Université de Strasbourg

TD1 - Détente de Joule-Gay Lussac

Jérôme Tribollet

Transcrit par
Pierre Guichard

L3 Semestre 5 2020

Rappels de thermodynamique à l'équilibre

$$U = \langle E_{\text{tot}} \rangle = \langle E_{\text{pot}} \rangle + \langle E_{\text{cin}} \rangle$$

Premier principe :

$$\boxed{\mathcal{C}_{I\to F} : \Delta U_{/\mathcal{C}_{I\to F}} = U_F - U_I = Q_{/\mathcal{C}_{I\to F}} + W_{/\mathcal{C}_{I\to F}} (+ \text{ échange de matière})}$$

Deuxième principe :

$$\boxed{\Delta S_{/\mathcal{C}_{I\to F}} = \Delta S_{\text{échangé}/\mathcal{C}_{I\to F}} + \Delta S_{\text{crée}/\mathcal{C}_{I\to F}}}$$

Dans le cas d'une transformation irréversible :

$$\Delta S_{\text{crée}/\mathcal{C}_{I\to F}} > 0$$

Dans le cas d'une transformation réversible :

$$\Delta S_{\text{crée}/\mathcal{C}_{I\to F}} = 0$$

En utilisant les lois de probabilités :

$$S(\{p_j\} \equiv -k_B \sum_j p_j \ln p_j$$

U et S sont des fonctions d'état : ce qui veux dire que la variation ne dépend pas du chemin suivi :

$$\boxed{\Delta U_{/\mathcal{C}_{\text{réelle}\, I\to F}} = \Delta U_{/\mathcal{C}'_{\text{virtuelle}\, I\to F}}}$$

$$\boxed{\Delta S_{/\mathcal{C}_{\text{réelle}\, I\to F}} = \Delta S_{/\mathcal{C}'_{\text{virtuelle}\, I\to F}}}$$

Adiabatique : pas d'échange de chaleur avec l'extérieur

$$Q_{\mathcal{C}_{\text{réelle}}} = 0$$

Indéformable : Le travail sur la transformation réelle est nul

$$W_{\mathcal{C}_{\text{réelle}}} = 0$$

Gaz parfait : On néglige les interactions entre les particules

$$U_{\mathrm{GP}} = \langle E_{\mathrm{tot}} \rangle = \langle E_{\mathrm{cin}} \rangle + 0$$

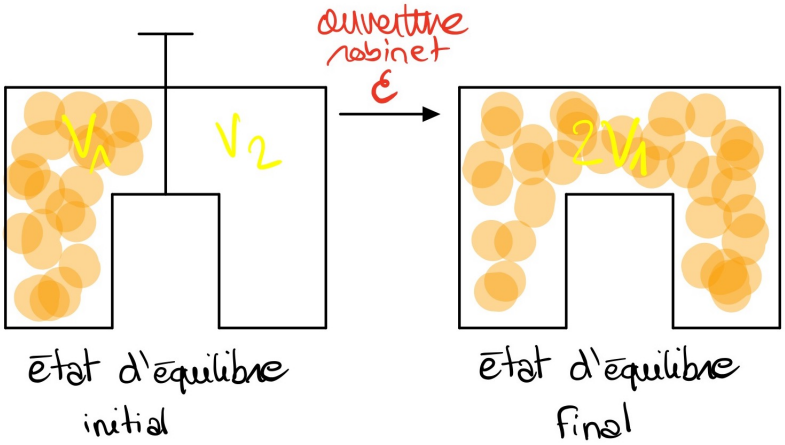
$$\boxed{U_{\mathrm{GP}_{\mathrm{monoatomique}}} = \frac{3}{2} N k_B T}$$

Équation d'état du gaz parfait :

$$\boxed{PV = N k_B T}$$

1 Approche thermodynamique

On considère un récipient composé de deux compartiments 1 et 2. Les parois sont adiabatiques et indéformables. Le compartiment 1 de volume V_1 est rempli d'un gaz parfait à température T_i (état initial i). Lorsque l'on ouvre le robinet, le gaz se répand dans le compartiment 2 de volume V_2. La température finale du gaz est alors T_f.



