

Éléments de Théorie Cinétique

Nous introduisons dans ce chapitre la température T , la capacité calorifique c_v et le coefficient de Fourier k dans un cadre de théorie cinétique simplifiée, c'est à dire que nous observons les atomes dans leur mouvement. Cela permet de se faire une représentation microscopique de quantités physiques et cela permet de déduire du mouvement moyen les quantités macroscopiques qui seront utiles pour caractériser les échanges de chaleur.

Ce chapitre est une annexe qui est à lire en seconde lecture.

1 Notions de théorie cinétique

1.1 Introduction

Les quantités fondamentales de la thermodynamique sont introduites dans ce chapitre avec la vision microscopique. Cela va nous donner une représentation visuelle de ce qu'est la température et de ce qu'est la pression ou encore l'énergie interne.

En effet, la température et l'énergie sont les deux notions fondamentales de la "thermique".

Nous prenons une enceinte remplie d'un gaz constitué de particules en mouvement. dans un premier temps, nous supposons que les particules sont assez petites pour qu'elles ne s'entre choquent pas. Elle heurtent néanmoins la paroi. Chaque choc est un transfert de quantité de mouvement.

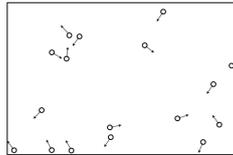


FIG. 1 – En cliquant dans l'image on peut lancer une animation flash [Cliquer dans l'image]

1.2 Pression dans les fluides

1.2.1 Pression et travail

La première quantité que nous allons calculer est la pression. Cette quantité est fondamentale pour un gaz. Si on se donne un piston plongé dans le "vide", il faut exercer une certaine force pour l'empêcher de bouger. La force par unité de surface est la pression :

$$P = F/S$$

Unités : P est en Pascal ($ML^{-1}T^{-2}$), F en Newton (MLT^{-2}), et S en m^2 (L^2), la pression atmosphérique normale est de $1,013 \cdot 10^5 Pa = 1013hPa$. On déplace le piston en exerçant une force F sur une distance $-dx$, on comprime ainsi le gaz, le travail effectué par l'opérateur est :

$$dW = F(-dx)$$

à cette force F on associe la pression $F = P_e S$, où P_e est la pression extérieure. Le travail est donc

$$dW = -P_e S dx = -P_e dV.$$

Il y a un signe moins car lorsque l'on comprime, le volume diminue, on fournit du travail au gaz. C'est l'opérateur qui exerce cette force, pour le gaz à l'intérieur il s'agit du travail des forces extérieures.

Attention, si on fait cette manoeuvre lentement, la pression dans l'enceinte s'équilibre toujours avec P_e et donc

$$dW = -PdV.$$

Le fait que $P = P_e$ traduit que la transformation est *réversible*, le système passe d'un état à l'autre par une succession d'états d'équilibre.

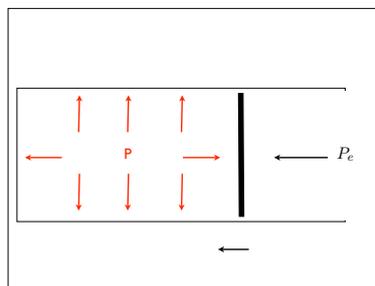


FIG. 2 – lancer un piston [Cliquer dans l'image pour déplacer à chaque clic le piston]

1.2.2 Point de vue microscopique

Nous allons maintenant voir ce qui se passe d'un point de vue microscopique. Pour cela, il nous faut regarder le transfert de quantité de mouvement lors d'un choc contre la paroi. Prenons une particule se déplaçant vers la paroi à la vitesse v_x , elle est à la distance λ de la paroi lorsque l'on commence à la regarder. Sa quantité de mouvement avant le choc est mv_x elle heurte la paroi où elle rebondit. Sa quantité de mouvement est alors $-mv_x$. Sa variation de quantité de mouvement lors de son choc contre une paroi. est donc $2mv_x$. En fait, dans le petit volume λdS il y a un certain nombre

