

Références :

P68 Diu : variation d'entropie d'un réservoir

- **Etat d'un système** : La fonction d'onde est caractérisée par des nombres quantiques.

Exemple : N particules dans une boîte. On peut facilement retrouver l'expression des différents niveaux d'énergies sans avoir à résoudre l'équation de Schrödinger, juste en cherchant les fonctions harmoniques qui s'annulent aux extrémités de la boîte. Par la relation de de Broglie et l'expression de l'énergie d'un système libre (ie sans potentiel) : $E =$

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right).$$

Si on prend un système de n particules dont on néglige les interactions (ex : gaz parfait) :

On peut exprimer l'énergie comme la somme sur les différentes particules. La connaissance de l'état du système repose sur la connaissance de $3N$ nombres quantiques (avec N le nombre de particules). Si le système est isolé ($E = \text{cst}$) et que les particules sont indépendantes (pas de changement de niveaux d'énergie), alors on reste dans le même état.

Cependant, il y a des interactions faibles, résiduelles entre particules : Donc, les particules vont s'échanger de l'énergie (ie collision). Un état de spin (+++-) peut devenir (++++) s'il y a une interaction entre les deux derniers spins. Cela engendre un changement d'état sur le même niveau d'énergie.

Cependant, le système n'est pas parfaitement isolé : Alors, l'énergie totale n'est pas constante. Donc, il y a variation des niveaux d'énergie.

- **Postulat de la physique statistique :**

→ **Si tous les états accessibles d'un système isolé ne sont pas, à un instant donné également probables, ce système n'est pas en équilibre. Il évoluera alors au cours du temps jusqu'à atteindre une situation d'équilibre où tous ses états accessibles sont également probables.**

→ **Si un système est en équilibre, tous ses états accessibles sont également probables.**

Exemple : Système initialement dans l'état {+++-}, le système étant isolé, il y a 3 autres états accessibles. Le système sera à l'équilibre lorsqu'il y aura équiprobabilité des 4 micro-états. Cet équilibre s'obtient par les interactions entre les spins.

- **Equilibre et temps de relaxation** : Temps de relaxation : temps au bout duquel le système atteint l'équilibre (ie que les micro-états soient équiprobables). Temps d'évolution : Temps caractéristique de la transformation (e.g déplacement d'une paroi pour la détente d'un gaz).
- **Irréversibilité et détente de Joule Gay-Lussac** : Considérons une transformation quelconque en ayant en tête Joule Gay-Lussac. Si je retire la paroi, le nombre d'états accessibles pour un macro-état donné (ie E fixé) est plus grand après qu'avant. On note Ω_f le nombre d'états accessibles après et Ω_i le nombre d'états accessibles avant. La probabilité de se retrouver dans un des Ω_i micro-états initiaux est $P = \frac{\Omega_i}{\Omega_f}$. Cette probabilité est très faible dans le cas de Joule Gay-Lussac car le nombre d'états accessibles pour une particule dans une boîte est proportionnel au volume de la boîte (cf. exercice sur la particule dans une boîte) Donc si le volume double et que nous avons $N \sim 10^{23}$, alors $P = \left(\frac{1}{2}\right)^{10^{23}}$ Ce qui est ridiculement petit.... C'est l'irréversibilité !!!
- **Intuition statistique du travail et de la chaleur :**
S'il y a interaction entre 2 systèmes les échanges d'énergie sont possibles. On parle de transfert d'énergie. Il y a deux types de transfert d'énergie (travail, transfert thermique).

$$U = \langle E \rangle = \sum P_r E_r$$

$$dU = \sum (P_r dE_r + E_r dP_r)$$

Travail : $\delta W = \sum P_r dE_r$

Transfert thermique : $\delta Q = \sum E_r dP_r$

Le travail est la cause du changement d'un paramètre macroscopique (exemple : je fais varier le volume). Le transfert thermique est le changement d'occupation des niveaux d'énergie.

