

Table des matières

1 Le postulat	1
2 Le postulat explicité	7
3 Les principes	29
4 Les fonctions thermodynamiques	85
5 Évolution et recherche de l'équilibre	121
6 Fluides purs homogènes et systèmes simples	161
7 Coexistence et changements de phases des corps purs	201
8 Mélanges de corps purs – Solutions et alliages	289
9 Processus irréversibles et lois élémentaires du transport	351
Liste des exercices annoncés dans <i>Thermodynamique</i>	428

Le postulat

Liste des exercices du chapitre 1

1	Interaction entre un système et son voisinage.	1
2	Couplage entre deux systèmes macroscopiques.	2
3	Énergie de surface.	2
4	Energie interne et énergie gravitationnelle.	2
5	Non additivité de l'énergie gravitationnelle.	3
6	Couplage entre condensateurs.	4
7	Quelques propriétés d'un gaz parfait.	5

I.1 Interaction entre un système et son voisinage. Un système macroscopique \mathbb{S} de volume V , limité par une surface d'aire Σ le séparant de l'extérieur, contient N molécules réparties uniformément. Deux molécules n'interagissent de façon appréciable que si leur distance ne dépasse pas d , portée d'ordre microscopique ($\simeq 1$ nm).

- Où se situent, dans \mathbb{S} , les molécules susceptibles d'être influencées par l'extérieur ? Quelle est leur proportion r parmi les molécules de \mathbb{S} ?
- Estimer r en fonction de la longueur caractéristique de la taille du système (par exemple, pour une sphère, son rayon). Vérifier que $r \ll 1$. Comparer les deux énergies d'interaction : E_{ext} des molécules de \mathbb{S} avec l'extérieur et E_i des molécules de \mathbb{S} entre elles.
- Même question quand le système \mathbb{S} est une couche mince dont l'épaisseur e est très inférieure à L , longueur caractéristique de son aire.

Corrigé de l'exercice I.1

a) Les molécules de \mathbb{S} n'interagissent efficacement avec l'extérieur que si elles se situent à une distance de la surface de \mathbb{S} inférieure à d . Le volume occupé par ces molécules est donc de l'ordre de $v = \Sigma d$. Les molécules étant uniformément réparties dans le système \mathbb{S} , la proportion r est égale au rapport des volumes : $r = v/V = \Sigma d/V$. Notons bien que ce raisonnement suppose qu'aucune force à longue portée ne s'exerce entre les molécules de \mathbb{S} et celles de l'extérieur. En particulier, il n'est valable que si l'effet de la pesanteur est négligeable.

b) Dire que L est la longueur caractéristique de la taille du système signifie que $\Sigma \simeq L^2$ et $V \simeq L^3$, si bien que $r \simeq d/L$. Comme d et L mesurent respectivement des grandeurs microscopique ($d \simeq 1$ nm) et macroscopique ($L \geq 1 \mu\text{m}$), il est clair que $r \ll 1$.

Ainsi, pour un système macroscopique, le nombre de molécules influencées par l'extérieur est très petit devant le nombre total de molécules, de sorte que $|E_{\text{ext}}| \ll |E_i|$.

c) Dans le cas d'une couche mince, les volumes pertinents deviennent $v \simeq dL^2$ pour les molécules qui interagissent avec l'extérieur et $V \simeq eL^2$ pour leur nombre total. C'est alors l'épaisseur de la couche mince qui compte pour évaluer r . La proportion r est donc

dans ce cas significativement plus élevée ; elle reste cependant négligeable si l'épaisseur e dépasse nettement le nanomètre.

I.2 Couplage entre deux systèmes macroscopiques. On considère un système isolé \mathbb{S} constitué de deux sous-systèmes \mathbb{S}_1 et \mathbb{S}_2 ayant en commun une surface de séparation Σ . Adapter les raisonnements de l'exercice précédent pour établir que l'énergie d'interaction E_{12} entre \mathbb{S}_1 et \mathbb{S}_2 peut être négligée dans l'évaluation des énergies internes U_1 et U_2 des sous-systèmes.

I.3 Énergie de surface.

a) Évaluer la distance moyenne a entre deux molécules d'eau plus proches voisines, à température et pression ordinaires.

b) Pour scinder en deux un échantillon d'eau et créer ainsi deux surfaces séparées, d'aire Σ chacune, il faut dépenser une énergie, appelée « énergie de surface », égale à $2\gamma\Sigma$. Le facteur de proportionnalité γ est le *coefficient de tension superficielle* ; pour l'eau à la température ordinaire, $\gamma = 8.10^{-2} \text{N m}^{-1}$. On suppose que seules les molécules premières voisines interagissent de façon appréciable ; en déduire que \tilde{u}_{int} , énergie par unité de volume d'interaction mutuelle entre molécules d'eau, est approximativement égale à $2\gamma/a$; donner numériquement son ordre de grandeur.

c) À quelle condition peut-on négliger l'énergie de surface lorsqu'on calcule l'énergie interne d'une goutte liquide de rayon R ?

Corrigé de l'exercice I.3

a) $a = (\text{volume molaire} / \text{Nombre d'Avogadro})^{1/3} \simeq 0,3 \text{ nm}$.

b) $(\Sigma a)\tilde{u}_{\text{int}} = 2\gamma\Sigma \implies \tilde{u}_{\text{int}} \simeq 2\gamma/a = 5.10^8 \text{ Jm}^{-3}$.

c) $U^{\text{surface}}/U^{\text{volume}} \simeq a/R$. L'énergie de surface est donc négligeable lorsque la dimension de la goutte est très supérieure au nanomètre. Remarquer que γ n'intervient pas dans cette estimation.

I.4 Énergie interne et énergie gravitationnelle.

a) On rappelle que l'énergie potentielle gravitationnelle de deux masses ponctuelles m_1 et m_2 distantes de r a pour expression

$$E_{m_1, m_2} = -G m_1 m_2 / r, \quad \text{avec} \quad G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}.$$

Démontrer que l'énergie gravitationnelle d'une masse M , uniformément répartie dans une sphère de rayon r_0 , est égale à

$$E_G = -\frac{3}{5} G \frac{M^2}{r_0}.$$

(On pourra utiliser le théorème de Gauss selon lequel une masse M , répartie à l'intérieur d'une sphère B avec une symétrie sphérique, exerce à l'extérieur de B la même action qu'une masse ponctuelle M qui serait située au centre de B .)

b) Estimer le rapport E_G/U pour 1 m^3 d'eau ou 1 kg de fer à la température ordinaire. Pour évaluer l'énergie interne U , on cherchera l'énergie nécessaire pour faire passer une mole d'eau liquide ou de fer solide à l'état de vapeur.

Corrigé de l'exercice I.4

a) L'énergie potentielle $E_{m_1 m_2}$ mesure le travail (négatif) qu'il faut fournir pour faire varier — à vitesse quasi-nulle — la distance des deux masses ponctuelles depuis l'infini jusqu'à la valeur r . Lorsqu'on apporte depuis l'infini une couche d'épaisseur infinitésimale dr autour d'une sphère de rayon r déjà formée, l'énergie gravitationnelle augmente de

$$dE_G = -\frac{G}{r} \left(\frac{4\pi}{3} \rho r^3 \right) (4\pi \rho r^2 dr)$$

(ρ désigne la masse volumique de la substance). Ainsi

$$E_G = -\frac{(4\pi)^2}{3} G \rho^2 \int_0^{r_0} r^4 dr = -\frac{(4\pi)^2}{3} G \rho^2 \frac{r_0^5}{5} = -\frac{3}{5} G \frac{M^2}{r_0}.$$

b) Un m^3 d'eau pèse une tonne et comporte $n = 10^6/18$ moles. L'énergie cinétique (agitation thermique) d'une mole est de l'ordre de RT , soit 2,5 kJ pour $T = 300K$. L'énergie potentielle d'interaction est celle qu'il faut fournir à l'eau liquide pour éloigner les molécules les unes des autres, comme elles le sont dans un gaz : la chaleur latente de vaporisation, 40 kJ par mole, en donne une approximation (Cours, p. 299). On voit qu'elle est très supérieure à l'énergie cinétique. L'énergie interne d'un mètre cube d'eau vaut donc environ 2×10^6 kJ. L'énergie d'auto-gravitation de la même masse d'eau, même si celle-ci n'est pas contenue dans un récipient sphérique, est donnée par l'expression $\alpha GM^2/r_0$, où α est un coefficient numérique voisin de 1. Elle est inférieure à 10^{-4} J. Sa contribution à l'énergie interne est donc totalement négligeable.

Le même calcul pour un kilogramme de fer — masse atomique 56g, chaleur latente de sublimation $\simeq 350$ kJ mole $^{-1}$ — donne $U \simeq 7 \times 10^3$ kJ, alors que $|E_G| < 10^{-11}$ kJ.

La situation est différente dans un système de très grande masse comme une étoile (le Soleil, en particulier). Les particules y sont principalement des protons et des électrons (atomes d'hydrogène ionisés). Leur énergie cinétique $E_c \simeq Nk_B T$ (N , nombre de particules ; k_B , constante de Boltzmann) et leur énergie gravitationnelle $E_G \simeq -GM^2/r_0$ sont comparables. Pour le Soleil, si l'on prend $r_0 \simeq 7 \times 10^5$ km, $M \simeq 10^{30}$ kg, $T \simeq 10^7$ K, toutes deux sont de l'ordre de 10^{41} J.

I.5 Non additivité de l'énergie gravitationnelle. Soit une masse M uniformément répartie dans une sphère de rayon r_0 . Considérons-la comme constituée de deux parties : d'une part une sphère intérieure de même centre et de rayon $r_1 < r_0$, et, d'autre part, une coque sphérique comprise entre les rayons r_1 et r_0 . Montrer que, en valeur absolue, l'énergie gravitationnelle de la sphère d'ensemble est supérieure à la somme de celles de ses deux parties.