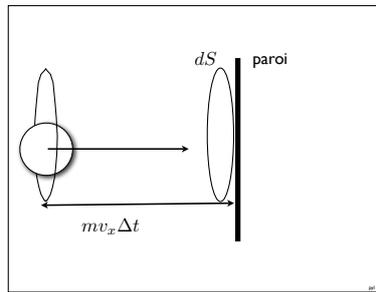


FIG. 3 – Les particules tapent sur la paroi [Cliquer dans l'image pour lancer un flash]

de particules. Si dans le volume total V de l'enceinte, il y a N particules, alors dans le petit volume il y a $\lambda dS(N/V)$. La moitié vont *a priori* de droite à gauche et l'autre moitié de gauche à droite. Toutes ces particules vont heurter le mur en un temps $\Delta t = \lambda/v_x$. Il y a donc $(\frac{\lambda dSN}{2V})$ particules qui vont heurter le mur. La variation totale de quantité de mouvement est donc

$$\left(\frac{\lambda dSN}{2V}\right)2mv_x = \left(\frac{v_x \Delta t dSN}{V}\right)mv_x = \frac{mv_x^2 dSN}{V} \Delta t$$

Cette variation de quantité de mouvement divisée par l'écart de temps Δt est la force exercée contre la paroi. La pression est la force divisée par la surface donc :

$$p = \frac{Nmv_x^2}{V}$$

Ici, nous n'avons considéré que v_x^2 , la vitesse suivant l'axe des x . *A priori* les vitesses sont les mêmes dans toutes les directions; donc $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2$, et comme $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ donc $v_x^2 = \frac{v^2}{3}$. ce qui nous donne la pression en fonction de la vitesse moyenne,

$$p = \frac{1}{3}nmv^2$$

avec $n = N/V$ le nombre de particules par unité de volume.

On pose $E = N\frac{1}{2}mv^2$, il s'agit de l'énergie cinétique moyenne de toutes les particules présentes dans la boîte de volume V . Donc la relation entre la pression le volume et l'énergie est :

$$pV = \frac{2}{3}E.$$

En introduisant la densité $\rho = Nm/V$ on écrit aussi $p = \rho\frac{2}{3}v^2$.

A.N. :

On rappelle que la masse d'un atome d'Azote est de 28g par mole, soit $0.028/6 \cdot 10^{-23} = 4.710^{-26}kg$.

1.3 Température dans les fluides

La température absolue est par définition une mesure de l'agitation thermique. L'énergie cinétique $\frac{1}{2}mv^2$. On pose par définition que :

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

avec la constante de Boltzmann :

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} JK^{-1}$$

Il s'agit plus généralement de ce que l'on appelle "l'équipartition de l'énergie". En effet, nous venons de parler du mouvement de translation, mais on peut être plus général et étudier la rotation autour de différents axes de rotation et la vibration de la particule. En fait, à chaque mouvement de la particule est associé $\frac{1}{2}k_B T$.

Dans le cas de la particule qui se déplace en translation, à chaque direction de vitesse v_x , v_y et v_z est associée $\frac{1}{2}k_B T$. Ce qui donne bien en tout $\frac{3}{2}k_B T$. Si la particule est diatomique, et qu'elle tourne sur elle même, chaque axe de rotation a une énergie cinétique $J\omega^2$. Il lui est associé donc $\frac{1}{2}k_B T$ par rotation, soit donc $E = \frac{5}{2}k_B T$. De plus, des vibrations internes peuvent intervenir, ce qui donne encore une énergie quadratique et donc $2\frac{1}{2}k_B T$ par vibration (nous en reparlerons pour les solides).

Nous constatons que l'énergie interne ne dépend que de la température, elle ne dépend pas du volume. Dans un gaz réel, il y a des interactions entre les molécules et donc la distance entre elles intervient ; donc le volume du gaz va intervenir dans l'expression de l'énergie.

1.4 Loi de Boyle Mariotte

Expression de la pression s'obtient compte tenu de la définition de la température, d'où

$$pV = Nk_B T$$

Si on compte les particules avec des moles, on a $\mathcal{N}_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ le nombre d'Avogadro d'où $\mathcal{N}_A k_B = R = 8.317 J/mol/K$ et si n_{mol} est le nombre de moles en jeu ($n_{mol} \mathcal{N}_A = N$) :

$$pV = n_{mol} RT$$

En introduisant la densité $\rho = Nm/V$ on écrit aussi $p = \rho(k_B/m)T$, on pose $r = (k_B/m)$ la valeur de la "constante des gaz parfaits spécifique" dans le cas de l'air, qui est un mélange d'Azote (80 % de masse 32 g/mol) et d'Oxygène (20% de masse 28 g/mol) de masse molaire elle vaut 28.96 g/mol. donc $r k_B / (.028964) \mathcal{N}_A = 287$. On retiendra que

$$r = 287 J/kg/K$$

(pour le CO_2 $r=188,9$; pour le propane $r=189$; pour H_2 $r=4124$).

