

TD3. De la physique statistique à la thermodynamique.

Références : [4], [2, p.768], [3], [1]

Table des matières

3.1 Bases de calcul différentiel	1
3.2 Machines thermiques, pompes à chaleur et réfrigérateur. Cycle de Carnot.	3
3.3 (*) Gaz diatomique et propagation du son dans l'air	4

Introduction: Vidéo de cette partie

La **thermodynamique** est une science à l'échelle macroscopique qui concerne la température et la pression des corps et des fluides (milieux continus), et a commencé à être étudiée au XVIII-ième siècle avec l'invention des **pompes à feu**. Dans sa formulation elle est basée sur quelques principes. Ces principes ont ensuite été expliqués à partir des mécanismes microscopiques des particules à la fin du XIX-ième siècle grâce à la physique statistique. Dans ce TD on illustre ce passage du microscopique au macroscopique en étudiant le célèbre cycle de Carnot (1824) qui explique le rendement des moteurs thermiques et le fonctionnement des pompes à chaleurs et réfrigérateurs.

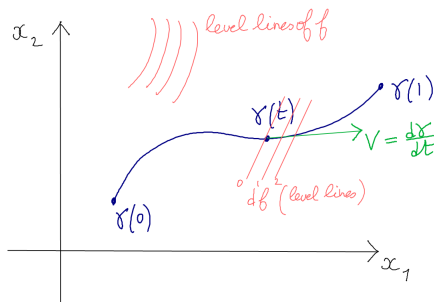
Dans le dernier problème on montre la manifestation de la structure des molécules dans les propriétés thermodynamiques d'un gaz poly-atomique et on applique cela aux fluctuations de pression dans l'air pour démontrer le phénomène de **propagation sonore** à partir de la loi de Newton (ou équation d'Euler).

3.1 Bases de calcul différentiel

[vidéo de la correction](#)

3.1.1 Rappels sur les 1-formes

L'utilisation des **formes différentielles**, des **1-formes**, est essentielle en thermodynamique. Rappelons quelques bases de calcul différentiel sur le plan \mathbb{R}^2 avec les coordonnées (x_1, x_2) . (Cela peut s'étendre à \mathbb{R}^n). Pour plus de précisions, voir le **cours de géométrie différentielle**.



- Une **fonction** est une application $f : (x_1, x_2) \in \mathbb{R}^2 \rightarrow f(x_1, x_2) \in \mathbb{R}$. On peut représenter une fonction par ses lignes de niveau (voir figure).
- Une **courbe paramétrée** γ sur \mathbb{R}^2 ou trajectoire, est un point qui bouge avec le temps : $\gamma : t \in [0, 1] \rightarrow \gamma(t) = (x_1(t), x_2(t)) \in \mathbb{R}^2$.
- Un vecteur vitesse ou **vecteur tangent** V à la courbe γ au point $\gamma(t)$ donné, est habituellement décrit par ses composantes $\frac{d\gamma}{dt} = \left(\frac{dx_1}{dt}(t), \frac{dx_2}{dt}(t) \right) \in \mathbb{R}^2$. Il est préférable de penser à V comme un opérateur qui permet de mesurer la variation d'une fonction f donnée le long de la courbe γ au point $\gamma(t)$. Cette variation est

$$V(f) := \left(\frac{d(f(\gamma(t)))}{dt} \right)_{\gamma(t)} = \left(\frac{d(f(x_1(t), x_2(t)))}{dt} \right)_{\gamma(t)} \quad (3.1)$$

$$= \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right) \left(\frac{dx_1}{dt} \right) + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right) \left(\frac{dx_2}{dt} \right) \quad (3.2)$$

Ainsi on écrit

$$V(\cdot) = \underbrace{\left(\frac{dx_1}{dt} \right)}_{V_1} \frac{\partial}{\partial x_1} + \underbrace{\left(\frac{dx_2}{dt} \right)}_{V_2} \frac{\partial}{\partial x_2}, \quad (3.3)$$

ce qui montre que V est un **opérateur différentiel d'ordre 1** avec deux composantes $(V_1, V_2) = \left(\frac{dx_1}{dt}, \frac{dx_2}{dt}\right) \in \mathbb{R}^2$.