Corrigé de l'exercice I.5

Soit ρ la masse volumique du corps considéré. Le calcul de l'exercice I.4 donne

$$E_G(r_0) = -\frac{(4\pi\rho)^2}{3} G \frac{r_0^5}{5}, \quad E_G(r_1) = -\frac{(4\pi\rho)^2}{3} G \frac{r_1^5}{5}.$$

Un calcul se fondant sur la même méthode conduit à

$$E_G^{coq}(r_1, r_0) = -\frac{(4\pi\rho)^2}{3}G\left[\frac{r_0^5}{5} - \frac{r_1^5}{5} - \frac{r_1^3}{2}(r_0^2 - r_1^2)\right].$$

On en déduit

$$|E_G(r_1) + E_G^{coq}| = \frac{(4\pi\rho)^2}{3}G\left[\frac{r_0^5}{5} - \frac{r_1^3}{2}(r_0^2 - r_1^2)\right] \leq |E_G(r_0)|.$$

I.6 Couplage entre condensateurs.

a) Deux condensateurs, de capacités C_1 et C_2 , portent les charges Q_1 et Q_2 . Montrer qu'on peut considérer que le couplage entre les deux condensateurs est faible.

b) Les deux armatures d'un condensateur plan sont-elles faiblement couplées ? Discuter en fonction de leur distance.

Corrigé de l'exercice I.6

a) L'interaction entre deux condensateurs ne peut être que d'origine électrostatique. Le champ électrique étant confiné à l'intérieur des condensateurs (aux effets de bord près), l'énergie d'interaction entre deux condensateurs est négligeable devant leurs énergies propres. L'énergie électrostatique E_{el} de l'ensemble des deux condensateurs est donc simplement la somme

$$E_{el} = \frac{Q_1^2}{2C_1} + \frac{Q_2^2}{2C_2};$$

elle ne dépend évidemment pas de leur position relative.

b) Non : l'énergie électrostatique des deux plaques

$$E_{pl} = \frac{Q^2}{2C}$$

n'est a priori pas négligeable devant l'énergie propre de chacune des plaques lorsqu'elles ne sont pas chargées.

Cette énergie électrostatique dépend de la distance e entre les plaques par l'intermédiaire de la capacité $C = \epsilon A/e$, (où A est l'aire d'une des plaques) :

$$E_{pl} = \frac{Q^2 e}{2\epsilon A}. \quad (1)$$

Pour une charge donnée, elle croît linéairement avec la distance e . Toutefois, l'expression de la capacité qui a été utilisée, et donc la formule (1), ne sont valables que si la distance entre les plaques est très inférieure à leur dimension ($e \ll \sqrt{A}$).

Notons que E_{pl} tient compte à la fois des interactions électrostatiques entre les charges de même signe portées par une même armature et entre celles (positives) portées par une armature et celles (négatives) situées sur l'autre.

I.7 Quelques propriétés d'un gaz parfait. On démontre en mécanique statistique *classique* que l'entropie de n moles d'un gaz monoatomique — volume V , énergie interne U et interactions entre atomes négligeables (on dit alors que le gaz est « parfait ») — a pour expression

$$S = nR \left[\ln \frac{V}{n} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{n} + C \right];$$

R est la constante des gaz parfaits et C représente une constante qui dépend de la nature du gaz.

- Quelle valeur minimum l'énergie interne U d'un gaz parfait *classique* prend-elle ?
- Quelles sont les propriétés fonctionnelles de l'entropie, énoncées dans le postulat fondamental de la thermodynamique, qui sont satisfaites par S ? Quelles sont celles qui ne le sont pas ? À quelle condition, sur les valeurs des variables, l'expression peut-elle néanmoins représenter une entropie ?

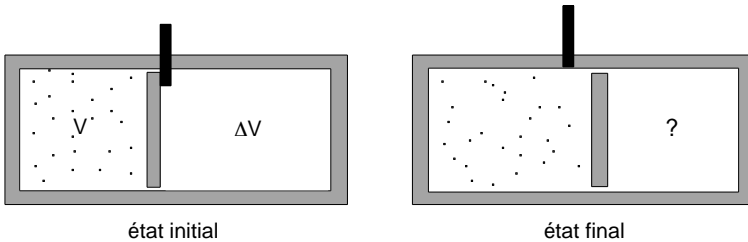


FIGURE 1.1
Exercice 1.7

c) On imagine un système \mathbb{S} isolé, constitué de deux volumes V et ΔV séparés par une cloison initialement bloquée par un taquet. Le volume V est occupé par le gaz parfait précédent, tandis que le volume ΔV est vide (figure 1.1). On soulève alors le taquet, laissant la cloison libre de se déplacer et d'atteindre une nouvelle position d'équilibre.

Quel est le volume occupé par le gaz dans l'état final ?

Corrigé de l'exercice 1.7

a) Pour un gaz parfait classique l'énergie interne se réduit à la somme des énergies cinétiques des particules. Elle est donc positive ou nulle. Elle atteint son minimum, nul, lorsque tous les atomes sont immobiles.

b) Commençons par les propriétés générales de l'entropie satisfaites par cette expression de S :

- l'entropie s'exprime bien en fonction des variables primitives U, V, n ;
- c'est bien une fonction croissante de U , puisque $\partial S / \partial U = 3/2U > 0$;
- on vérifie également que S est additive : en effet, décomposons par la pensée le gaz en deux sous-systèmes, d'énergie interne U_1 et U_2 respectivement, de volume V_1 et V_2 et contenant n_1 et n_2 moles. En absence d'interaction entre les molécules, l'énergie interne U du système global est évidemment la somme $U_1 + U_2$ des énergies des sous-systèmes.

Le gaz étant homogène,

$$\frac{V}{n} = \frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} \quad \text{et} \quad \frac{U}{n} = \frac{U_1}{n_1} = \frac{U_2}{n_2}.$$

On vérifie alors que l'entropie du système global $S(U, V, n)$ est égale à la somme des entropies des deux sous-systèmes, $S_1 = S(U_1, V_1, n_1)$ et $S_2 = S(U_2, V_2, n_2)$; en effet

$$S = nR \left[\ln \frac{V}{n} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{n} + C \right],$$

$$S_1 = n_1 R \left[\ln \frac{V_1}{n_1} + \frac{3}{2} \ln \frac{U_1}{n_1} + C \right], \quad S_2 = n_2 R \left[\ln \frac{V_2}{n_2} + \frac{3}{2} \ln \frac{U_2}{n_2} + C \right].$$

Les trois termes entre crochets étant égaux, l'additivité de l'entropie découle de celle des nombres de moles.

Par contre, la fonction S contrevient à deux règles générales du postulat :

- elle ne tend pas vers 0 quand l'énergie tend vers son minimum $U = 0$;
- ce n'est pas systématiquement une grandeur positive. Pour qu'elle le soit, il faut que¹ :

$$\ln \left[\frac{V}{n} \left(\frac{U}{n} \right)^{3/2} e^C \right] > 0 \quad \iff \quad \frac{V}{n} \left(\frac{U}{n} \right)^{3/2} > e^{-C}.$$

Autrement dit, pour que l'expression considérée représente valablement l'entropie du gaz parfait, il faut que l'énergie par mole, U/n , soit suffisamment élevée, et que le nombre de moles par unité de volume, n/V , soit suffisamment faible.

c) Lorsqu'on relâche la contrainte sur le volume occupé par le gaz — tout en le maintenant isolé —, celui-ci évolue vers un nouvel état d'équilibre qui correspond au maximum de son entropie.

Au cours de cette évolution, n et U restent constants ; seul V varie. Or, à U et n fixés, S est une fonction croissante de V : l'état final s'établit donc à la valeur maximum que peut atteindre le volume occupé par le gaz, c'est-à-dire à $V + \Delta V$.

1. Lorsque cette condition n'est pas vérifiée, on doit faire appel à la physique statistique quantique pour déterminer l'entropie du système.

Le postulat explicité

Liste des exercices du chapitre 2

1	Exploitation d'une relation fondamentale.	7
2	Exploitation de la relation fondamentale d'un gaz parfait.	8
3	Thermodynamique du rayonnement électromagnétique.	8
4	Entropie d'un gaz parfait monoatomique.	10
5	Équilibre thermique de deux sous-systèmes en couplage faible.	11
6	Échanges de matière et de chaleur.	11
7	Inégalités thermodynamiques.	12
8	Autres inégalités thermodynamiques.	14
9	Déplacement d'une cloison.	14
10	Mélange de gaz parfaits.	15
11	Mélange à travers une cloison semi-perméable.	17
12	Mélange : concentration et potentiels chimiques.	17
13	Étude d'une réaction chimique.	19
14	Condensateur : entropie et différence de potentiel.	20
15	Équilibre de condensateurs en parallèle.	21
16	Pression d'un gaz et pression électrostatique.	21
17	Signe de la capacité d'un condensateur.	24
18	Gaz soumis à sa propre gravité.	26

II.1 Exploitation d'une relation fondamentale. Soit un système à couplage faible dont l'entropie est donnée par l'expression $S = a(n^2 V U)^{1/4}$ (U , énergie interne ; V , volume ; n , nombre de moles.)

- Déterminer les dimensions de la constante a .
- Calculer la température T , la pression p et le potentiel chimique μ du système en fonction des variables (U, V, n) .
- Vérifier que T, p, μ sont des grandeurs intensives. Établir l'égalité qui les relie.
- Expliciter la fonction énergie interne $U = U(S, V, n)$, et en déduire T, p et μ comme fonctions des variables (S, V, n) . Vérifier que ces formules sont bien équivalentes à celles qui ont été trouvées à la question b).
- Établir l'équation d'état $p = p(T, V, n)$; tracer les isothermes représentant les variations de p en fonction de V , à nombre de moles fixé, pour deux températures T_1 et $T_2 > T_1$.