1.5 Chaleur spécifique d'un fluide

Par définition c'est la dérivée de l'énergie interne par rapport à la température, cela permet de calculer l'accroissement d'énergie interne pour chaque élévation de température.

La capacité calorifique à volume constant est :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V.$$

Pour le gaz monoatomique, comme l'énergie totale est $E = \frac{3}{2} n_{mol} RT$

$$C_V = \frac{3}{2} n_{mol} R.$$

Pour le gaz monoatomique, comme l'énergie totale est $E = \frac{3}{2} n_{mol} RT$

$$C_V = \frac{3}{2} n_{mol} R.$$

pour un gaz diatomique $E = \frac{5}{2} n_{mol} RT$ donc $C_V = \frac{5}{2} n_{mol} R$.

On définira par suite une autre fonction thermodynamique appelée enthalpie et telle $H = E + PV$ La capacité calorifique à pression constants est :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P.$$

Pour le gaz monoatomique, comme l'enthalpie totale est $E + PV = \frac{3}{2}n_{mol}RT + n_{mol}RT$ soit donc pour la capacité calorifique :

$$C_P = \frac{5}{2}n_{mol}R.$$

Pour un gaz diatomique $C_P = \frac{7}{2}n_{mol}R$. On note $\gamma = C_p/C_v$, pour l'air $\gamma = 1.4$.

1.6 Fonction de distribution

Pour l'instant, nous n'avons pas précisé la moyenne... la probabilité pour que la vitesse \vec{v} ait des composantes comprises entre v_x et $v_x + dv_x$ et entre v_y et $v_y + dv_y$ et entre v_z et $v_z + dv_z$ est

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z$$

soit

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) = F(v)$$

donc en dérivant par rapport à v_x :

$$\frac{df(v_x)}{f(v_x)dv_x} = \frac{dF(v)}{dv} \frac{v_x}{v}$$

d'où

$$\frac{df(v_x)}{v_x f(v_x)dv_x} = \frac{df(v_y)}{v_y f(v_y)dv_y} = \frac{df(v_z)}{v_z f(v_z)dv_z} = \frac{dF(v)}{v dv} = cst = -2\gamma$$

$$\frac{df(v_x)}{f(v_x)dv_x} = -2\gamma v_x$$

et après calcul :

$$F(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{k_B T}}$$

Remarque : posons

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx, \text{ soit : } \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx\right)\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy\right) = I^2.$$

mais

$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2-y^2} dx dy$$

mais en polaires c'est : $\int_0^{+\infty} e^{-r^2} 2\pi r dr$; donc $I^2 = 2\pi \int_0^{+\infty} e^{-(r^2)} d(r^2) = 2\pi$

La vitesse moyenne est donc

$$v = \left(\frac{8k_B T}{\pi}\right)^{1/2}$$

on retrouve bien que la moyenne du carré de la vitesse est bien $\frac{3k_B T}{2}$. Cas de l'Azote, $m = 0.028kg/6 \cdot 10^{23}$, à $T = 300K$, soit une vitesse de 422m/s.

1.7 Facteur de Boltzmann

Le résultat précédent est général, le nombre de particules ayant une énergie E est proportionnel à $e^{-\frac{E}{k_B T}}$.

Examinons le sur un exemple différent. Prenons un gaz en équilibre à la température imposée T et soumis à son poids. Faisons un bilan sur un petit volume, le dessus est soumis à la force $-p(z+dz)dxdy$, le dessous est soumis à la force $p(z)dxdy$, l'ensemble équilibre le poids $-\rho dxdydz$, donc :

$$-p(z+dz)dxdy + p(z)dxdy - \rho dxdydz = 0$$

soit, puisque $-p(z+dz)dxdy + p(z)dxdy = dz \frac{\partial p}{\partial z} dxdy + \dots$ on en déduit que :

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\rho g$$

mais par la loi des gaz parfaits, $p = nk_B T$, donc

$$\frac{\partial n}{\partial z} = -\frac{mg}{k_B T} n$$

On en déduit :

$$n = n_0 e^{-\frac{E_p}{k_B T}}, \quad p = p_0 e^{-\frac{E_p}{k_B T}} \text{ avec } E_p = mgz.$$

On retrouve bien cette forme en exponentielle décroissante. A.N. pour l'Azote, la masse $m = 0.028/\mathcal{N}_A$ à 300K, $k_B T/(mg) = 9km$. C'est bien l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'atmosphère.