Notes sur le Bruno Latour : Premier Principe

- On part de l'étude cinétique des gaz parfait. Cette étude nous a permis d'introduire une grandeur intéressante Energie interne qui est par définition la valeur moyenne de l'énergie cinétique sur l'ensemble des micro-états. On a démontré que pour un GP monoatomique : $U = \frac{3}{2}nRT$. On est parti d'un système de N particules qui peut être décrit classiquement par 6N variable. Et grâce à l'expression obtenue, on voit que U s'exprime en fonction de paramètre d'état T. U(T). Ce passage d'un grand nombre de variable micro à un nombre restreint de variable macro est à la source du premier principe de la thermodynamique. Principe qui peut avoir l'air simple mais qui cache de nombreuses subtilités qu'il s'agit de développé dans cette leçon (pas que conservation de l'énergie).
- La connaissance de tous les degrés de liberté d'un système macro, est relativement inutile car les mesures expérimentales faites sur ce système ne permettent d'atteindre que des valeurs de grandeurs dites macroscopiques et qui sont des valeurs moyennes de grandeurs microscopiques. La thermo, *c'est l'étude de systèmes à un très grand nombre de degrés de liberté qui est basée sur l'existence d'états dits d'équilibre qu'un nombre réduit de paramètres macroscopique et stationnaires dans le temps suffisent à caractériser.*
- **Pourquoi peut-on se ramener à des moyennes ? Car les fluctuations sont négligeables pour des systèmes macroscopiques.** En effet, on montre que la distribution de probabilité des niveaux d'énergie est très piquée. les fluctuations sont : $\frac{\Delta U}{U} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ avec $N \sim 10^{23}$.
- **Enoncé du premier principe (Candelon) :**
 - A tout système, on peut associer une grandeur physique appelée énergie interne, notée U et ayant les propriétés suivantes :
 - 1- L'énergie interne est une grandeur extensive
 - 2- L'énergie interne est une fonction d'état (penser fonction d'état d'équilibre), c'est à dire qu'elle prend toujours la même valeur dans un macro-état d'équilibre donné, quelles que soient les transformations subies par le système dans le passé. Sa valeur ne dépend que d'un petit nombre de paramètres d'états macroscopiques caractérisant le macro-état d'équilibre ;
 - 3- L'énergie totale d'un système est la somme de son énergie mécanique macroscopique E et de son énergie interne U. La variation de l'énergie E+U d'un système est égale à l'énergie qu'on lui transfère à sa frontière. (A modifier) **L'énergie est une grandeur conservative. Il ne peut y avoir ni création, ni disparition d'énergie mais seulement des échanges.**
- **Lien avec le théorème de l'énergie cinétique :** Pour un système isolé, le théorème de l'énergie cinétique nous oblige à considérer la puissance interne. Considérons l'exemple où on se frotte les mains. Ce qui nous semble un peu bizarre c'est que on ne donne rien à l'extérieur MAIS on a l'impression de perdre de l'énergie (car on perd de l'énergie cinétique) En réalité, le premier principe appliqué au système {Main1 Main2} est :

$$\frac{1}{2}mv^2 + \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

Dans ce cadre là, on a bien conservation de l'énergie globale. Voici une démo plus complète : (agreg Compo 2006)

$$\text{Solide (1) : } -\frac{mv_0^2}{2} + \Delta U_1 = -\mu MgL + Q_1 \qquad -\frac{mv_0^2}{2} = -\mu MgL$$

$$\text{Solide (2) : } \Delta U_2 = Q_2 \quad (\text{immobile}) \qquad 0 = 0$$

$$\text{Ensemble : } -\frac{mv_0^2}{2} + \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \quad (\text{isolé}) \qquad -\frac{mv_0^2}{2} = -\mu MgL$$

D'où : $\frac{mv_0^2}{2} = \mu MgL = \Delta U_1 + \Delta U_2 = Q_1 + Q_2$. L'énergie cinétique dissipée par les frottements est convertie en énergie interne, $Q_1 + Q_2 \neq 0$, ce qui entraîne l'élévation de température des deux corps.

La vitesse relative des mains est $v \approx 1 \text{ m.s}^{-1}$ soit une puissance dégagée P de l'ordre de 10W. Cet apport permet l'élévation de température ΔT de la surface $S \approx 200 \text{ cm}^2$ des mains sur une épaisseur $e \approx 1 \text{ mm}$. En se frottant ainsi les mains une dizaine de secondes on obtient : $\Delta T \approx (P \cdot \Delta t) / (c e S \rho_{\text{eau}}) \approx 1 \text{ K}$. Plausible.

- Une image parlante pour le transfert thermique : Il faut dire que de l'énergie peut apparaître sans que cela se voit au niveau macro (pas de variation de paramètres extensifs). En effet, on fait chauffer l'eau d'une cocotte minute (hermétiquement close). Augmentation de la pression → explosion. Donc on a bien apporté de l'énergie.
- **Exemple de type de travail** : Travaux des forces de pressions $-P_{\text{ext}}dV$, travaux de la force de rappel d'un ressort $\vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{l}$, Travail électrique (ex : système condensateur) $\delta W = V_{\text{ext}}dq$, Travail chimique : $\delta W = \mu dN$. Généralisation : $\delta W = G_{\text{intensive}}dG_{\text{extensive}}$