- La **différentielle** de la fonction f est l'application linéaire

$$df : V \rightarrow df(V) := V(f)$$

qui mesure les variations de f selon un vecteur tangent V donné (Noter que c'est la même quantité $V(f)$ qui a défini V en (3.1)). En particulier, prenant la fonction $f(x_1, x_2) = x_1$ on a

$$V(x_1) \stackrel{(3.3)}{=} \frac{dx_1}{dt} = dx_1(V) \tag{3.4}$$

, et de même $\frac{dx_2}{dt} = dx_2(V)$. Donc en général $df(V) = V(f) \stackrel{(3.1)}{=} \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1(V) + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2(V)$ donnant la notation

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right) dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right) dx_2. \tag{3.5}$$

La variation totale de f le long de la courbe γ est alors

$$\begin{aligned} f(\gamma(1)) - f(\gamma(0)) &= \int_0^1 \frac{d}{dt} (f(\gamma(t))) dt \\ &\stackrel{(3.1)}{=} \int_0^1 \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \frac{dx_1}{dt} + \frac{\partial f}{\partial x_2} \frac{dx_2}{dt} \right) dt \stackrel{(3.5)}{=} \int_{\gamma} df \end{aligned}$$

Le résultat dépend seulement des points extrêmes $\gamma(0), \gamma(1)$ de la courbe γ et non pas du chemin intermédiaire. En particulier pour un **chemin fermé** $\gamma(1) = \gamma(0)$, on a $\int_{\gamma} df = 0$.

- Plus généralement une **1-forme** α est une application linéaire $\alpha : V \rightarrow \mathbb{R}$ qui mesure des variations selon un vecteur tangent V donné. On note

$$\alpha = \alpha_1(x_1, x_2) dx_1 + \alpha_2(x_1, x_2) dx_2, \tag{3.6}$$

avec des composantes $(\alpha_1, \alpha_2) \in \mathbb{R}^2$ à priori arbitraires. On peut sommer ces variations infinitésimales le long de la courbe γ et obtenir

$$\begin{aligned} \int_0^1 \alpha \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) dt &\stackrel{(3.6, 3.4)}{=} \\ \int_0^1 \left(\alpha_1(x_1, x_2) \frac{dx_1}{dt} + \alpha_2(x_1, x_2) \frac{dx_2}{dt} \right) dt &= \int_{\gamma} \alpha \end{aligned}$$

En général ce résultat $\int_{\gamma} \alpha$ dépend du chemin γ et n'est pas nul sur un chemin fermé : si γ est fermé et $\gamma = \partial C$ (i.e. γ est le bord orienté du domaine $C \subset \mathbb{R}^2$), alors d'après le **théorème de Stokes** on peut écrire :

$$\int_{\gamma} \alpha = \int_{\partial C} \alpha = \iint_C d\alpha$$

avec la **deux forme**

$$d\alpha := \left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial x_1} - \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_2} \right) dx_1 \wedge dx_2, \tag{3.7}$$

où $dx_1 \wedge dx_2$ est une deux forme de base et correspond à un élément de surface élémentaire, parfois aussi noté $dx_1 dx_2$ dans le **calcul intégral**. Le signe \wedge est appelé produit tensoriel antisymétrique ou **produit extérieur**.