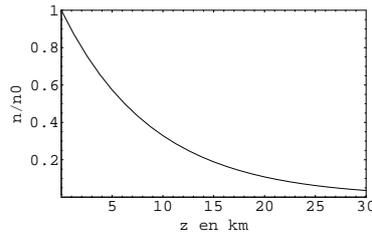


FIG. 4 – Diminution du nombre de particules avec l'altitude, cas de l'atmosphère isotherme.

2 Cas des solides

2.1 Modélisation du solide

Un solide est un assemblage d'atomes disposés assez régulièrement. Les atomes sont fixés les uns par rapport aux autres et ne peuvent que faiblement bouger contrairement au cas du gaz. Ce faible mouvement est une vibration autour de la position d'équilibre, soit pour l'axe des x :

$$\frac{m}{2}(\dot{x}^2) + \frac{k}{2}(x^2)$$

et idem pour les autres axes. L'énergie par axe, en suivant le théorème d'équipartition est donc $\frac{2}{2}(k_B T)$ et donc $(k_B T)$.

2.2 Chaleur spécifique

L'énergie totale est donc :

$$E = 3n_{mol}RT$$

La capacité calorifique

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

soit

$$c_V = 3n_{mol}R$$

qui est environ $25 J/mole/K$. Dans le cas des solides c_p et c_v ont à peu près la même valeur.

3 Transport dans les fluides

3.1 Libre parcours moyen

Notre "gaz modèle" est un gaz dilué avec des particules qui ne se rencontrent que rarement. A tel point que nous avons pour l'instant négligé tous ces chocs. En fait, c'est faux, il existe des collisions entre les particules. Soit $\sigma = \pi D^2$, cette surface est appelée "section efficace", un choc ne peut se produire entre deux particules que si elles se rapprochent de moins de cette distance. On va maintenant définir le libre parcours moyen. C'est la distance

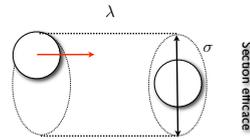


FIG. 5 – Lancer un flash : Section efficace [Cliquer dans l'image].

moyenne que parcourt une particule avant de heurter une autre particule.

Avec le libre parcours moyen λ et la surface σ on construit un volume qui est le volume où il n'y a qu'une particule. Soit v_r la vitesse relative moyenne entre deux particules avant le choc, soit τ le temps moyen entre deux collisions, on a $\lambda = v_r \tau$:

$$(\sigma v_r \tau) \frac{N}{V} = 1.$$

or $\vec{v}_r = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$; on voit que $v_r^2 = v_2^2 + v_1^2 - 2\vec{v}_2 \cdot \vec{v}_1$ soit en moyenne $2v^2$ donc

$$\lambda = \left(\sqrt{2} \frac{N}{V} \sigma\right)^{-1}$$

A.N. pour un rayon d'environ $10^{-10}m$, le libre parcours moyen est $k_B T(\sqrt{2}\sigma p) \simeq 2 \cdot 10^{-7}m$

3.2 Conductibilité thermique

Nous supposons maintenant que nous avons établi un déséquilibre de température dans le gaz, nous allons montrer que c'est grâce aux chocs entre les molécules que la température s'égalise. Nous allons faire des bilans sur des tranches d'épaisseur dx .

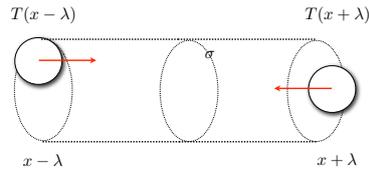


FIG. 6 – transport

L'énergie moyenne transportée par unité de temps et par unité de surface à travers le plan x de gauche à droite est

$$\frac{1}{6}nvk_B T(x - \lambda)$$

le $1/3$ vient du fait que le tiers des particules va vers x (et un tiers pour les deux autres directions), la division par 2 vient du fait que la moitié seulement va vers la droite.

