentielles, imposent que le point, au cours de son petit déplacement autour du point considéré, reste toujours sur deux surfaces : S_a et S_α , donc sur la droite intersection de ces deux surfaces.

On voit que la solution est que le gradient de f soit perpendiculaire à cette intersection. Ce vecteur doit donc être une combinaison linéaire des deux vecteurs respectivement perpendiculaires à S_a et S_α qui sont :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix}$$

On obtient donc :

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda a + \mu \alpha = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial y} + \lambda b + \mu \beta = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial z} + \lambda c + \mu \gamma = 0 \end{cases}$$

On aurait le même type de relations sur les dérivées partielles de f pour un nombre différent de relations de liaisons avec un nombre de variables différent.

13- Application : obtention de la distribution des vitesses d'un gaz

Chaque molécule est thermostat pour les autres, et $S = \sum S_i$, entropie de chaque molécule.

$$S = -Nk \sum p \ln p \quad M = \sum Nmp \quad E_C = \sum Np \frac{1}{2}mv^2$$

$$S = -Nk \int p \ln p d^3x d^3v \quad M = Nm \int p d^3x d^3v$$

$$E = N \frac{1}{2}m \int p v^2 d^3x d^3v + Nmg \int p z d^3x d^3v$$

On obtient :

$$-\delta p \ln p - \delta p + \alpha Nm \delta p + \lambda Nmgz \delta p + \mu N \frac{1}{2}mv^2 \delta p = 0$$

$$\ln p = -1 + \alpha Nm + \lambda Nmgz + \mu N \frac{1}{2} mv^2$$

$$p = A e^{\lambda Nmgz} e^{\mu N \frac{1}{2} mv^2}$$

Supposons qu'il n'y ait pas de gravité, et posons $\mu_1 = -\mu$:

$$p = A e^{-\mu_1 N \frac{1}{2} mv^2} \quad M = NmVA \iiint e^{-\mu_1 N \frac{1}{2} mv^2} d^3v$$

$$\iiint e^{-\mu_1 N \frac{1}{2} mv^2} d^3v = 4\pi \int_0^{+\infty} v^2 e^{-\mu_1 N \frac{1}{2} mv^2} dv$$

$$= 4\pi \int_0^{+\infty} \frac{\mu_1 N \frac{1}{2} mv^2 e^{-\mu_1 N \frac{1}{2} mv^2} d\left(\sqrt{\mu_1 N \frac{1}{2} m} v\right)}{\left(\mu_1 N \frac{1}{2} m\right)^{\frac{3}{2}}}$$

$$\int_0^{+\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

$$M = NmVA \frac{4\pi}{\left(\mu_1 N \frac{1}{2} m\right)^{\frac{3}{2}}} \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

$$VA\pi^{\frac{3}{2}} = \left(\mu_1 \frac{M}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad A = \frac{1}{V} \left(\frac{\mu_1 M}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Par identification avec la statistique de BOLTZMANN, $\mu_1 = \frac{1}{NkT}$ et :

$$p = \frac{1}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT}}$$

II CONSTRUCTION DE LA THERMODYNAMIQUE À PARTIR DU FACTEUR DE BOLTZMANN

1- Énergie libre de Helmholtz

On suppose que l'on sait que pour un système en contact avec un thermostat à la température T , la probabilité d'être dans l'état quantique ψ d'énergie E vaut $e^{-\frac{E}{k_B T}}$ à un facteur de proportionnalité près omis dans la suite.

S'il y a $\Omega(E)$ états quantiques différents tous d'énergie E , la probabilité que le système soit dans un état quantique d'énergie E vaut :

$$p(E) = \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Le système a toutes les chances d'être trouvé dans un état qui maximise $p(E)$. À l'équilibre, on aura donc $p(E)$ maximale, soit :

$$\ln p(E) = \ln \Omega - \frac{E}{k_B T} \quad \text{maximal}$$

En reprenant la notation de la thermodynamique $E = U$:

$$F = U - k_B T \ln \Omega \quad \text{minimale}$$

On pose $S = k_B \ln \Omega$ qu'on appelle entropie du système. À l'équilibre : $F = U - TS$ est minimale. On retrouve la fonction thermodynamique F énergie libre de HELMHOLTZ.

2- Calculs de variation d'entropie

Pour une fluctuation autour de l'état d'équilibre, le système échange un peu d'énergie avec le thermostat. Comme F est minimale, $dF = 0$ à T constante. $dQ = dU = T dS$. Pour une transformation réversible suite d'états d'équilibres, on aura donc :

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

3- Enthalpie libre de Gibbs

Considérons maintenant un système enfermé dans la chambre d'un piston et soumis à la pression extérieure P . On peut supposer qu'au dessus du piston c'est le vide et que $P = \frac{mg}{S}$, avec S la surface du piston, m sa masse, et g l'accélération

de la pesanteur. L'énergie potentielle du piston vaut mgz . L'énergie totale de l'ensemble constitué du système dans la chambre du piston avec le piston de masse m vaut $E + mgz$.