1. **Montrer que la transformation s'effectue à énergie interne U constante :**

   Le gaz est un gaz parfait

   $$\mathcal{C}_{I\to F} : \Delta U_{/\mathcal{C}_{I\to F}} = U_F - U_I = Q_{/\mathcal{C}_{I\to F}} + W_{/\mathcal{C}_{I\to F}}$$

   Puisqu'on est dans un système adiabatique et indéformable :

   $$\Rightarrow \boxed{U_F = U_I}$$

2. **Déduire la température finale du T_f après détente.**

   L'énergie interne U est constante, or l'énergie interne d'un gaz parfait

   $$U_{\text{GP}} = \frac{3}{2} N k_B T$$

   d'où on sait que

   $$U_F = U_I$$

   Alors,

   $$\boxed{T_F = T_I}$$

3. Déterminer la variation d'entropie ΔS au cours de la transformation. On prendra $V_1 = V_2$

$$\begin{aligned}\Delta S_{/\mathcal{C}_{I\to F}} &= \Delta S_{\text{échangé}/\mathcal{C}_{I\to F}} + \Delta S_{\text{crée}/\mathcal{C}_{I\to F}} \\ &= \int_I^F \frac{\delta Q_{\text{échangé}/\mathcal{C}}}{T} + \Delta S_{\text{crée}/\mathcal{C}_{I\to F}}\end{aligned}$$

Le problème sur cette transformation $\mathcal{C}$ c'est que $\Delta S_{\text{crée}/\mathcal{C}_{I\to F}} > 0$

On va donc prendre une nouvelle transformation $\mathcal{C}'$ réversible, quasi-statique (succession d'états d'équilibre), ainsi on se retrouve avec :

$$\begin{aligned}\Delta S_{/\mathcal{C}'_{I\to F}} &= \Delta S_{\text{échangé}/\mathcal{C}'_{I\to F}} \\ &= \int_I^F \frac{\delta Q_{\text{échangé}/\mathcal{C}'}}{T}\end{aligned}$$

On applique maintenant le premier principe infinitésimal à $\mathcal{C}'$:

$$\mathrm{d}U_{\mathcal{C}'} = \delta Q_{\mathcal{C}'} + \delta W_{\mathcal{C}'} = 0$$

$$\Rightarrow \delta Q_{\mathcal{C}'} = -\delta W_{\mathcal{C}'}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{/\mathcal{C}'_{I\to F}} &= \int_I^F \frac{-\delta W_{/\mathcal{C}'}}{T} \\ &= \int_I^F \frac{-(-P\mathrm{d}V)}{T} \\ &= \int_I^F \frac{P}{T}\mathrm{d}V\end{aligned}$$

D'après l'équation d'état des gaz parfaits, on sait que :

$$\frac{P}{T} = \frac{Nk_B}{V}$$

d'où :

$$\begin{aligned}\Delta S_{/\mathcal{C}'_{I\to F}} &= Nk_B \int_I^F \frac{\mathrm{d}V}{V} \\ &= Nk_B \left[\ln(V)\right]_{V_1}^{2V_1} \\ &= \boxed{Nk_B \ln(2) = \Delta S_{/\mathcal{C}_{I\to F}}}\end{aligned}$$

4. Si le gaz n'est pas parfait, en général (l'hydrogène est une exception) la température baisse dans la transformation. Pourquoi ?