Corrigé de l'exercice II.1

- Dimensions de $a = (\text{énergie})^{3/4} (\text{volume})^{-1/4} (\text{température})^{-1} (\text{mole})^{-1/2}$.
- $$T = \frac{4}{a} \left(\frac{U^3}{n^2 V} \right)^{1/4}, \quad p = \frac{U}{V}, \quad \mu = -2 \frac{U}{n}.$$

$$c) T^4 = \frac{64}{a^4} p \mu^2.$$

$$d) U(S, V, n) = \frac{S^4}{a^4 n^2 V}, \text{ d'où}$$

$$T = \frac{4S^3}{a^4 n^2 V}, \quad p = \frac{S^4}{a^4 n^2 V^2}, \quad \mu = -\frac{2S^4}{a^4 n^3 V}.$$

$$e) p = \left(\frac{aT}{4}\right)^{4/3} \left(\frac{n}{V}\right)^{2/3}.$$

II.2 Exploitation de la relation fondamentale d'un gaz parfait. On étudie à nouveau le gaz parfait monoatomique de l'exercice I.7, contenant n moles ; on rappelle que son entropie s'écrit

$$S = nR \left[\ln \frac{V}{n} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{n} + C \right], \quad \text{où } C \text{ est une constante.}$$

a) Calculer, en fonction des variables (U, V, n) , la température T , la pression p et le potentiel chimique μ de ce gaz.

b) En déduire l'énergie interne U , la pression p et le potentiel chimique μ en fonction des variables (T, V, n) .

c) Montrer que p s'exprime en fonction de T et μ seulement, sous la forme

$$p = f(T) \exp \frac{\mu}{RT};$$

expliciter la fonction $f(T)$.

d) Comment la pression varie-t-elle avec V lors d'une transformation où l'entropie et le nombre de moles restent constants ?

e) Calculer la capacité calorifique à volume constant $C_V \hat{=} (\partial U / \partial T)_{V,n}$ et la compressibilité isotherme $\chi_T \hat{=} -(1/V) (\partial V / \partial p)_{T,n}$ de ce gaz parfait.

Corrigé de l'exercice II.2

$$a) T = \frac{2U}{3nR}, \quad p = \frac{2U}{3V}, \quad \mu = -\frac{2U}{3n} \left[\ln \frac{V}{n} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{n} + C - \frac{5}{2} \right].$$

$$b) U = \frac{3}{2} n R T, \quad pV = n R T \quad \text{et} \quad \mu = -RT \left[\ln \frac{V}{n} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{3}{2} RT \right) + C - \frac{5}{2} \right].$$

$$c) f(T) = \left(\frac{3}{2}\right)^{3/2} e^{(C-5/2)} (RT)^{5/2}.$$

$$d) pV^{5/3} = \text{cte.}$$

$$e) C_V = (3/2) n R \quad \text{et} \quad \chi_T = 1/p.$$

II.3 Thermodynamique du rayonnement électromagnétique. Le rayonnement électromagnétique confiné à l'intérieur d'une cavité constitue un système thermodynamique qui ne présente que deux variables primitives (Cours, p. 8) : son énergie interne U et le volume V de la cavité. Lorsque les parois sont maintenues à la température T par un

thermostat, ce rayonnement obéit aux deux « lois de Stefan » : $U = aVT^4$ et $p = bT^4$, où a et b sont des constantes.

- Montrer que les constantes a et b sont positives.
- Comment sont-elles reliées ?
- Déterminer l'entropie du rayonnement électromagnétique dans la cavité, d'abord en fonction de T et V , puis en fonction de U et V .
- L'Univers peut, en quelque sorte, être assimilé à une cavité en expansion enfermant un rayonnement électromagnétique en équilibre, à une température actuellement voisine de 2,7 K. Quelle sera la température de ce rayonnement quand les distances caractéristiques de l'univers auront doublé ? (L'entropie du rayonnement se conserve au cours de l'expansion ; voir DGLR, complément VI-G).

Corrigé de l'exercice II.3

a) Dans tout système, la capacité calorifique à volume constant, $C_V \triangleq (\partial U / \partial T)_V$, doit être positive (Cours, p.34) ; la constante a est donc positive. La pression elle aussi doit être positive, ce qui entraîne que la constante b l'est également.

b) Les seules variables primitives étant U et V , la différentielle de l'entropie s'écrit

$$dS = (1/T) dU + (p/T) dV .$$

À l'aide des lois de Stefan, nous en déduisons la différentielle de l'entropie S considérée comme fonction de T et V

$$dS = 4aVT^2 dT + (a + b)T^3 dV . \quad (1)$$

La relation de Maxwell (Cours, p.16) correspondante impose

$$\frac{\partial}{\partial V}(4aVT^2) = \frac{\partial}{\partial T}[(a + b)T^3] \quad \text{et donc} \quad a = 3b .$$

c) Avec $b = a/3$, l'intégration de (1) donne (Cours, p. 714)

$$S(T, V) = \int_{T_0}^T 4aVT'^2 dT' + \int_{V_0}^V \frac{4a}{3} T_0^3 dV' + S(T_0, V_0) . \quad (2)$$

D'après le postulat, lorsque l'énergie interne prend sa valeur minimum, l'entropie et la température d'un système sont nulles. Choisissons $T_0 = 0$: l'expression (2) devient

$$S(T, V) = \frac{4a}{3} VT^3 , \quad \text{et aussi} \quad S(U, V) = \frac{4}{3} (aVU^3)^{1/4} .$$

d) Considérons le rayonnement en équilibre à la température T_i dans un volume V_i à un instant donné ; il se retrouve ultérieurement dans le volume V_f à la température T_f :

$$S(V_i, T_i) = S(V_f, T_f) \quad \text{et donc} \quad V_i T_i^3 = V_f T_f^3 .$$

Lorsque les longueurs seront doublées, les volumes seront multipliés par 8 et la température deviendra $T_f = T_i/2 = 1,35 K$.

II.4 Entropie d'un gaz parfait monoatomique.

a) Montrer qu'un système à couplage faible, dont l'énergie interne est de la forme $U = 3nRT/2$ et l'équation d'état $pV = nRT$, possède une entropie

$$S(U, V, n) = nR \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln U \right] + \phi(n),$$

où $\phi(n)$ est une fonction ne dépendant que de n .

b) Utiliser la propriété d'extensivité de l'entropie S pour préciser la dépendance en n de $\phi(n)$.

Corrigé de l'exercice II.4

a) D'après l'expression de U et la relation de définition de la température,

$$\frac{\partial S(U, V, n)}{\partial U} \hat{=} \frac{1}{T} = \frac{3nR}{2U} \implies S = \frac{3}{2}nR \ln U + \psi(V, n),$$

où la fonction $\psi(V, n)$ est la « constante d'intégration ». La relation de définition de la pression $(\partial S/\partial V)_{U, n} \hat{=} p/T$ et l'équation d'état imposent

$$\frac{\partial \psi(V, n)}{\partial V} = \frac{nR}{V} \quad \text{d'où} \quad \psi(V, n) = nR \ln V + \phi(n).$$

On a donc
$$S = nR \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln U \right) + \phi(n). \quad (1)$$

Remarquons qu'on ne peut déterminer la « constante d'intégration » $\phi(n)$ en imposant que l'entropie s'annule en même temps que l'énergie interne. En effet, quel que soit le choix de $\phi(n)$, l'entropie précédente ne peut s'annuler au minimum de U ($U = 0$), condition pourtant requise par le postulat. L'expression (1) ne peut donc pas être utilisée lorsque U tend vers zéro (voir question b de l'exercice I.7).

b) L'entropie est une grandeur extensive :

$$\text{quel que soit } \lambda > 0, \quad S(\lambda U, \lambda V, \lambda n) = \lambda S(U, V, n).$$

Appliquons cette propriété à (1) :

$$\lambda nR \left(\ln(\lambda V) + \frac{3}{2} \ln(\lambda U) \right) + \phi(\lambda n) = \lambda nR \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln U \right) + \lambda \phi(n).$$

Cette égalité, valable pour tout $\lambda > 0$, l'est en particulier pour $\lambda = 1/n$; d'où l'on tire

$$\phi(n) = nR \left(\frac{\phi(1)}{R} - \frac{5}{2} \ln n \right).$$

Ainsi, en reportant dans (1),

$$S = nR \left(\ln \frac{V}{n} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{n} + C \right) \quad \text{avec} \quad C \hat{=} \frac{\phi(1)}{R}.$$

La constante C dépend du gaz considéré.

II.5 Équilibre thermique de deux sous-systèmes en couplage faible. Lorsque deux sous-systèmes (1) et (2) d'un système isolé, d'énergie totale U_0 , sont mis en contact purement thermique, la répartition de l'énergie à l'équilibre est régie par l'équation

$$T_1(U_1) = T_2(U_2), \quad \text{avec} \quad U_1 + U_2 = U_0,$$

où U_1 et U_2 désignent les énergies respectives des deux sous-systèmes (1) et (2). Montrer que cette équation en U_1 a toujours une solution et une seule.

Corrigé de l'exercice II.5

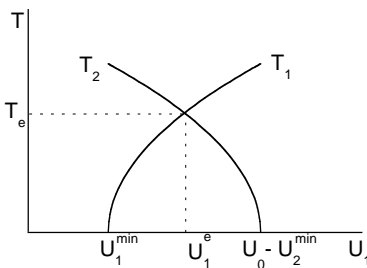


FIGURE 2.1
Exercice II.5

Pour tout système, l'énergie interne accessible possède un minimum fini. D'après le postulat, la courbe représentant la fonction $T_1(U_1)$ part de la valeur 0, obtenue pour $U_1 = U_1^{\min}$, puis croît avec l'énergie U_1 (C_V est positif) jusqu'à la valeur $T_1(U_0 - U_2^{\min})$, strictement positive.