- On a vu que la différentielle d'une fonction est un cas particulier de 1-forme : $\alpha = df$. Dans ce cas, on dit alors que α est une **1-forme exacte**. On a $\alpha_1 \stackrel{(3.6, 3.5)}{=} \frac{\partial f}{\partial x_1}$ et $\alpha_2 = \frac{\partial f}{\partial x_2}$ donc $\frac{\partial \alpha_1}{\partial x_2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} = \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_1}$, ainsi

$$d(df) \stackrel{(3.7)}{=} 0. \tag{3.8}$$

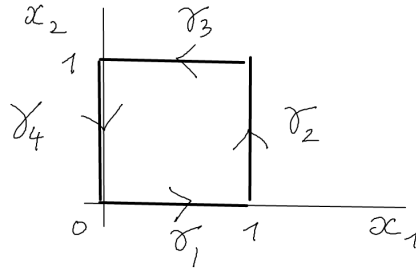
- Etant donné une 1-forme α générale, on dit qu'elle est **fermée** si $d\alpha = 0$ ($\Leftrightarrow \stackrel{(3.7)}{\frac{\partial \alpha_1}{\partial x_2}} = \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_1}$). D'après (3.8), **une forme exacte est fermée** et on peut se demander si la réciproque est vraie. Le **Lemme de Poincaré** montre que oui : **sur \mathbb{R}^2 , une forme fermée est exacte**.

3.1.2 Exercices sur les 1-formes

Sur le plan \mathbb{R}^2 , considérons le chemin fermé suivant formé de quatre segments

$$\gamma = \gamma_1 \cup \gamma_2 \cup \gamma_3 \cup \gamma_4 \quad (3.9)$$

avec pour $t \in [0, 1]$, $\gamma_1(t) = (t, 0)$, $\gamma_2(t) = (1, t)$, $\gamma_3(t) = (1-t, 1)$, $\gamma_4(t) = (0, 1-t)$.



1. Soit la fonction $f(x_1, x_2) = x_1^2 + x_2^2$. Calculer sa différentielle df . Calculer les intégrales $\int_{\gamma_j} df$ (i.e. variation de f sur les segments) pour $j = 1, 2, 3, 4$ et vérifier que la variations totale $\int_{\gamma} df = 0$.
2. Soit la différentielle $\alpha = x_2 dx_1$. Est elle fermée? Calculer les intégrales $\int_{\gamma_j} \alpha$ pour $j = 1, 2, 3, 4$ et l'intégrale totale $\int_{\gamma} \alpha$ deux façons (directement et en utilisant la formule de Stokes).
3. En coordonnées polaires (r, θ) bien définies pour $r > 0$ et $\theta \in]0, 2\pi[$, montrer que $\alpha = d\theta = \frac{1}{x_1^2 + x_2^2} (x_1 dx_2 - x_2 dx_1)$. Calculer $\int_{\gamma} \alpha$ où γ est le cercle de rayon 1. α est-elle fermée?
4. Exercice similaire avec les notations de la thermodynamique (mais simplifiées) : dans le plan $(E, V) \in \mathbb{R}^2$, on suppose avoir la fonction « entropie » $S(E, V) = \ln(V E)$ et on note sa différentielle

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV$$

avec des fonctions $T(E, V)$, $P(E, V)$ que l'on calculera. On définit les 1-formes

$$\delta Q := T dS, \quad \delta W := -P dV.$$

appelées respectivement échange de chaleur et échange de travail. Montrer que $dE = \delta Q + \delta W$ (appelé 1er principe). Montrer que δQ et δW ne sont pas fermées (et donc pas exactes, ce ne sont pas des différentielles de fonctions). Calculer $\int_{\gamma} \delta Q$ sur le chemin fermé $\gamma = \partial C$, bord du carré $C = [1, 2]^2$.

3.2 Machines thermiques, pompes à chaleur et réfrigérateur. Cycle de Carnot.

[vidéo de la solution.](#)

Dans un exercice précédent on a vu que le modèle d'un gaz parfait, i.e. particules libres indépendantes, donne à l'échelle macroscopique la loi du **gaz parfait** de la thermodynamique $PV = nRT$ qui découle de l'expression de l'entropie

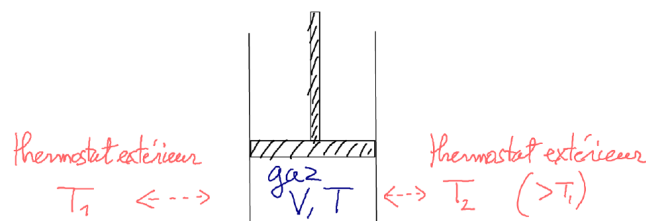
$$S(E, V) = k \ln \left(C_N V^N E^{3N/2} \right) \quad (3.10)$$

avec une constante C_N qui dépend du nombre de particules $N \gg 1$.