L'énergie moyenne transportée par unité de temps et par unité de surface à travers le plan x de droite à gauche est

$$\frac{1}{6}nvk_B T(x + \lambda)$$

Le flux complet d'énergie est donc :

$$\frac{1}{6}nvk_B T(x - \lambda) - \frac{1}{6}nvk_B T(x + \lambda)$$

soit

$$\frac{1}{6}nvk_B T(x) - \lambda \frac{1}{6}nvk_B \frac{\partial T(x)}{\partial x} + \dots - \frac{1}{6}nvk_B T(x) - \lambda \frac{1}{6}nvk_B \frac{\partial T(x)}{\partial x} + \dots = -\lambda \frac{1}{3}nvk_B \frac{\partial T(x)}{\partial x}$$

on note ce flux

$$q = -k \frac{\partial T(x)}{\partial x}$$

avec k coefficient de Fourier (que l'on ne confondra pas avec k_B !!!)

$$k = \frac{\lambda n v k_B}{3}$$

Remarque : $k \simeq k_B v / \sigma$ comme $v \propto T^{1/2}$ le coefficient de Fourier varie pour un gaz avec la racine de la température.

3.3 Autres transports

Le raisonnement ci dessus s'applique pour d'autres quantités que la température, à savoir la vitesse et la concentration.

Dans le cas de la vitesse cela permet de calculer une estimation du coefficient de viscosité.

Dans le cas de la concentration cela permet de calculer une estimation de coefficient de diffusion.

le flux de matière est

$$j = -D \frac{\partial n(x)}{\partial x}$$

avec

$$D = \frac{\lambda v}{3}$$

Retenons le résultat fondamental qui est que les coefficients de transport dans un gaz sont proportionnels à la vitesse d'agitation et au libre parcours moyen.

4 Entropie

4.1 Définition

De ce qui précède on a parlé d'atomes volants ou rangés en réseau. L'étude de collection d'objet est liée à la notion d'ordre : une collection est ordonnée ou désordonnée. On voit par exemple que les atomes d'un gaz à basse température bougent peu, le système est donc assez ordonné. En revanche, plus on chauffe plus les atomes bougent, le système est donc plus désordonné...

On va donc mesurer le désordre d'un système. Plus exactement, on va compter le nombre de manières microscopiques que l'on a pour disposer un système de façon à ce que vu de l'extérieur le résultat global soit le même.

On définit une nouvelle quantité à partir du nombre d'états possibles Ω d'un système :

$$S = k_B \text{Log} \Omega$$

l'entropie croît avec le nombre d'états accessibles. La définition de la température est alors en fait :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}.$$



FIG. 7 – $S = k_B \text{Log} \Omega$. Tombe de L. Boltzmann. Photo PYL 2010

4.2 système à deux niveaux

Cette définition peut paraître abstraite, alors pour fixer les idées on examine le "cas simple" du système de spins. Des atomes avec un moment magnétique, ou spin, μ (des genres de petits aimants) sont disposés dans un champ magnétique B . L'énergie d'un spin dans le champ est $-\mu B$ si le spin est dans le sens du champ, et μB si il est en sens opposé. *A priori*, les aimants sont tous orientés dans le sens du champ, ce qui donne l'énergie minimale. L'agitation thermique à la température T , va mettre de l'agitation et autoriser des renversements en sens inverse du champ. C'est ce que nous allons voir. Si il y a en tout N particules, certaines sont donc orientées vers le haut disons n^+ et d'autres vers le bas, disons n^- . Celles vers le haut ont l'énergie $n^+(-\mu B)$ et les autres ont une contribution $n^-(\mu B)$ l'énergie est donc :

$$E = -(n^+ - n^-)\mu B \text{ et } N = n^+ + n^-.$$

Si ce système semble encore trop abstrait, pensons à une classe avec des élèves assis. Si tous les élèves sont assis, la classe est ordonnée. Si quelques élèves sont debout, le système a plus d'énergie (l'énergie potentielle!). Si un nombre fixé d'élève est debout, il y a plusieurs configurations de classes possibles avec ce nombre d'élèves debout (mais avec des élèves différents).

Prenons un exemple simple pour fixer les idées si $N = 4$. Prenons une classe de 4 élèves, avec soit 0, puis 1 puis 2 élèves debout... Comptons les différentes configurations.

table des configurations

spin	n^+	n^-	nombre
++++	4	0	1
+++-	3	1	4
++-+	3	1	
+ - ++	3	1	
- + ++	3	1	
++--	2	2	6
+ - +-	2	2	
- - ++	2	2	
+ - - +	2	2	
- + - +	2	2	
- + +-	2	2	
-- - +	1	3	4
-- +-	1	3	
- + --	1	3	
+ - --	1	3	
----	0	4	1

TAB. 1 – tous les cas possibles.