Traçons sur le même graphique la courbe représentant $T_2(U_1)$ qui prend une valeur strictement positive pour $U_1 = U_1^{\min}$ et décroît jusqu'à la valeur nulle, qu'elle atteint pour $U_1 = U_0 - U_2^{\min}$.

Les deux courbes ont l'allure représentée sur la figure 2.1 et se coupent nécessairement en un point et un seul. Les coordonnées de ce point (U_1^{eq} , T^{eq}) caractérisent la solution, unique, de l'équation $T_1(U_1) = T_2(U_2)$.

II.6 Échanges de matière et de chaleur. Un système \mathcal{S} isolé d'énergie U_0 , comprenant n_0 moles d'un fluide pur, est divisé en deux sous-systèmes \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 (volumes V_1 et V_2) par une paroi fixe, diatherme et perméable aux particules du fluide. Écrire les conditions d'équilibre thermodynamique de ce système et préciser comment elles permettent de calculer les énergies internes et les nombres de particules des deux sous-systèmes dans l'état d'équilibre.

Corrigé de l'exercice II.6

Le système comporte deux variables internes indépendantes, U_1 et n_1 , énergie interne et nombre de moles du sous-système \mathcal{S}_1 . Compte tenu des lois de conservation, l'entropie totale

$$\bar{S}(U_0, V_1, V_2, n_0; U_1, n_1) = S_1(U_1, V_1, n_1) + S_2(U_0 - U_1, V_2, n_0 - n_1)$$

prend sa valeur maximale lorsque

$$T_1(U_1, V_1, n_1) = T_2(U_0 - U_1, V_2, n_0 - n_1),$$

$$\mu_1(U_1, V_1, n_1) = \mu_2(U_0 - U_1, V_2, n_0 - n_1).$$

Ces deux équations permettent de déterminer n_1 et U_1 à l'équilibre ; les lois de conservation procurent alors les valeurs de n_2 et U_2 .

Remarque : si plusieurs types de particules peuvent traverser la paroi, il faut écrire l'égalité des potentiels chimiques de part et d'autre de la paroi pour chacun d'eux.

II.7 Inégalités thermodynamiques. Un système isolé \mathbb{S} est constitué de deux sous-systèmes gazeux \mathbb{S}_1 et \mathbb{S}_2 de même nature ; ils sont donc caractérisés par la même fonction entropie $S(U, V, n)$. Initialement, \mathbb{S}_1 et \mathbb{S}_2 , comprenant le même nombre de moles n , sont isolés l'un de l'autre dans des volumes V_1 et V_2 et avec des énergies internes U_1 et U_2 .

La paroi séparant les deux sous-systèmes est rendue diatherme et mobile, ce qui autorise l'échange d'énergie et de volume, mais pas de matière.

a) Que valent les énergies internes et les volumes de \mathbb{S}_1 et \mathbb{S}_2 dans l'état d'équilibre final ? En déduire l'inégalité

$$2S\left(\frac{U_1 + U_2}{2}, \frac{V_1 + V_2}{2}, n\right) > S(U_1, V_1, n) + S(U_2, V_2, n).$$

b) On suppose que les deux sous-systèmes se trouvent dans des états initiaux peu différents, et l'on pose $U_1 = U + dU$, $V_1 = V + dV$, $U_2 = U - dU$ et $V_2 = V - dV$, dU et dV étant infiniment petits. Démontrer les inégalités

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Big|_{V,n} < 0, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Big|_{U,n} < 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)_n^2 - \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \Big|_{V,n} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \Big|_{U,n} < 0.$$

c) En déduire que

$$C_V \cong \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{V,n} > 0, \quad \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{p}{T}\right) \Big|_{U,n} < 0$$

et

$$\frac{\partial T}{\partial U} \Big|_{V,n} \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{U,n} - \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_{U,n} \frac{\partial p}{\partial U} \Big|_{V,n} < 0.$$

d) Montrer que les inégalités précédentes imposent au coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T \cong -(1/V) (\partial p / \partial V)_{T,n}$ d'être positif (l'utilisation des jacobiens — Cours p. 719 — allège considérablement les calculs).

e) Vérifier que l'entropie du gaz parfait monoatomique (exercice II.2) satisfait bien aux inégalités de la question b).

Corrigé de l'exercice II.7

a) Dans la situation initiale, l'entropie S_i du système global est simplement la somme des entropies des sous-systèmes ;

$$S_i = S(U_1, V_1, n) + S(U_2, V_2, n).$$

Dans l'état d'équilibre final, les deux sous-systèmes ont, outre le même nombre de moles, la même température et la même pression; ils sont donc dans le même état thermodynamique (Cours, p.19) et possèdent la même entropie, la même énergie interne — égale à $(U_1 + U_2)/2$ —, et le même volume $(V_1 + V_2)/2$. L'entropie du système global dans l'état final vaut donc

$$S_f = 2S\left(\frac{U_1 + U_2}{2}, \frac{V_1 + V_2}{2}, n\right).$$

L'ensemble étant resté isolé, le postulat affirme que $S_f > S_i$, c'est-à-dire

$$2S\left(\frac{U_1 + U_2}{2}, \frac{V_1 + V_2}{2}, n\right) > S(U_1, V_1, n) + S(U_2, V_2, n). \quad (1)$$

b) Développons S au second ordre par rapport aux infiniment petits dU et dV :

$$\begin{aligned} S(U \pm dU, V \pm dV, n) &= S(U, V, n) \pm \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,n} dU \pm \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,n} dV \\ &+ \frac{1}{2} \left(\left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{V,n} (dU)^2 + 2 \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right|_n dU dV + \left. \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right|_{U,n} (dV)^2 \right). \end{aligned}$$

Reportons ce développement dans le deuxième membre de l'inégalité (1), pour obtenir

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{V,n} dU^2 + 2 \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right|_n dU dV + \left. \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right|_{U,n} dV^2 < 0; \quad (2)$$

cette inégalité doit être satisfaite quels que soient les infiniment petits dU et dV .

Choisissons successivement $dU = 0$ et $dV = 0$, il vient

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right|_{U,n} < 0; \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{V,n} < 0. \quad (3)$$

Pour traiter dU et dV simultanément non nuls, divisons les deux membres de l'inégalité (2) par $(dV)^2$, et posons $X \cong dU/dV$:

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{V,n} X^2 + 2 \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right|_n X + \left. \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right|_{U,n} < 0.$$

Nous avons ainsi affaire à un trinôme du second degré qui doit rester négatif pour tout X . Ce n'est possible que s'il est négatif pour une valeur particulière de X (conditions (3)) et si son discriminant est négatif :

$$\left(\left. \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right|_n \right)^2 - \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{V,n} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right|_{U,n} < 0. \quad (4)$$

c) En introduisant la définition de la température et celle de la pression, on transforme aisément les inégalités (3) en

$$\left. \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{p}{T} \right) \right|_{U,n} < 0, \quad \text{et} \quad C_V \cong \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,n} > 0.$$

Transformons aussi l'inégalité (4) en y faisant apparaître la température T et la pression p . Comme

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right|_n = \left. \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{p}{T} \right) \right|_{V,n} = \left. \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \right) \right|_{U,n},$$

l'inégalité (4) devient

$$\left. \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{p}{T} \right) \right|_{V,n} \left. \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \right) \right|_{U,n} - \left. \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T} \right) \right|_{V,n} \left. \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{p}{T} \right) \right|_{U,n} < 0,$$

soit finalement

$$\left. \frac{\partial T}{\partial U} \right|_{V,n} \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{U,n} - \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{U,n} \left. \frac{\partial p}{\partial U} \right|_{V,n} < 0.$$

d) Utilisons les propriétés des jacobiens (Cours, p.719) :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial U} \right|_V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_U - \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U \left. \frac{\partial p}{\partial U} \right|_V = \frac{\partial(T, p)}{\partial(U, V)} = \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(U, V)} = \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial T}{\partial U} \right|_V < 0;$$

or
$$\left. \frac{\partial T}{\partial U} \right|_V = \frac{1}{\partial U / \partial T|_V} = \frac{1}{C_V} > 0 \implies \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T < 0,$$

si bien que
$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -\frac{1}{V} \frac{1}{\partial p / \partial V|_T} > 0.$$

e) À partir de l'entropie S d'un gaz parfait monoatomique, on trouve aisément

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{V,n} = -\frac{3}{2} \frac{nR}{U^2}, \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right|_{U,n} = -\frac{nR}{V^2},$$

$$\left(\left. \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right|_n \right)^2 - \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{V,n} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right|_{U,n} = -\frac{3}{2} \frac{n^2 R^2}{U^2 V^2}.$$

Ces trois expressions sont clairement négatives, comme attendu.

II.8 Autres inégalités thermodynamiques. Reprendre l'exercice II.7 en supposant maintenant que \mathbb{S}_1 et \mathbb{S}_2 échangent de l'énergie et de la matière, tandis que leur volume est maintenu constant, à la même valeur V pour les deux. Etablir les inégalités

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_n < 0, \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial n^2} \right|_U < 0, \quad \text{et} \quad \left(\left. \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial n} \right|_n \right)^2 - \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_n \left. \frac{\partial^2 S}{\partial n^2} \right|_U < 0.$$

En déduire le signe de $(\partial\mu/\partial n)_{T,V}$.

Corrigé de l'exercice II.8

Pour établir les relations cherchées, il suffit, dans le corrigé de l'exercice II.7, d'échanger systématiquement les rôles de n et V , et de remplacer partout p par $-\mu$; en particulier, $(\partial\mu/\partial n)_{T,V} > 0$.