Pour le système total, la probabilité d'être avec un piston à l'altitude z avec le système à l'intérieur dans un état d'énergie E vaut donc :

$$p(E, z) = \Omega(E) e^{-\frac{E + mgz}{k_B T}}$$

Le système total a toutes les chances d'être trouvé dans un état de probabilité maximale. Donc, à l'équilibre $p(E, z)$ maximal.

$$\ln \Omega - \frac{U + mgz}{k_B T} \quad \text{maximal}$$

$$\text{mais} \quad mgz = \frac{mg}{S} \times Sz = PV$$

$$\frac{U + PV}{k_B T} - \ln \Omega \quad \text{minimal}$$

$$G = U + PV - TS \quad \text{minimale}$$

et on a bien retrouvé l'enthalpie libre de GIBBS.

4- Travail effectué par un système thermodynamique

Pour évaluer ce travail, on suppose qu'il est reçu par un système extérieur non thermodynamique, c'est à dire possédant un seul état quantique et soumis à une pression nulle. Donc $\Omega_{\text{Ext}} = 1 \Rightarrow S_{\text{Ext}} = 0$ et $PV_{\text{Ext}} = 0$.

$$G_{\text{Total}} = G_{\text{Syst}} + G_{\text{Ext}} = G_{\text{Syst}} + U_{\text{Ext}}$$

La variation de l'énergie interne du système extérieur non thermodynamique permet d'évaluer le travail des forces appliquées par le système thermodynamique par : $\Delta U_{\text{Ext}} = W_{\text{Syst}}$.

Pour une transformation réversible, suite d'états d'équilibres, $\Delta G_{\text{Total}} = 0$.

$$\Delta G_{\text{Syst}} = -\Delta U_{\text{Ext}} = -W_{\text{Syst}} \quad W_{\text{Syst}} = -\Delta G_{\text{Syst}}$$

Pour une transformation irréversible :

$$\Delta G_{\text{Total}} < 0 \quad \Delta G_{\text{Syst}} < -\Delta U_{\text{Ext}} = -W_{\text{Syst}} \quad W_{\text{Syst}} < -\Delta G_{\text{Syst}}$$

III LES POTENTIELS CHIMIQUES

Considérons un liquide en équilibre avec sa vapeur dans la chambre d'un piston soumis à la pression extérieure constante P et en contact avec le thermostat à la température constante T .

L'enthalpie libre $G = U + PV - TS$ vaut :

$$G = G_{\text{Vap}}(P, T, N_V) + G_{\text{Liq}}(P, T, N_L)$$

N_V et N_L sont les nombres de moles ou les nombres de particules de la vapeur et du liquide respectivement.

À l'équilibre, l'enthalpie libre est minimale. Donc :

$$\frac{\partial G_V}{\partial N_V} + \frac{\partial G_L}{\partial N_V} = 0 \quad \frac{\partial G_V}{\partial N_V} - \frac{\partial G_L}{\partial N_L} = 0$$

On pose $\mu_V = \frac{\partial G_V}{\partial N_V}$; $\mu_L = \frac{\partial G_L}{\partial N_L}$ et à l'équilibre $\mu_V = \mu_L$. μ_V et μ_L sont les potentiels chimiques de la substance à l'état de vapeur et à l'état liquide.

On aura une transformation spontanée où N_L augmente si :

$$\frac{\partial G_V}{\partial N_L} + \frac{\partial G_L}{\partial N_L} < 0 \quad -\mu_V + \mu_L < 0 \quad \mu_V > \mu_L$$

Les particules vont donc spontanément là où leur potentiel chimique est le plus faible. Si on tient compte de la relativité et si on tient compte de $E = mC^2$, cela ne fait qu'ajouter la même constante à μ_V et μ_L , et cela ne change rien.

À P et T constante, $V_V \propto N_V$; $U_V \propto N_V$ et $S_V \propto N_V$.

On a aussi $S_{A \cup B} = S_A + S_B$.

L'extensivité de G due à l'extensivité de U , V , et S , donne donc :

$$G_V(N_V) = N_V G_V(1) \Rightarrow \frac{\partial G_V}{\partial N_V} = G_V(1) = \mu_V \Rightarrow G_V = N_V \mu_V$$

et :

$$G = N_V \mu_V + N_L \mu_L$$

$$dG = V dP - S dT + \mu_V dN_V + \mu_L dN_L = d(\mu_V N_V + \mu_L N_L)$$

donne la relation de GIBBS-DUHEM :

$$V dP - S dT + N_V d\mu_V + N_L d\mu_L = 0$$

Cette relation se généralise à un nombre quelconque de constituants.