Dans le cas général ; on peut montre que le nombre de cas est $\frac{N!}{n^+!(N-n^+)!}$.
On le vérifie :

- si $N = 4, n^+ = 0$ le nombre de cas est $1 * 2 * 3 * 4 / (1 * 2 * 3 * 4) = 1$
- si $N = 4, n^+ = 1$ le nombre de cas est $1 * 2 * 3 * 4 / (1 * 2 * 3) = 4$
- si $N = 4, n^+ = 2$ le nombre de cas est $1 * 2 * 3 * 4 / (1 * 2 * 1 * 2) = 6$
- si $N = 4, n^+ = 3$ le nombre de cas est $1 * 2 * 3 * 4 / (1 * 2 * 3 * 1) = 4$
- si $N = 4, n^+ = 4$ le nombre de cas est $1 * 2 * 3 * 4 / (1 * 2 * 3 * 4) = 1$

Sur la figure animée suivante, on compte les 15 cas correspondants à 6 spins, dont deux vers le bas. Il y a $6!/2!/(6-2)! = 15$ cas différents de dispositions des spins pour un même résultat global de 2 spins retournés.

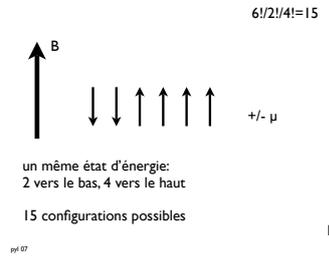


FIG. 8 – lancer le décompte des configurations [Cliquer dans l'image pour compter toutes les configurations]

Pour calculer l'entropie, on utilise :

$$S = k_B \text{Log} \Omega, \text{ donc } S = k_B \text{Log} \left(\frac{N!}{n^+!(N-n^+)!} \right)$$

Comme on a l'approximation suivante $\text{Log}(n!) = n \text{Log}(n) - n$, pour $n \gg 1$, on va calculer le nombre de configurations possibles à n^+ fixé en tenant compte de cette approximation,

$$\text{Log} \Omega = N \text{Log}(N) - N - n^+ \text{Log}(n^+) + n^+ - (N - n^+) \text{Log}(N - n^+) + (N - n^+)$$

donc

$$\text{Log} \Omega = N \text{Log}(N) - n^+ \text{Log}(n^+) - (N - n^+) \text{Log}(N - n^+)$$

sa dérivée par rapport à n^+ va nous être utile

$$\frac{d}{dn^+} \left(\text{Log} \left(\frac{N!}{n^+!(N-n^+)!} \right) \right) = \text{Log}(N - n^+) - \text{Log}(n^+)$$

en effet, l'énergie est

$$E = -(n^+ - n^-) \mu B = -(2n^+ - N) \mu B,$$

donc $dE = -2\mu B dn^+$ et comme $S = k_B \text{Log} \Omega$, par définition de la température :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \text{ on a donc } \frac{1}{T} = -\frac{k_B}{2\mu B} \text{Log}\left(\frac{N - n^+}{n^+}\right),$$

on trouve les nombres de spins aligné et anti parallèles :

$$n^+ = \frac{N}{1 + e^{-2\mu B/(k_B T)}} \text{ et } n^- = \frac{N e^{-2\mu B/(k_B T)}}{1 + e^{-2\mu B/(k_B T)}}$$

on remarque que n^+/N est proportionnel à $e^{\mu B/(k_B T)}$ et n^-/N à $e^{-\mu B/(k_B T)}$ en accord avec les considérations sur le facteur de Boltzmann. En substituant dans l'expression de S aux grands N , on pourrait écrire $S(T)$. Puis, on obtient l'énergie en fonction de la température $E(T)$:

$$E = -N\mu B \frac{e^{2\mu B/(k_B T)} - 1}{e^{2\mu B/(k_B T)} + 1} = -N\mu B \text{th}(\mu B/(k_B T))$$

On peut ensuite tracer S en fonction de E , la courbe est paramétrée par T . Pour les très petits T , tous les aimants sont alignés avec le champ, $n^+ = N$ et $n^- = 0$, l'énergie est minimale, elle vaut $-N\mu B$. Le système est parfaitement rangé et $S = 0$.