II.9 Déplacement d'une cloison. Un récipient cylindrique, isolé, est séparé en deux compartiments de volume V par une paroi initialement adiabatique et immobile. Le

premier compartiment contient n_1 moles de gaz parfait à la température T_1 , et le deuxième n_2 moles du même gaz à la température T_2 . On rappelle que l'équation d'état d'un gaz parfait est $pV = nRT$. La cloison est rendue mobile et diatherme.

- Quelles sont les conditions d'équilibre ?
- Pour quelles conditions initiales la cloison s'est-elle finalement déplacée vers le compartiment où la pression était au préalable la plus forte ?

Corrigé de l'exercice II.9

a) Les conditions d'équilibre sont $T_1^e = T_2^e \hat{=} T_f$ et $p_1^e = p_2^e \hat{=} p_f$.

b) Dans l'état final, $V_1^f = n_1RT_f/p_f$, $V_2^f = n_2RT_f/p_f$.

Le compartiment dont le volume a diminué est celui dont le nombre de moles est le plus petit : si $n_1 < n_2$, alors $V_1^f < V_2^f$.

Comparons les pressions des deux compartiments dans l'état initial :

$$p_1^i = \frac{R}{V}n_1T_1^i, \quad p_2^i = \frac{R}{V}n_2T_2^i.$$

Il est possible de choisir les valeurs des n et des T^i de façon à avoir à la fois

$$n_1 < n_2 \quad \text{et} \quad n_1T_1^i > n_2T_2^i;$$

dans ce cas, le compartiment dont le volume a diminué est celui dont la pression initiale était la plus forte !

II.10 Mélange de gaz parfaits. Un récipient isolé est séparé en deux compartiments par une cloison adiabatique. Le premier compartiment, de volume V_1 , contient n_1 moles d'un gaz (1) dont l'énergie interne vaut $U_1^{(i)}$. Le second, de volume V_2 , contient n_2 moles d'un gaz (2) différent, d'énergie interne $U_2^{(i)}$. On escamote la cloison et le système atteint un nouvel état d'équilibre.

Les deux gaz, monoatomiques, seront considérés comme parfaits (voir exercice II.2). Leur couplage est faible, même lorsqu'ils sont mélangés.

- Quelles sont les variables d'état primitives du système que constituent les deux gaz avant le mélange ? Exprimer son entropie $S^{(i)}$ comme fonction de ces variables.
- Quelles sont les variables d'état primitives de l'ensemble des deux gaz lorsqu'ils sont mélangés ? Quelles sont les variables internes ? Écrire la condition qui permet de déterminer leurs valeurs à l'équilibre et donner ces valeurs. Exprimer l'entropie $S^{(f)}$ du mélange dans l'état d'équilibre final, en fonction des variables primitives de cet état.
- En déduire la pression p , la température T et les potentiels chimiques du mélange, en fonction de ses variables primitives.
- Exprimer p en fonction des variables T, V, n_1, n_2 (équation d'état du mélange). Montrer que $p = p_1 + p_2$ où p_i — appelée pression « partielle » du gaz (i) dans le mélange — serait la pression du gaz (i) s'il occupait, seul, la totalité du récipient à la température T .
- Montrer que les expressions des potentiels chimiques coïncident avec celles qui vaudraient si le gaz correspondant occupait seul le récipient à la température T .

Corrigé de l'exercice II.10

a) Variables d'état primitives avant le mélange : $U_1^{(i)}, V_1, n_1, U_2^{(i)}, V_2, n_2$.
 $S^{(i)} = S_1^{(i)} + S_2^{(i)}$ avec, d'après l'exercice II.2,

$$S_j^{(i)} = n_j R \left[\ln \frac{V_j}{n_j} + \frac{3}{2} \ln \frac{U_j^{(i)}}{n_j} + C_j \right] \quad j = (1, 2).$$

b) Variables d'état primitives pour le mélange :

$$U, V, n_1, n_2 \quad \text{avec} \quad U = U_1^{(i)} + U_2^{(i)}, \quad V = V_1 + V_2.$$

L'énergie interne de chaque gaz est maintenant libre de varier ; U_1 et U_2 sont des variables internes, qui doivent satisfaire la loi de conservation $U_1 + U_2 = U$, (couplage faible). Il y a donc une seule variable interne, par exemple U_1 .

Chaque gaz occupant la totalité du récipient de volume V , l'équilibre correspond au maximum de la fonction

$$\bar{S}(U, V, n_1, n_2; U_1) = S_1(U_1, V, n_1) + S_2(U_2, V, n_2),$$

avec

$$S_j = n_j R \left[\ln \frac{V}{n_j} + \frac{3}{2} \ln \frac{U_j}{n_j} + C_j \right] \quad j = (1, 2) \quad \text{et} \quad U_2 = U - U_1. \quad (1)$$

La valeur U_1^{eq} de U_1 à l'équilibre est déterminée par l'équation $\frac{\partial \bar{S}}{\partial U_1} = 0$, c'est-à-dire

$$\left. \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right|_{U, n_1, n_2, V} + \left. \frac{\partial S_2}{\partial U_1} \right|_{U, n_1, n_2, V} = 0,$$

ce qui donne, si l'on utilise les formules (1),

$$\frac{3}{2} R \left[\frac{n_1}{U_1^{eq}} - \frac{n_2}{U_2^{eq}} \right] = 0, \quad \text{ou encore} \quad \frac{U_1^{eq}}{n_1} = \frac{U_2^{eq}}{n_2} = \frac{U}{n_1 + n_2},$$

et l'entropie du mélange à l'équilibre

$$S^{(f)} = R \left[\frac{3}{2} (n_1 + n_2) \ln \frac{U}{n_1 + n_2} + n_1 \left(C_1 + \ln \frac{V}{n_1} \right) + n_2 \left(C_2 + \ln \frac{V}{n_2} \right) \right].$$

c) Les formules de définition des grandeurs conjuguées donnent immédiatement

$$T = \frac{2U}{3(n_1 + n_2)R}, \quad p = \frac{2U}{3V}, \quad (2)$$

$$\mu_j = \frac{-2U}{3(n_1 + n_2)} \left[\ln \frac{V}{n_j} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{n_1 + n_2} + C_j - \frac{5}{2} \right] \quad j = (1, 2). \quad (3)$$

d) En éliminant U entre les deux relations (2), on obtient l'équation d'état du mélange $p = (n_1 + n_2)RT/V$. Si le gaz (j) était seul dans le récipient, sa pression serait $p_j = n_j RT/V$. On a donc bien $p = p_1 + p_2$.

e) Reportons dans (3) l'expression de U en fonction de T tirée de (2) : on trouve

$$\mu_j = -RT \left[\ln \frac{V}{n_j} + \frac{3}{2} \ln \frac{3RT}{2} + C_j - \frac{5}{2} \right] \quad j = (1, 2),$$

soit la même expression que celle qui vaudrait si les n_j moles de gaz (j) occupaient seules le récipient, à la température T (question b de l'exercice II.2).

II.11 Mélange à travers une cloison semi-perméable. Un récipient isolé est séparé en deux compartiments de volumes respectifs V_1 et V_2 par une cloison fixe, diatherme et initialement imperméable aux particules. Ces compartiments contiennent, à l'état gazeux, l'un n_0^{He} moles d'hélium et l'autre n_0^{Ne} moles de néon.

On rend la paroi perméable aux seuls atomes d'hélium.

a) Montrer que, dans l'état d'équilibre final, la température du système est restée la même que dans l'état initial.

b) Déterminer, dans l'état d'équilibre final, les nombres de moles d'hélium et de néon présents dans les deux compartiments.

On admettra que les deux gaz se comportent en gaz parfaits, et l'on fera usage des résultats démontrés dans les exercices II.2 et II.10.

Corrigé de l'exercice II.11

a) Soit U_1^0 et U_2^0 les énergies internes des sous-systèmes dans l'état initial. L'égalité des températures initiales T_i (paroi diatherme) donne ici (gaz monoatomiques, exercice II.2)

$$RT_i = \frac{2}{3} \frac{U_1^0}{n_0^{\text{He}}} = \frac{2}{3} \frac{U_2^0}{n_0^{\text{Ne}}} = \frac{2}{3} \frac{U_1^0 + U_2^0}{n_0^{\text{He}} + n_0^{\text{Ne}}}.$$

Dans l'état final, le premier compartiment ne contient plus que n_1^{He} moles d'hélium, alors que le second contient toujours n_0^{Ne} moles de néon et en outre $(n_0^{\text{He}} - n_1^{\text{He}})$ moles d'hélium. L'égalité des températures T_f de part et d'autre se traduit, en fonction des énergies internes U_1 et U_2 dans l'état final, par la relation (voir exercice II.10)

$$RT_f = \frac{2}{3} \frac{U_1}{n_1^{\text{He}}} = \frac{2}{3} \frac{U_2}{n_0^{\text{Ne}} + n_0^{\text{He}} - n_1^{\text{He}}} = \frac{2}{3} \frac{U_1 + U_2}{n_0^{\text{He}} + n_0^{\text{Ne}}}.$$

L'ensemble étant resté isolé, $U_1 + U_2 = U_1^0 + U_2^0$; il s'ensuit que $T_f = T_i$.

b) Les atomes d'hélium pouvant franchir librement la paroi, à l'équilibre leur potentiel chimique doit être le même dans les deux compartiments. L'expression du potentiel chimique de l'hélium lorsqu'il est pur est donnée dans l'exercice II.2 et, lorsqu'il est mélangé au néon, dans l'exercice II.10. Leur égalité conduit à

$$n_1^{\text{He}} = n_0^{\text{He}} \frac{V_1}{V_1 + V_2}.$$

Les atomes d'hélium se répartissent donc de façon uniforme dans la totalité du récipient, en ignorant les atomes de néon.