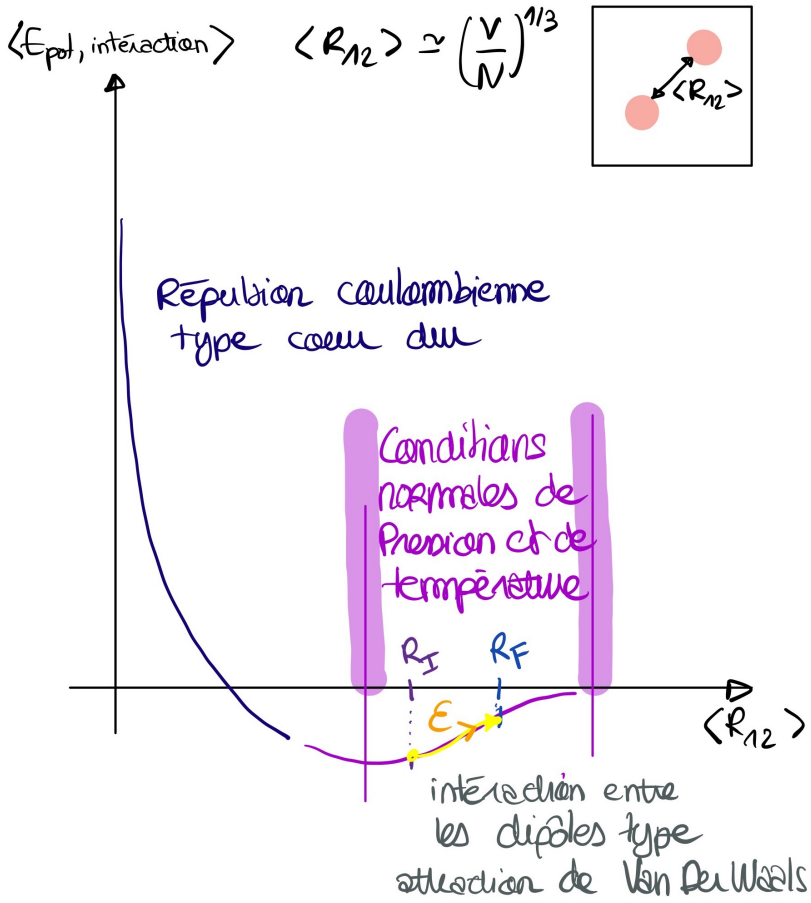
Par définition, U l'énergie interne,

$$\begin{aligned} U \equiv \langle E_{\text{tot}} \rangle &= \langle E_{\text{cin}} \rangle + \langle E_{\text{pot}} \rangle \\ &= \left\langle \sum_{j=1}^{N} \frac{\vec{p_j}^2}{2n} \right\rangle + \langle E_{\text{pot}} \rangle \\ U_{\text{gaz réel}} &= (\frac{3}{2} N k_B T) + \langle E_{\text{pot}} \rangle \end{aligned}$$

$$0 = \Delta U_{/\mathcal{C}_{\text{réelle}}} = \frac{3}{2} N k_B \Delta T + \Delta \langle E_{\text{pot}} \rangle$$

d'où

$$\frac{3}{2} N k_B \Delta T = -\Delta \langle E_{\text{pot}} \rangle$$



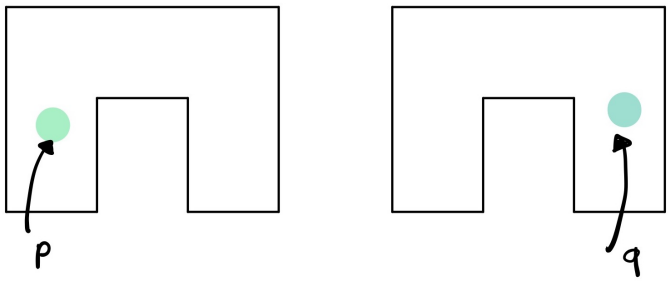
$$-\Delta \langle E_{\text{pot}} \rangle > 0 \Rightarrow \Delta T < 0 \Rightarrow \boxed{T_F < T_I}$$

2 Approche statistique

On considère un gaz parfait formé de N molécules enfermées dans le compartiment 1 (état initial i). Ce système subit une détente de Joule-Gay Lussac (état final f). Les N molécules se répartissent aléatoirement dans les deux compartiments 1 et 2 de volumes identiques.

On peut donner de ce système une description grossière : des coordonnées de chaque molécules (en principe, trois coordonnées de position et trois coordonnées de position et trois coordonnées de vitesse), on ne retiendra que l'information suivante : soit la molécule est dans le compartiment 1, soit elle est dans le compartiment 2. On appelle une telle description un "système à deux états". Associée à cette description microscopique est la variable macroscopique n, le nombre de molécules dans le réservoir 1.

1. **"Une molécule a la même probabilité de se retrouver dans le réservoir 1 ou dans le réservoir 2". Cet énoncé est-il un constant expérimental ou peut-il se démontrer ? Quelle est la valeur de cette probabilité ?**