Si la température augmente, n^+ diminue, l'agitation permet d'obtenir un certain nombre n^- . Le système devient moins ordonné, le désordre s'installe, S augmente.

Pour E compris entre $-N\mu B$ et 0, la température varie de 0 à ∞ et l'entropie croît en partant de 0.

Sur la figure suivante, on a tracé pour $N = 100$ l'entropie $S = k_B(N \text{Log}(N) - n^+ \text{Log}(n^+) - (N - n^+) \text{Log}(N - n^+))$ en fonction de l'énergie $E = -(2n^+ - N)\mu B$ sachant que $n^+ = \frac{N}{1 + e^{-2\mu B/(k_B T)}}$.

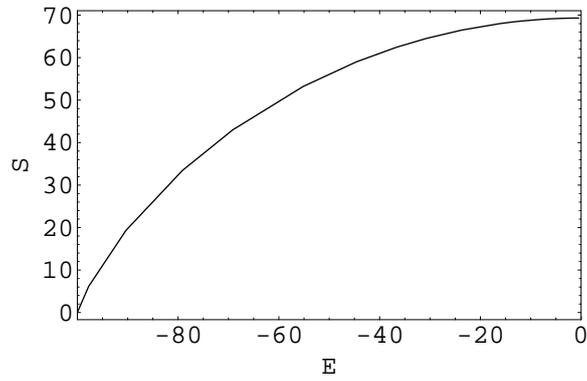


FIG. 9 – Entropie S en fonction de l'énergie E . On peut montrer par manipulation des formules de $S(T)$ et $E(T)$ montrées plus haut que l'on a $S(E) = Nk_B[\log(2) + \frac{E}{2N\mu B}[\log(1 - \frac{E}{2N\mu B}) - \log(1 + \frac{E}{2N\mu B})]]$

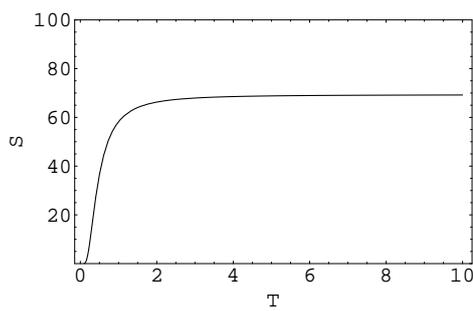


FIG. 10 – S en fonction de T .

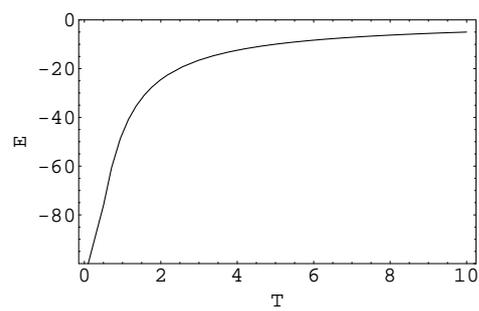


FIG. 11 – E en fonction de T .

Remarque très subtile : ce système donne l'impression que si on continue à lui donner de l'énergie, on peut passer $E = 0$. En augmentant l'énergie, on aligne les spins avec le champ et on range donc les spins. L'entropie diminue ! La température est donc négative. Ce système permet d'aborder le problème des températures négatives pour des systèmes TRES particuliers (qui ont une énergie maximale bornée). En général, il est impossible d'accéder aux températures négatives, la température est TOUJOURS positive. La température nulle est celle du repos absolu.

4.3 Cas du gaz parfait monoatomique

Dans ce cas, le décompte des configurations possibles est plus difficile. Il faut compter les états quantiques pour un vecteur d'onde \vec{k} pour chaque particule. Soit donc un point dans un espace de $3N_A$ dimensions : sur une hypersphère de rayon $\sqrt{2mE/\hbar^2}$. On trouve après bien des calculs une expression de la forme :

$$S = Nk_B \left(\log \left(\frac{V}{N} \left(\frac{E}{N} \right)^{3/2} \right) + \frac{3}{2} Nk_B \left(\frac{5}{3} + \log \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) \right) \right)$$

ou encore

$$S = Nk_B \left[\text{Log} V + \frac{3}{2} \text{Log} E + C \right] \text{ ou } S = Nk_B \text{Log} [C_1 V T^{3/2}]$$

les constantes C et C_1 dépendant de \hbar la constante de Planck, la masse de la particule et π . On vérifie bien cependant que l'entropie a la forme différentielle fondamentale suivante :

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV.$$

5 Notion de Rayonnement

Il existe un mode de transfert de chaleur que nous n'avons pas encore étudié : le rayonnement. Cet aspect des transferts de chaleur est bien entendu fondamental en astrophysique, mais il est en fait présent dans de nombreux cas plus pratiques (fours...). Commençons par la description microscopique du "corps noir" pour fixer les idées. Ensuite nous donnons les équations fondamentales avec les termes de rayonnement dans un des chapitres suivants.