Dans cet exercice, on applique ce résultat aux « machines à feu » étudiées par Carnot (1824). C'est un dispositif contenant un gaz parfait, à qui l'on fournit de la chaleur (i.e. agitation microscopique des molécules) et qui produit en retour du travail utile (i.e. mouvement macroscopique) avec un rendement toutefois limité. C'est par exemple un « **moteur à vapeur** ». Inversement si on fournit du travail au système, il peut transférer de la chaleur d'une source froide vers une source chaude. C'est une « **pompe à chaleur** » ou un « **réfrigérateur** ».

Remarque 3.1. Comme **exemple** très courant où de la chaleur apportée est convertie en mouvement macroscopique, il y a la bougie qui brûle, où l'air chauffé monte par convection.

Références : [Cycle_de_Carnot](#), [Article de Carnot 1824](#).

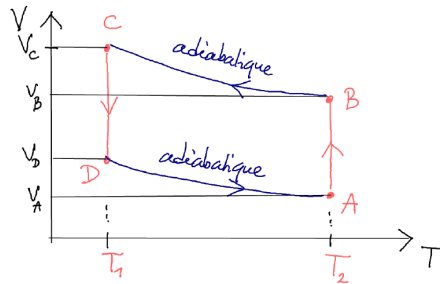


On considère un gaz parfait dans une enceinte de volume V , contenant N particules, d'énergie totale E . On définit (en général) la température T et la pression P par la différentielle $dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV$, autrement dit, $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V$ et $\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E$.

1. Partant de l'expression de l'entropie (3.10), montrer que

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2}kT, \quad PV = NkT.$$

2. On définit la 1-forme (échange de chaleur) $\delta Q := TdS$ et 1-forme (échange de travail) $\delta W := -PdV$. Montrer que en général $dE = \delta Q + \delta W$ et que $\delta Q, \delta W$ ne sont pas des **1-formes fermées**.
3. Dans la suite on va utiliser les variables (T, V) plutôt que (E, V) et pour cela, on effectue le changement de variable $E \rightarrow T = \frac{2E}{3kN}$. Donner l'expression de l'entropie $S(T, V)$ et identifier les courbes de « **transformations isentropiques** » dans le plan (T, V) correspondant à des changements avec $dS = 0$, c'est à dire en restant à l'équilibre local et sans échange de chaleur avec l'extérieur : $\delta Q = TdS = 0$. Pour cela on isole les parois de l'enceinte du gaz et **on change très lentement les paramètres du système**, de sorte à ce que l'équilibre thermodynamique soit présent à chaque instant.
4. On considère deux valeurs de température extérieures $0 < T_1 < T_2$ (deux **thermostats**). Dans le plan (T, V) du gaz, on définit la courbe fermée appelée « **cycle moteur de Carnot** » par (voir figure) :



- (a) « Détente isotherme ». L'enceinte n'est pas isolée, mais en contact avec le thermostat extérieur de température T_2 . On tire sur le piston pour augmenter le volume. Partant d'un point $A : T_A = T_2, V_A > 0$ donné vers un point $B : T_B = T_2, V_B > V_A$ et $T = T_2$ pendant la détente.
- (b) « Détente isentropique ». L'enceinte est isolée. On tire lentement sur le piston pour augmenter le volume et rejoindre la température T_1 . Partant du point B précédent vers un point $C : T_C = T_1, V_C > V_B$ telle que cette transformation soit isentropique.
- (c) « Compression isotherme ». L'enceinte n'est pas isolée, mais en contact avec le thermostat extérieur de température T_1 . On pousse tire sur le piston pour diminuer le volume. Partant du point C vers un point $D : T_D = T_1, V_D < V_C$ et $T = T_1$ pendant la compression.
- (d) « Compression isentropique ». L'enceinte est isolée. On pousse lentement sur le piston pour diminuer le volume et rejoindre la température T_2 et le volume V_A . Partant du point D précédent vers le point A de départ telle que cette transformation soit isentropique.