II.12 Mélange : concentration et potentiels chimiques. Un récipient de volume V est rempli d'un mélange *homogène* constitué de n_A moles d'un corps A et n_B moles d'un corps B , ne réagissant pas chimiquement.

a) Énumérer les variables primitives du système. Écrire la différentielle de son énergie interne U à l'aide des autres variables primitives et de l'entropie S .

b) On définit la concentration molaire de l'espèce B dans le mélange : $c \hat{=} n_B/n$ avec $n \hat{=} n_A + n_B$.

Montrer que U peut s'écrire sous la forme $U = nu(s, v, c)$, où u , énergie interne par mole du mélange, n'est fonction que des variables $s \hat{=} S/n$ (entropie molaire), $v \hat{=} V/n$ (volume molaire) et c .

c) Établir les relations

$$du = T ds - p dv + (\mu_B - \mu_A) dc \quad \text{et} \quad u - Ts + pv = \mu_A(1 - c) + \mu_B c.$$

En déduire l'expression des potentiels chimiques μ_A et μ_B en fonction de u et de ses dérivées.

Corrigé de l'exercice II.12

a) Outre l'énergie interne U , les variables primitives sont ici le volume V , ainsi que les nombres de moles n_A et n_B . La différentielle de l'énergie interne s'écrit

$$dU = TdS - pdV + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B. \quad (1)$$

b) Les grandeurs U, S, V, n_A et n_B sont extensives ; quand on multiplie la taille du système par un facteur λ , elles sont multipliées par ce même facteur :

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_A, \lambda n_B) = \lambda U(S, V, n_A, n_B), \quad \forall \lambda > 0.$$

En choisissant $\lambda = 1/n$, on voit apparaître au deuxième membre l'énergie interne molaire u :

$$u \hat{=} \frac{U}{n} = U\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}, \frac{n_A}{n}, \frac{n_B}{n}\right);$$

elle n'est donc fonction que des trois variables s, v et c (puisque $n_A/n = 1 - c$).

c) Dans l'égalité (1), remplaçons U par nu , S par ns , V par nv , n_A par $(1 - c)n$ et n_B par cn ; en regroupant les termes en n et ceux en dn , on obtient

$$n[du - Tds + pdv + (\mu_A - \mu_B)dc] + [u - Ts + pv - \mu_A(1 - c) - \mu_B c]dn = 0. \quad (2)$$

Les grandeurs qui figurent dans les crochets, intensives, peuvent toutes s'exprimer en fonction des trois variables intensives s, v, c . La relation (2) doit être satisfaite pour tout n et tout dn . Les quatre variables s, v, c et n étant indépendantes, ce n'est possible que si les coefficients de n et dn sont séparément nuls, soit

$$du = Tds - pdv + (\mu_B - \mu_A) dc, \quad (3)$$

et

$$u - Ts + pv = \mu_A(1 - c) + \mu_B c. \quad (4)$$

De (3) découlent les expressions

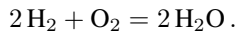
$$T = \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_{v,c}, \quad p = - \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_{s,c}, \quad \mu_B - \mu_A = \left. \frac{\partial u}{\partial c} \right|_{s,v},$$

qui, associées à (4), permettent d'exprimer μ_A et μ_B en fonction de u et de ses dérivées :

$$\mu_A = u - s \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_{v,c} - v \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_{s,c} - c \left. \frac{\partial u}{\partial c} \right|_{s,v},$$

$$\mu_B = \mu_A + \left. \frac{\partial u}{\partial c} \right|_{s,v} = u - s \left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_{v,c} - v \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_{s,c} + (1-c) \left. \frac{\partial u}{\partial c} \right|_{s,v}.$$

II.13 Étude d'une réaction chimique. Considérons la réaction chimique



Rassemblons $n_{\text{H}_2}^0$ moles de dihydrogène, $n_{\text{O}_2}^0$ moles de dioxygène et $n_{\text{H}_2\text{O}}^0$ moles d'eau dans un récipient de volume V , de façon à constituer un système isolé, d'énergie U . La réaction se produit et aboutit à un équilibre dans lequel les nombres de moles respectifs prennent les valeurs $n_{\text{H}_2}^e$, $n_{\text{O}_2}^e$ et $n_{\text{H}_2\text{O}}^e$.

a) Quels sont les paramètres extérieurs — variables primitives — qui permettent de décrire ce système ?

b) Écrire, en termes des nombres de moles, les lois de conservation des atomes au cours de la réaction. Combien reste-t-il de variables internes indépendantes ?

c) En déduire la ou les conditions d'équilibre du système et montrer que l'on obtient ainsi trois équations qui permettent — en principe — de déterminer les trois inconnues $n_{\text{H}_2}^e$, $n_{\text{O}_2}^e$, $n_{\text{H}_2\text{O}}^e$.

Corrigé de l'exercice II.13

a) Les paramètres extérieurs, c'est-à-dire les grandeurs imposées par les conditions de l'expérience, sont ici U , V ainsi que les nombres d'atomes d'oxygène et d'hydrogène.

b) La réaction chimique modifie n_{H_2} , n_{O_2} et $n_{\text{H}_2\text{O}}$ mais, le système étant isolé de l'extérieur, ces modifications conservent les nombres d'atomes d'hydrogène et d'oxygène. Autrement dit

$$n_{\text{H}} = 2n_{\text{H}_2} + 2n_{\text{H}_2\text{O}} = 2n_{\text{H}_2}^0 + 2n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \text{cte},$$

$$n_{\text{O}} = 2n_{\text{O}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} = 2n_{\text{O}_2}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \text{cte}.$$

On peut par exemple choisir $n_{\text{H}_2\text{O}}$ comme variable interne ; les deux autres nombres de moles s'en déduisent :

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2} &= n_{\text{H}_2}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - n_{\text{H}_2\text{O}}, \\ n_{\text{O}_2} &= n_{\text{O}_2}^0 + \frac{1}{2}n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{1}{2}n_{\text{H}_2\text{O}}. \end{aligned} \quad (1)$$

c) L'équilibre correspond au maximum de la fonction \bar{S} , entropie qu'aurait le système si les nombres de moles étaient fixés. Compte tenu des relations (1), sa différentielle à U , V , n_{H} et n_{O} fixés s'écrit

$$d\bar{S} = -\frac{1}{T} \sum_i \mu_i dn_i = -\frac{1}{T} [\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}] dn_{\text{H}_2\text{O}};$$

d'où la condition d'équilibre

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2},$$

chaque potentiel chimique dépendant des trois nombres de moles. Cette condition fournit une relation qui, associée aux deux équations de conservation (1), permet de déterminer les trois inconnues $n_{\text{H}_2}^e, n_{\text{O}_2}^e, n_{\text{H}_2\text{O}}^e$ comme fonctions des paramètres extérieurs.

II.14 Condensateur : entropie et différence de potentiel. Les variables primitives d'un condensateur de taille invariable se réduisent à son énergie interne U et sa charge q ; son entropie est donc de la forme $S = S(U, q)$. On branche ce condensateur aux bornes d'un générateur « purement mécanique » (Cours, p. 45) de force électromotrice (f.e.m.) v_0 .

a) Quelle est la condition d'équilibre thermodynamique qui fixe la charge portée par le condensateur ?

b) En déduire la signification physique de la dérivée $(\partial S/\partial q)_U$.

Corrigé de l'exercice II.14

a) Lorsqu'on branche le condensateur aux bornes du générateur, la charge q devient variable interne; sa valeur d'équilibre est celle qui rend maximale l'entropie du système isolé que constituent le générateur et le condensateur.

L'entropie du générateur étant par définition invariable (système purement mécanique), la différentielle de l'entropie globale se réduit à celle du condensateur :

$$dS_{\text{tot}} = dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_q dU + \left. \frac{\partial S}{\partial q} \right|_U dq. \quad (1)$$

Mais (système global isolé),

$$dU_{\text{tot}} = 0 = dU + dU_{\text{gén}}. \quad (2)$$

Pour que la charge du condensateur varie (de façon infinitésimale), il faut qu'une charge dq transite dans le générateur depuis son pôle négatif vers son pôle positif. On apprend en électrostatique qu'un générateur de f.e.m. v_0 fournit alors l'énergie $v_0 dq$; son énergie varie alors de

$$dU_{\text{gén}} = -v_0 dq. \quad (3)$$

Remarquons que la conservation de la charge est bien vérifiée, puisque la somme des charges (algébriques) portées par les armatures du condensateur reste nulle, quoi qu'il arrive.

Compte tenu de (2) et (3) ainsi que de la définition de la température du condensateur, l'expression (1) devient

$$dS = \left[\frac{v_0}{T} + \left. \frac{\partial S}{\partial q} \right|_U \right] dq.$$

Reste une seule variable interne, q . L'équilibre est atteint pour le maximum de S , soit

$$\left. \frac{\partial S}{\partial q} \right|_U = -\frac{v_0}{T}.$$

b) On montre en électrostatique que, à l'équilibre, la différence de potentiel v entre les plaques d'un condensateur égale la f.e.m. v_0 du générateur aux bornes duquel il est relié. La grandeur $(-v)$ apparaît donc, dans un condensateur, comme la variable conjuguée de sa charge :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial q} \right|_U = -\frac{v}{T}.$$

II.15 Équilibre de condensateurs en parallèle. Deux condensateurs, portant respectivement les charges q_1^0 et q_2^0 sont reliés en parallèle par des fils qui conduisent l'électricité et la chaleur. Établir les conditions d'équilibre thermodynamique qui fixent leurs charges et énergies dans l'état d'équilibre final.