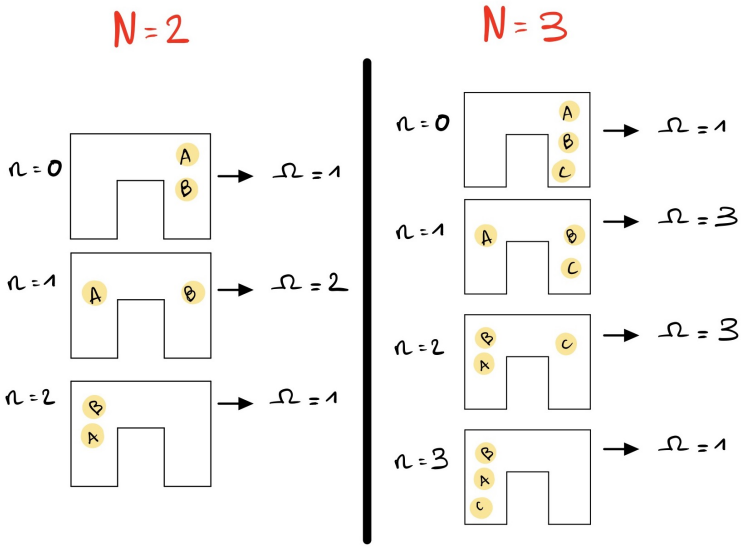
$$p + q = 1$$
$$p = q = \frac{1}{2}$$

C'est plutôt un constat expérimental (car il n'y a rien qui ferait que ça aille plutôt à gauche ou à droite (champ extérieur), évidemment dans un autre système on pourrait avoir une préférence).

Postulat d'équiprobabilité

Pour un système isolé d'énergie E fixée, à l'équilibre thermodynamique, tous les états microscopiques du système associés à cet état macroscopique sont équiprobables.

2. Faire un dessin des différentes configurations pour $N = 3$ et $n = 0, 1, 2, 3$ en indiquant les états macroscopique ainsi que les $\Omega(n)$ états microscopiques associés.



<u>binôme de Newton</u> :

$$(a+b)^N = \sum_{n=0}^{N} C_N^n p^n q^{N-n}$$

où

$$\binom{N}{k} = C_N^k = \frac{N!}{k!(N-k)!}$$

Correspond au nombre de combinaisons de n parmi N peu importe l'ordre du tirage. $\Omega_N(n)$ c'est le nombre d'états microscopiques associés au même état macroscopique n. Ainsi,

$$\boxed{\Omega_N(n) = C_N^n}$$

3. Déterminer le nombre total d'états microscopiques possibles du système, Ω_{tot} ?

Le choix entre deux possibilités (gauche ou droite) :

$$\underbrace{2 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2}_{N \text{fois}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Omega_{\text{tot}} = 2^N}$$

4. **Donner le nombre de possibilités $\Omega(n)$ de trouver n particules dans le volume 1 (dégénérescence de l'état macroscopique n).**

   Nombre d'états microscopiques associés à ce même état macroscopique n.

$$\Omega_N(n) = \frac{A_N^n}{n!} = \frac{N!}{n!(N-n)!} = C_N^n$$

   A_N^n tient compte de l'ordre du tirage et ici on ne tient pas compte du tirage.

5. **Déduire l'expression de $P(n)$ correspondant à la probabilité de trouver n particules dans le volume 1.**

$$P_N(n) = C_N^n p^n q^{N-n} = \frac{\Omega_N(n)}{\Omega_{\text{tot}}}$$

   Si on se met dans la situation d'équiprobabilité $p = q = \frac{1}{2}$:

$$\boxed{P_N(n) = \frac{C_N^n}{2^N}}$$

6. **Pour étudier cette fonction, on préfère utiliser son logarithme $\ln P(n)$. Chercher l'extremum n_M de cette fonction (et donc de $P(n)$). De quel type d'extremum s'agit-il ?** On rappelle que pour X suffisamment grand, on peut (on doit !) utiliser la formule de Stirling $\ln X! = X \ln X - X$

$$\begin{aligned}
f_N(n) &= \ln(P(n)) \\
&= \ln\left(C_N^n p^n q^{N-n}\right) \\
&= \ln\left(\frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}\right) \\
&\simeq \ln\left(\frac{N!}{n!(N-n)!}\right) + n\ln p + (N-n)\ln q \\
&= \ln(N!) - [\ln(n!) + ln((N-n)!)] + n\ln p + (N-n)\ln q \\
&= N\ln N - n\ln n - (N-n)\ln(N-n) + n\ln p + (N-n)\ln q
\end{aligned}$$

   On sait que

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial f}{\partial n} = 0 && \text{correspond à un extremum} \\
&\frac{\partial^2 f}{\partial n^2} > 0 && \text{correspond à un minima} \\
&\frac{\partial^2 f}{\partial n^2} < 0 && \text{correspond à un maximum}
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial f}{\partial n} = -\ln(n) + \ln(N-n) + \ln\left(\frac{p}{q}\right)$$
$$= \boxed{\ln\left(\frac{N-n}{n}\right) + \ln\left(\frac{p}{q}\right)}$$