Utilisant les formules des courbes isentropiques, montrer que $\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$ et donc le cycle est caractérisé par les paramètres indépendants $T_1 < T_2$ et $V_A < V_B$. A quoi est égal la variation d'énergie $\Delta E = \int_{\gamma} dE$ et la variation d'entropie $\Delta S = \int_{\gamma} dS$ sur le cycle fermé γ ?

5. Calculer les échanges de chaleur $\Delta Q_j = \int_{\gamma_j} \delta Q$ sur chaque partie du cycle γ_j avec $j = a, b, c, d$, et déduire ΔQ sur le cycle total γ , et le travail fourni par le gaz à l'extérieur :

$$-\Delta W = kN(T_2 - T_1) \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) > 0.$$

6. Montrer que la seule partie où le gaz reçoit de la chaleur est $\Delta Q_{A \rightarrow B} > 0$. Déduire que l'expression du rendement du moteur définie par $\eta := \frac{-\Delta W}{\Delta Q_{A \rightarrow B}} > 0$ en fonction de $T_1 < T_2$. Application numérique pour $T_1 = 20^\circ C, T_2 = 100^\circ C$, calculer le rendement η ?
7. Expliquer pourquoi le cycle γ parcouru dans l'autre sens correspond à une **pompe à chaleur** ou à un **réfrigérateur** (qui refroidit le thermostat froid et réchauffe le thermostat chaud) ?

3.3 (*) Gaz diatomique et propagation du son dans l'air

Dans cet exercice on considère un phénomène physique très familier qui est le « **son** » : les fluctuations de pression dans un air au repos se propagent selon l'équation des ondes, appelées ondes sonores à une certaine vitesse $c \approx 340$ m/s qui dépend de la géométrie des molécules de l'air. Pour expliquer ce phénomène remarquable on utilise le modèle du gaz parfait à l'équilibre local.



FIGURE 3.1 – Ondes sonores (ultra sons) observées par effet Schlieren et par éclairage stroboscopique. Les ondes sont émises à gauche et se réfléchissent sur la plaque. On observe des figures d'interférence.

3.3.1 Gaz parfait diatomique

Vidéo de la solution.

[1, tome1, section 8.4], [3, p.329].

1. On suppose que l'air est un mélange de 80% de N_2 (diazote, chaque noyau contient 7 protons et 7 neutrons) et de 20% de O_2 qui sont des molécules di-atomiques. Calculer la masse molaire M de l'air.
2. On considère un gaz contenant des molécules diatomiques rigides identiques de masse individuelle m . Dans le modèle du gaz parfait, chaque molécule diatomique est libre dans le volume V et on ne considère pas le mouvement de vibration des molécules mais seulement le mouvement de rotation. La structure diatomique ajoute donc un degré de liberté de rotation sur la sphère de directions (θ, φ) et que l'on décrit dans le Hamiltonien classique (énergie cinétique de rotation) $H_{\text{rot}} = \frac{1}{2\mu} \|p_{\text{rot}}\|^2$ où $p_{\text{rot}} = (p_\theta, p_\varphi) \in \mathbb{R}^2$ est l'impulsion de rotation et μ le moment d'inertie de rotation. Reprendre la dérivation de l'entropie du gaz parfait (voir TD2) et montrer que l'on obtient

$$S(E, V) = k \log \left(C_N V^N E^{\frac{(3+2)N}{2}} \right),$$

où le chiffre 2 en gras vient de ces deux degrés de liberté supplémentaire par rapport à un gaz monoatomique. De la même façon, qu'obtiendrait-t-on pour un gaz polyatomique sans symétrie moléculaire ?