Corrigé de l'exercice II.15

Pour chaque condensateur isolé, les variables d'état primitives sont sa charge q^0 et son énergie interne U^0 . Lorsque les condensateurs sont reliés, ces grandeurs deviennent des variables internes, satisfaisant les lois de conservation

$$q_1 + q_2 = q_1^0 + q_2^0 = \text{cte} \quad \text{et} \quad U_1 + U_2 = U_1^0 + U_2^0 = \text{cte};$$

il y a donc deux variables internes indépendantes, par exemple q_1 et U_1 . L'équilibre correspond au maximum de la fonction \bar{S} , entropie qu'aurait le système global si les variables internes étaient fixées de l'extérieur. Les condensateurs sont faiblement couplés (voir exercice I.6), donc

$$\bar{S} = S_1(U_1, q_1) + S_2(U - U_1, q - q_1).$$

La différentielle de cette fonction par rapport à U_1 et q_1 s'écrit

$$d\bar{S} = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] dU_1 + \left[-\frac{v_1}{T_1} + \frac{v_2}{T_2} \right] dq_1,$$

où T_1, T_2 désignent les températures des deux condensateurs et v_1, v_2 les différences de potentiel à leurs bornes (Cours, p. 27 et exercice II.14).

Deux conditions d'équilibre

$$T_1(U_1, q_1) = T_2(U_2, q_2) \quad \text{et} \quad v_1(U_1, q_1) = v_2(U_2, q_2),$$

associées aux deux lois de conservation, permettent donc de déterminer q_1^e, q_2^e, U_1^e et U_2^e .

II.16 Pression d'un gaz et pression électrostatique. Un récipient cylindrique, de longueur L et section A , est séparé en deux compartiments par une cloison dont la position est repérée par son abscisse x le long de l'axe du cylindre (figure 2.2). La cloison et le disque qui ferme le cylindre à l'origine de l'axe forment un condensateur plan.

L'espace délimité par les deux armatures est entièrement occupé par un fluide homogène de permittivité relative ϵ_r . Le reste du cylindre est vide. L'ensemble est isolé, tant du point de vue électrique que thermique. On note q la charge du condensateur, et C sa capacité. On supposera que ϵ_r ne dépend que de la masse volumique ρ du fluide.

a) La cloison est fixée à l'abscisse x . Quelles sont les variables d'état primitives du système constitué par le récipient et son contenu ? Écrire la différentielle de son entropie,

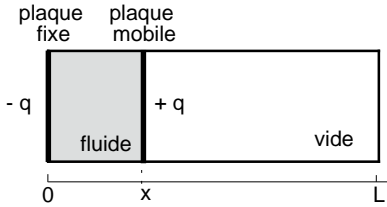


FIGURE 2.2
Exercice II.16

considérée comme fonction de ces variables. On notera f la grandeur conjuguée de x ; $-f$ désigne la mesure algébrique, sur l'axe Ox , de la force qu'exerce sur le système le dispositif qui maintient la cloison immobile (Cours, p. 26).

En déduire la différentielle de son énergie interne U et montrer que

$$U(S, x, q) = U_0(S, x) + \frac{q^2}{2C(x)}.$$

Que représente $U_0(S, x)$?

b) On laisse la cloison libre de coulisser. Écrire la condition thermodynamique qui détermine sa position d'équilibre. Montrer qu'on peut l'écrire $(\partial U / \partial x)_{S, q} = 0$.

En utilisant l'expression de U trouvée à la question a), expliciter la condition d'équilibre et interpréter physiquement le résultat

α) lorsqu'on peut raisonnablement considérer que $\epsilon_r = \text{cte}$;

β) en prenant en compte la variation de ϵ_r avec la masse volumique ρ du fluide.

c) On suppose maintenant que le fluide est un gaz parfait très peu polarisable ($\epsilon_r = 1$). On admettra que l'énergie interne U_0 du condensateur non chargé ne dépend que de la température (le gaz est parfait et le volume de chaque armature est invariable), et que sa capacité calorifique à volume constant C_V reste constante dans le domaine de température concerné.

L'abscisse initiale de la cloison étant x^i et la pression du gaz p^i , on libère la cloison. Déterminer la position d'équilibre finale x^f .

Corrigé de l'exercice II.16

a) Les variables d'état primitives sont l'énergie interne U , la charge q du condensateur et l'abscisse x de la cloison :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{f}{T} dx - \frac{v}{T} dq,$$

v désignant la différence de potentiel aux bornes du condensateur. La force f a une double origine : d'une part l'interaction électrostatique entre les charges présentes sur les armatures et d'autre part la pression du fluide sur les parois du récipient.

La différentielle de l'énergie interne se déduit de dS :

$$dU = T dS - f dx + v dq. \quad (1)$$

Sachant que $v = q/C$, on intègre facilement cette expression par rapport à q : puisque $C = \epsilon_0 \epsilon_r(\rho) A/x$ ne dépend que de x ($\rho = m/(Ax)$),

$$U(S, x, q) = \frac{q^2}{2C(x)} + U_0(S, x); \quad (2)$$

la « constante d'intégration » $U_0(S, x)$ s'interprète comme l'énergie qu'aurait le système pour l'entropie S et la distance x entre les armatures, mais pour une charge nulle.

b) L'équilibre thermodynamique correspond au maximum par rapport à x de la fonction $\bar{S}(U, q; x)$ — entropie qu'aurait le système si la valeur de x était fixée —, soit

$$\left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial x} \right|_{U, q} = \frac{f}{T} = 0.$$

Mais, d'après (1), $f = - \left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{S, q}$; la condition d'équilibre s'écrit donc, de façon équivalente,

$$\left. \frac{\partial U}{\partial x} \right|_{S, q} = 0. \quad (3)$$

Introduisons le volume $V = Ax$ occupé par le fluide; on remarque que

$$\left. \frac{\partial U_0}{\partial x} \right|_S = A \left. \frac{\partial U_0}{\partial V} \right|_S = -p_0 A,$$

où p_0 désigne la pression du fluide en l'absence de charges. En reportant l'expression (2) de U dans la condition d'équilibre (3), on obtient

$$p_0 = - \frac{q^2}{2A} \frac{1}{C^2} \frac{dC}{dx} \quad \text{avec} \quad C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{x},$$

formule que nous allons expliciter dans les deux cas envisagés.

α) Permittivité ϵ_r constante :

$$p_0 = \frac{q^2}{2\epsilon_0 \epsilon_r A^2}. \quad (4)$$

La pression p_0 du fluide, qui tend à éloigner les armatures, est compensée par la pression électrostatique $p_{el} \hat{=} \sigma^2/2\epsilon_0\epsilon_r$, qui tend à les rapprocher ($\sigma \hat{=} q/A$ est la densité superficielle de charge).

β) Permittivité ϵ_r fonction de $\rho = \frac{m}{Ax}$:

$$p_0 = \frac{q^2}{2\epsilon_0 \epsilon_r A^2} \left(1 + \frac{\rho}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{d\rho} \right),$$

relation qu'on peut encore écrire

$$p_0 - \frac{q^2}{2\epsilon_0 \epsilon_r A^2} \frac{\rho}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{d\rho} = \frac{q^2}{2\epsilon_0 \epsilon_r A^2}.$$

Sous l'action du champ électrique régnant entre les armatures, le fluide subit le phénomène d'« électrostriction » (Cours, p. 152); la pression p qu'il exerce sur la plaque mobile en est modifiée; la pression électrostatique est maintenant équilibrée par

$$p = p_0 - \frac{q^2}{2\epsilon_0 \epsilon_r A^2} \frac{\rho}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{d\rho}.$$

Il est possible d'aboutir à la condition d'équilibre en cherchant directement le maximum en x de la fonction $\bar{S}(U, q; x)$. Pour cela il suffit de remarquer que $U_0(S, x) = U - \frac{q^2}{2C}$, d'où l'on déduit

$$\bar{S}(U, q; x) = \bar{S}_0\left(U - \frac{q^2}{2C}, x\right),$$

où $S_0(U, x)$ est l'entropie du système en l'absence de charges. On retrouve la condition d'équilibre en explicitant l'équation

$$\left. \frac{\partial \bar{S}_0}{\partial x} \left(U - \frac{q^2}{2C(x)}, x \right) \right|_{U, q} = 0.$$

c) La conservation de l'énergie interne entre les états initial et final (système isolé) implique, pour $\epsilon_r \simeq 1$,

$$U_0^{(i)} + \frac{q^2}{2\epsilon_0 A} x^{(i)} = U_0^{(f)} + \frac{q^2}{2\epsilon_0 A} x^{(f)}.$$

Introduisons la capacité calorifique à volume constant C_V et les températures initiale et finale $T^{(i)}$ et $T^{(f)}$:

$$U_0^{(f)} - U_0^{(i)} = C_V(T^{(f)} - T^{(i)}) = \frac{q^2}{2\epsilon_0 A} (x^{(i)} - x^{(f)}).$$

On peut alors exprimer $T^{(f)}$ et $T^{(i)}$ à partir des pressions $p_0^{(i)}$ et $p_0^{(f)}$ du gaz. Celui-ci étant parfait, $p_0 A x = nRT$, où n est le nombre de moles de gaz qu'enferment les armatures.

Si l'on utilise la condition (4) d'équilibre dans l'état final, il vient

$$x^{(f)} = \frac{1 + \frac{C_V p_0^{(i)}}{nR p_{el}}}{1 + \frac{C_V}{nR}} x^{(i)},$$

où intervient la pression électrostatique $p_{el} \hat{=} \frac{q^2}{2\epsilon_0 A^2}$.

On constate que les armatures s'écartent ($x^{(f)} > x^{(i)}$) si $p_0^{(i)} > p_{el}$, et qu'elles se rapprochent dans le cas contraire. Il est intéressant de remarquer que si la pression du gaz dans l'état initial est négligeable devant la pression électrostatique ($p_{el} \gg p_0^{(i)}$), la position finale $x^{(f)}$ est pratiquement indépendante de la pression initiale du gaz et de la charge du condensateur ; $x^{(f)}$ s'établit alors à $x^{(i)}/(1 + C_V/nR)$.