On cherche $\partial f/\partial n = 0$

$$\frac{\partial f}{\partial n} = 0$$
$$\ln\left(\frac{N-n}{n}\right) + \ln\left(\frac{p}{q}\right) = 0$$
$$\ln\left(\frac{N-n}{n}\right) = \ln\left(\frac{q}{p}\right)$$
$$\frac{N-n_M}{n_M} = \frac{q}{p}$$
$$N - n_M(1+\frac{q}{p}) = 0$$
$$n_M = \boxed{\frac{N}{1+\frac{q}{p}}}$$

On va calculer la dérivée seconde de f pour connaître son signe

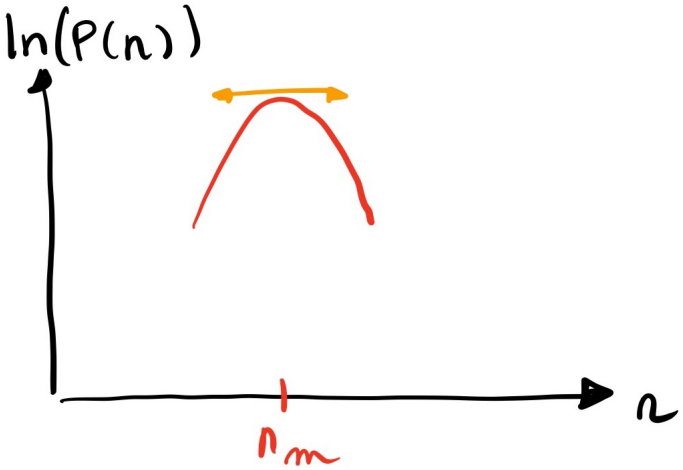
$$\frac{\partial^2 f}{\partial n^2} = -\frac{1}{n} - \frac{1}{N-n}$$
$$= -\frac{1}{N-\frac{N}{2}} - \frac{1}{\frac{N}{2}}$$
$$= -\frac{4}{N} < 0 \rightarrow \text{C'est un maximum}$$

7. Effectuer un développement de Taylor au second ordre de $\ln P(n)$ autour de n_M. Déduire l'expression de $P(n)$ en fonction de N et n_M. Tracer la fonction $P(n)$.

$$f(n) \simeq \sum_0^{+\infty} \frac{\partial^{(n)} f}{\partial x^n}|_{x_0} \frac{(x-x_0)^n}{n!}$$
$$= f(n_m) + \frac{\partial f(n_m)}{\partial n}(n-n_m) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 f(n_m)}{\partial n^2}(n-n_m)^2 + o(n-n_m)^2$$
$$= f(n_m) + 0 - \frac{2}{N}(n-n_m)^2 + o(n-n_m)^2$$
$$\ln(P(n)) = \ln(P(n_m)) - \frac{2}{N}(n-n_m)^2 + o(n-n_m)^2$$
$$P(n) \simeq \exp\left[ln(P(n_m)) - \frac{2}{N}(n-n_m)^2\right]$$
$$P(n) = P(n_m)\exp\left[-\frac{2}{N}(n-n_m)^2\right]$$

Avec $n_m = \frac{N}{2}$.

$P(n)$ est une loi binomiale, c'est à dire une loi gaussienne au voisinage de l'extremum n_m ici.



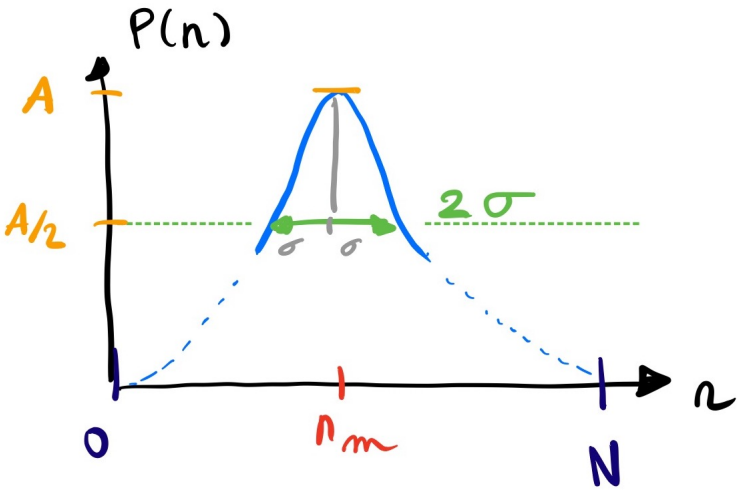
Rappel : Gaussienne normalisée

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right]$$

Alors,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(x)\mathrm{d}x = 1$$

Et 2σ est la largeur totale à mi hauteur de la gaussienne.