5.1 Le corps noir, Énergie du corps noir

Le corps noir est une sorte d'enceinte fermée (comme un four) mais percée d'un petit trou laissant s'échapper une infime fraction de l'énergie interne. La notion de corps noir est fondée sur l'existence d'oscillateurs. En effet la matière est constituée d'atomes qui "vibrent" (noyau et charge, ou deux noyaux...), imaginons par exemple une charge (+) et une (-) qui oscillent à la fréquence ω . En oscillant un oscillateur émet de la lumière à la fréquence ω (résolution des équations de Maxwell pour le dipôle retardé), il perd donc de l'énergie. Nous enfermons donc dans une boîte à parois parfaitement réfléchissantes, l'onde lumineuse revient et excite un nouvel oscillateur qui vibre et ré émet... Dans une assemblée de tels oscillateurs enfermés dans une cavité, l'énergie est donc piégée. On veut calculer l'énergie totale contenue en fonction de ω et T . Il faut faire attention au fait que l'énergie n'est pas continue mais varie par saut de \hbar/ω (c'est Plank qui en 1900 a eu l'idée de la quantification de l'énergie lumineuse), de plus les niveaux d'énergie suivent la loi de Boltzmann (la probabilité d'occuper l'état d'énergie E est proportionnelle à $e^{-E/k_B T}$, les photons sont des Bosons). Par sommation assez compliquée on peut trouver l'énergie totale :

$$E_R = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15c^3 h^3} T^4, \quad \text{on pose } \sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} = 5,6710^{-8} (W m^{-2} K^{-4})$$

Ce gaz de photons de volume V a donc une capacité calorifique totale (dérivée de l'énergie $E_R V = 4\sigma c^{-1} T^4 V$) par rapport à la température)

$$C = 16(\sigma/c)VT^3$$

Comme à volume constant $TdS = CdT$, alors $S = 16V\sigma T^3/(3c)$.

On peut en déduire que la pression de radiation est le tiers de l'énergie volumique de radiation.

5.2 Chauffage par radiation

Nous retenons qu'une surface portée à la température T émet de l'énergie lumineuse proportionnelle à la puissance quatrième de la température.

6 Conclusion

Nous avons introduit la pression, la température et l'énergie interne pour un gaz parfait dans le cadre de la théorie cinétique simplifiée. Nous avons aussi introduit le coefficient de conductibilité thermique (que nous appellerons loi de Fourier par la suite). Nous avons introduit l'entropie. Nous avons vu un cas simple de calcul dans le cas d'aimants dans un champ magnétique. Toutes ces quantités sont fondamentales pour la compréhension des échanges de chaleur. C'est notamment la croissance de l'entropie qui dicte le signe des coefficients de transports qui seront utiles en Thermique.

Références

- F. Reif, Cours de Berkeley tome 5 de Mécanique Statistique, Dunod 2000.
- B. Diu, C. Guthman, D. Lederer, B. Rouet, "Physique Statistique", Hermann 2001.
- N. Hulin-Jung, J. Klein "Mécanique Quantique Thermodynamique, Travaux Dirigés", Hermann 1972
- B. Jancovici, "Thermodynamique et physique Statistique", Ediscience 1973
- P.-Y. Lagrée, "Éléments de Théorie Cinétique", Cours MECAVENIR 2009
- C. Lhuillier & J. Rous, "Introduction à la thermodynamique", Dunod 1994

<http://people.chem.byu.edu/rbshirts>

Consulter aussi <http://www.lmm.jussieu.fr/~lagree/COURS/MECAVENIR>
le cours complet de thermique de *P.-Y. Lagrée*.

Télécharger Acrobat version 8 (au moins) pour lancer les "flash", attention il faut "autoriser" ce document pour pouvoir voir les animations...