II.17 Signe de la capacité d'un condensateur. Notons q la charge d'un condensateur et v la différence de potentiel entre ses armatures. On rappelle que $(-v)$ est définie comme la grandeur conjuguée de la charge : $-v \hat{=} T(\partial S/\partial q)_U$ (Cours, p. 27 et exercice II.14).

a) On relie les armatures entre elles par un fil conducteur ; montrer que les conditions d'équilibre et de stabilité thermodynamiques entraînent

$$v = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial v}{\partial q} \right|_U > 0 \quad \text{pour} \quad v = 0. \quad (1)$$

b) La charge et la différence de potentiel vérifient la relation usuelle $q = Cv$. En supposant que la capacité C du condensateur ne dépend que de la température T (par l'intermédiaire de la permittivité du diélectrique), montrer que les conditions (1) impliquent $C > 0$.

Corrigé de l'exercice II.17

a) Lorsqu'on relie les deux armatures du condensateur par un fil conducteur, la charge q devient variable interne; elle s'ajuste de façon à rendre maximale la fonction $\bar{S}(U, q)$ — entropie qu'aurait le condensateur si sa charge était fixée à q .

La valeur q^{eq} que prend la charge à l'équilibre vérifie donc

$$\left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial q} \right|_U = 0 \quad (\text{condition d'équilibre}), \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial q^2} \right|_U < 0 \quad (\text{condition de stabilité}).$$

Compte tenu du fait que

$$-\frac{v}{T} \hat{=} \left. \frac{\partial S}{\partial q} \right|_U,$$

ces conditions deviennent

$$v(q, U) = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial v}{\partial q} \right|_U > 0 \quad \text{pour } q = q^{eq}. \quad (2)$$

En effet,

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial q^2} \right|_U = - \left. \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{v}{T} \right) \right|_U = - \frac{1}{T} \left. \frac{\partial v}{\partial q} \right|_U + \frac{v}{T^2} \left. \frac{\partial T}{\partial q} \right|_U \quad \text{et} \quad v = 0 \quad \text{pour } q = q^{eq}.$$

b) En remplaçant v par $q/C(T)$, on trouve

$$q^{eq} = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial v}{\partial q} \right|_U^{eq} = \frac{1}{C} - \frac{q^{eq}}{C^2} \frac{dC}{dT} \times \left. \frac{\partial T}{\partial q} \right|_U^{eq} = \frac{1}{C}. \quad (3)$$

L'inégalité (2) conduit alors à $C > 0$.

Assurons-nous que le deuxième terme (dans le second membre de la deuxième équation (3)) tend bien vers zéro avec q .

Le coefficient dC/dT , indépendant de q , reste nécessairement fini. Reste à examiner le terme $(\partial T/\partial q)_U$. On peut le récrire sous la forme

$$\left. \frac{\partial T}{\partial q} \right|_U = \left. \frac{\partial T}{\partial q} \right|_S + \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_q \left. \frac{\partial S}{\partial q} \right|_U.$$

La relation de Maxwell tirée de $dU = T dS + v dq$ impose (Cours, p.17)

$$\left. \frac{\partial T}{\partial q} \right|_S = \left. \frac{\partial v}{\partial S} \right|_q, \quad \text{soit} \quad \left. \frac{\partial T}{\partial q} \right|_S = - \frac{q}{C^2} \frac{dC}{dT} \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_q.$$

Par ailleurs

$$\left. \frac{\partial S}{\partial q} \right|_U = - \frac{v}{T} = - \frac{q}{TC}.$$

Finalement,

$$\left. \frac{\partial T}{\partial q} \right|_U = -\frac{q}{C} \frac{1}{T} \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_q \left[\frac{T}{C} \frac{dC}{dT} + 1 \right].$$

Au deuxième membre, le terme qui multiplie q reste fini lorsque q tend vers zéro ; en effet le terme entre crochets est indépendant de q et $T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_q$ est la capacité calorifique à charge constante du condensateur, qui tend vers une valeur finie à charge nulle.

II.18 Gaz soumis à sa propre gravité. On se propose d'étudier un système isolé constitué de n moles d'un gaz monoatomique (masse molaire m), maintenu en équilibre par son propre champ de gravitation. On suppose qu'aucune autre interaction n'agit entre les particules du système. Outre le nombre de moles, l'énergie du système est fixée ; en revanche, le volume se comporte en variable interne.

Il serait très compliqué — si ce n'est impossible — de calculer exactement l'entropie de ce système. Nous nous en tiendrons à une approximation grossière, de type « champ moyen » (cours, p. 568), où l'on remplace en tout point la masse volumique véritable par sa valeur moyennée sur l'ensemble du système.

On suppose donc les atomes répartis uniformément à l'intérieur d'une sphère de rayon r (par symétrie, le volume est nécessairement sphérique). L'énergie interne est la somme de deux termes : E_c , somme des énergies cinétiques individuelles, et E_p , énergie potentielle d'interaction gravitationnelle. À l'exercice I.4, nous avons montré que cette dernière s'écrit

$$E_p = -\frac{3}{5} G \frac{n^2 m^2}{r}.$$

a) Soit \bar{S} l'entropie qu'aurait le système si le volume V était fixé. Écrire sa différentielle et montrer que \bar{S} ne dépend que de E_c et du volume V . En déduire que cette entropie est identique à celle d'un gaz parfait monoatomique d'énergie interne E_c qui occuperait le volume V . Donner l'expression de la pression en fonction de la température T et de l'énergie de gravitation E_p , pour un V donné.

b) Déterminer le volume d'équilibre V^{eq} en fonction de la température T . Montrer qu'il correspond à un équilibre stable.

c) Exprimer en fonction de la température l'énergie interne du système en équilibre auto-gravitationnel. En déduire sa capacité calorifique. Le signe de celle-ci est-il usuel ? Est-il en contradiction avec les conséquences du postulat fondamental (cours, p. 34) ?

Corrigé de l'exercice II.18

$$\text{a) } d\bar{S} = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV \quad \text{avec } U = E_c + E_p(V) \quad \text{et } V = (4/3)\pi r^3.$$

$$\text{D'où } d\bar{S} = \frac{dE_c}{T} + \left[p + \frac{dE_p}{dV} \right] \frac{dV}{T}.$$

Ainsi, l'entropie ne dépend que du volume et de l'énergie cinétique. C'est donc celle d'un gaz parfait constitué des mêmes particules en l'absence de pesanteur ($G = 0$) et contenues dans le même volume V , dont l'énergie interne U_{gp} se réduit à E_c , de sorte que

$$d\bar{S}_{gp} = \frac{dU_{gp}}{T} + \frac{p_{gp}}{T} dV = \frac{1}{T} dE_c + \frac{p_{gp}}{T} dV.$$

On en déduit

$$p + \frac{dE_p}{dV} = p_{gp} = \frac{nRT}{V}, \quad \text{soit} \quad p = \frac{nRT}{V} - \frac{dE_p}{dV}. \quad (1)$$

b) L'équilibre correspond au maximum de \bar{S} par rapport à la variable interne V , à U constante :

$$\left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial V} \right|_U = \frac{p}{T} = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial V^2} \right|_U = \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_U < 0 \quad (\text{condition de stabilité}). \quad (2)$$

L'équation (1) donne alors $\frac{nRT}{V} = \frac{dE_p}{dV}$; or

$$\frac{dE_p}{dV} = \frac{dE_p}{dr} \frac{dr}{dV} = \frac{3}{5} \frac{Gm^2 n^2}{4\pi r^4}; \quad \text{d'où} \quad r^{eq} = \frac{Gnm^2}{5RT};$$

retenons aussi que $\frac{dE_p}{dV} = -\frac{E_p}{3V}$.

Examinons la condition de stabilité $\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_U < 0$. Pour calculer une telle dérivée

à U constant, il nous faut exprimer la pression $p = \frac{nRT}{V} - \frac{dE_p}{dV}$ (formule (1)) en fonction de U et V . Pour le gaz parfait monoatomique qui modélise la situation, $U_{gp} = E_c = (3/2)nRT$, et donc

$$\frac{nRT}{V} = \frac{2E_c}{3V} = \frac{2(U - E_p)}{3V}.$$

D'autre part, nous avons vu que $dE_p/dV = -E_p/3V$, de sorte que $p = \frac{2U - E_p}{3V}$, et

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_U = -\frac{2U - E_p}{3V^2} - \frac{1}{3V} \frac{dE_p}{dV} = -\frac{2U - E_p}{3V^2} + \frac{E_p}{9V^2} = -\frac{2}{3V^2} \left[E_c + \frac{E_p}{3} \right].$$

Pour le rayon d'équilibre r^{eq} , $E_p = -\frac{3}{5} \frac{Gm^2 n^2}{r^{eq}} = -3nRT$, et

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_U = -\frac{nRT}{3V^2} < 0.$$

L'équilibre est stable.

c) À l'équilibre,

$$E_c = \frac{3}{2}nRT, \quad E_p = -3nRT \quad \text{et donc} \quad U(T) = -\frac{3}{2}nRT.$$

La capacité calorifique du système est donc négative (!) : $C = \frac{dU}{dT} = -\frac{3}{2}nR$

Nous avons montré que les capacités calorifiques¹ sont positives. Mais la démonstration concernait les systèmes à couplage faible. Ce n'est pas le cas ici, puisque les forces de gravitation sont à longue portée.

1. Ce sont les capacités calorifiques à volume constant ou à pression constante qui doivent être positives. Celle que nous obtenons ici est à pression constante (nulle à l'équilibre).

Les systèmes en autogravitation — tels que le Soleil — ne sont pas réellement en équilibre : ils émettent en permanence du rayonnement électromagnétique de sorte que ni leur masse volumique ni leur température ne sont uniformes. C'est leur capacité calorifique négative qui explique leur apparente stabilité. Voir par exemple l'article de Roger Balian dans la revue *Reflète de la physique*, n° 10, p.14.