8. Donner le rapport σ/n_M où σ représente la largeur à mi-hauteur de la fonction $P(n)$. Donner un ordre de grandeur de σ/n_M lorsque $N = 10^{23}$ molécules (environ une mole de gaz. Estimer de même les rapports de probabilités $P(N)/P(n_M)$ et $P(0)/P(n_M)$.

Donc ici,

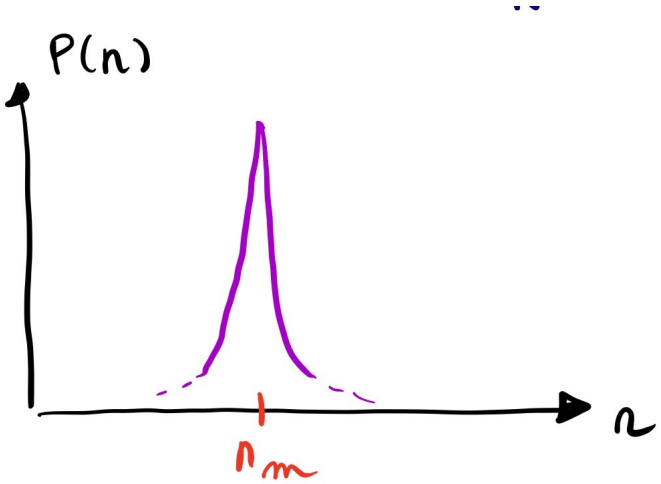
$$\sigma^2 = \frac{N}{4} \rightarrow \boxed{\sigma = \frac{\sqrt{N}}{2}}$$

d'où

$$2\sigma = \sqrt{N}$$

$$\frac{\sigma}{n_m} = \frac{\sqrt{N}}{\frac{N}{2}} = \frac{2}{\sqrt{N}} \lim_{N \to +\infty} \rightarrow 0^+$$

Donc $P(n)$ est très piquée en n_m.



$$\frac{P(N)}{P(n_m)} = \exp\left[-\frac{4}{N}\frac{(N-n_m)^2}{2}\right] = \exp\left[-\frac{N}{2}\right] \rightarrow 0^+$$

de façon similaire :

$$\frac{P(0)}{P(n_m)} \rightarrow 0^+$$

L'état d'équilibre final est l'état macroscopique le plus probable au sens de la physique statistique.

9. À l'aide des résultats précédents, donner une description du système après la détente de Joule-Gay Lussac. les états $n = 0$ et $n = N$ sont ils interdits par la physique statistique ?

D'après les résultats précédent, ils ne sont pas interdits, mais fortement improbables.

10. L'entropie statistique pour un macroétat n est définie comme $k_B \ln \Omega(n)$. Calculer l'entropie du système pour dans l'état initial i et l'état final f (on ne prendra en compte que l'état macroscopique le plus probable n_M). Déduire la variation d'entropie ΔS lors de la transformation. Comparer à l'approche thermodynamique de la première partie.

Entropie en théorie de l'information (Shanon), mesure le "désordre", c'est à dire le manque d'information :

$$S(\{p_j\}) \equiv -k_B \sum_j p_j \ln(p_j)$$

Postulat d'équiprobabilité

Tous les états microscopiques d'un système isolé et à l'équilibre thermodynamique sont équiprobables.

Ici, pour l'état macroscopique "n", il y a $\Omega(n)$ états microscopiques, qui sont <u>tous</u> équiprobables.

$$\sum_j^{\Omega(n)} p_j = 1 \Leftrightarrow \Omega(n) p_j = 1 \rightarrow p_j = \frac{1}{\Omega(n)}$$

ici

$$\begin{aligned} S^*_{\text{microcanonique}}(n) &= -k_B \sum_{j=1}^{\Omega(n)} \frac{1}{\Omega(n)} \ln\left(\frac{1}{\Omega(n)}\right) \\ &= \boxed{k_B \ln(\Omega(n))} \end{aligned}$$

$$n_I = N \rightarrow n_F = n_m = \frac{N}{2}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^*(n_F) &= S^*(n_F) - S^*(n_I) \\ &= k_B \left[\ln(n_F) - \ln(n_I)\right] \\ &= k_B \ln(C_N^{n_m}) \\ &= k_B \ln\left(\frac{N!}{\frac{N}{2}!\frac{N}{2}!}\right) \\ &= \boxed{N k_B \ln 2} \end{aligned}$$

On retrouve bien le même résultat qu'en thermodynamique.