3. En appliquant la définition $dS = \frac{1}{T}(dE + PdV)$, déduire l'équation des gaz parfait et $E = \frac{(3+2)N}{2}PV$. Dans le cas d'une transformation isentropique (i.e. à entropie constante ce qui signifie que l'équilibre statistique a toujours lieu) déduire la loi de Laplace $PV^\gamma = \text{cste}$ avec $\gamma = 1 + \frac{2}{3+2} = \frac{7}{5}$.

3.3.2 De l'équation des fluides de Euler à l'équation d'onde du son

vidéo de la solution

(Aide : Notes de cours.) On décrit l'air (fluide gazeux) par un modèle de gaz parfait à l'équilibre local décrit par avec un champ de pression $\mathbf{p}(x, t) \in \mathbb{R}$, un champ de densité (masse volumique) $\rho(x, t) \in \mathbb{R}$ et d'un champ de vitesse $v(x, t) \in \mathbb{R}^3$, où $x \in \mathbb{R}^3$ est la variables d'espace et $t \in \mathbb{R}$ est le temps. Le champ de vitesse détermine des trajectoires du fluide $t \rightarrow x(t)$ par l'équation $\frac{dx}{dt} = v$. On notera l'accélération du fluide par

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt}v(x(t), t).$$

Le fluide subit des forces de pression internes, la force résultante est opposée au gradient de pression et l'équation de la dynamique de Newton pour le fluide par unité de volume prend donc la forme

$$\rho \frac{dv}{dt} = -\text{grad}(\mathbf{p}) \tag{3.11}$$

appelée **équation d'Euler**.

1. Montrer que la fonction densité $\rho(x, t)$ satisfait

$$\partial_t \rho + \text{div}(\rho v) = 0 \tag{3.12}$$

appelée l'équation de conservation de la masse ou **équation de continuité**.

2. On suppose des petites fluctuations isentropiques de la pression p et de la densité ρ autour de l'état d'équilibre constant et uniforme, i.e.

$$p(x, t) = p_0 + p(x, t)$$

$$\rho(x, t) = \rho_0 + \rho(x, t)$$

avec $|p| \ll p_0$ et $|\rho| \ll \rho_0$. Montrer que au premier ordre le champ de fluctuation de pression $p(x, t)$ satisfait

$$\partial_t^2 p - c^2 \Delta p = 0$$

appelée **équation des ondes** avec la **vitesse du son**

$$c = \left(\frac{\gamma p_0}{\rho_0} \right)^{1/2} = \left(\frac{\gamma R T_0}{M} \right)^{1/2},$$

où T_0 est la température du gaz au repos et $\gamma = \frac{7}{5}$, et que la **loi de Laplace** s'écrit

$$\frac{p}{p_0} = \gamma \frac{\rho}{\rho_0}.$$

3. Calculer la valeur numérique de c pour l'air à température $T_0 = 20^\circ C$ et pression $p_0 = 1 \text{ atm}$.
4. Vérifier que le mode de Fourier (ou onde plane) $p_{k,\omega}(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)}$ est solution de l'équation d'onde à une certaine condition sur $k \in \mathbb{R}^3$ et $\omega \in \mathbb{R}$.

Références

- [1] Roger Balian. *From microphysics to macrophysics : methods and applications of statistical physics*, volume 1,2. Springer Science & Business Media, 2007.
- [2] Paul Bamberg and Shlomo Sternberg. *A Course in Mathematics for Students of Physics : Volume 2*, volume 2. Cambridge University Press, 1988.
- [3] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Physique statistique*. 1989.
- [4] Sacha Friedli and Yvan Velenik. *Statistical Mechanics of Lattice Systems : A Concrete Mathematical Introduction*. Cambridge University Press, 2017.