

# Corrigé 1

Tel que présenté dans l'introduction du cours, la physique statistique systématise l'approche phénoménologique de la thermodynamique. Nous allons revenir sur les grandeurs propres à la thermodynamique, avant d'explorer les fondements de la physique statistique et les perspectives procurées par cette théorie au cours des prochaines séries d'exercices.

Ainsi, le premier exercice vous rappellera comment un gaz parfait est décrit à l'aide de coordonnées thermodynamiques. En exprimant l'entropie d'un gaz parfait d'après son volume, sa pression et sa température, vous trouverez les relations entre coordonnées thermodynamiques qui caractérisent une transformation adiabatique.

Le second exercice vous permettra d'utiliser les relations obtenues précédemment, pour décrire la compression d'un gaz, et analyser en quoi celle-ci est différente de la compression d'un ressort.

## 1 Entropie d'un gaz parfait

1. Rappeler la variation d'énergie interne  $dU$  pour un système fermé soumis uniquement à des forces de pression.
2. En déduire l'entropie d'un gaz parfait monoatomique en fonction des paramètres suivants :
  - (a) Sa température et son volume
  - (b) Sa pression et sa température
  - (c) Sa pression et son volume

Pour chaque paire de paramètres, trouver la quantité conservée lors d'un processus isentropique.

*Rappel* : l'énergie interne du gaz parfait monoatomique vaut  $U = 3Nk_B T/2$ .

*Solution* :

1. Comme démontré dans le cours à partir des principes fondamentaux de la thermodynamique, la variation d'énergie interne est

$$dU = \frac{3Nk_B dT}{2} = TdS - PdV \quad (1)$$

2. (a) D'après l'équation précédente, la variation d'entropie vaut

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} = \frac{3Nk_B dT}{2T} + \frac{PdV}{T} \quad (2)$$

Cette équation sert de point de départ pour décrire la variation d'entropie d'après les différents paramètres.

La loi des gaz parfaits  $PV = Nk_B T$  permet de substituer le volume à la pression dans le second terme de l'expression (2) :

$$dS = \frac{3Nk_B dT}{2T} + \frac{Nk_B dV}{V} \quad (3)$$

En intégrant de l'état initial  $i$  à final  $f$  et puisque le logarithme est la primitive de la fonction inverse,

$$\Delta S_{if} = \int_{S_i}^{S_f} dS = \frac{3Nk_B}{2} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} + Nk_B \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \quad (4)$$

$$= \frac{3Nk_B}{2} \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) + Nk_B \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \quad (5)$$

$$= \frac{3Nk_B}{2} \left[ \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) + \frac{2}{3} \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \right] \quad (6)$$

$$= \frac{3Nk_B}{2} \left[ \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) + \ln \left( \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right] \quad (7)$$

$$= \frac{3Nk_B}{2} \ln \left( \frac{T_f V_f^{\frac{2}{3}}}{T_i V_i^{\frac{2}{3}}} \right) \quad (8)$$

puisque  $a \ln(x) = \ln(x^a)$ .

Pour un processus isentropique,  $\Delta S_{if} = 0 \Rightarrow T_f V_f^{\frac{2}{3}} = T_i V_i^{\frac{2}{3}} \Rightarrow TV^{\frac{2}{3}} = \text{constante}$ .

- (b) On modifie l'expression de la différence d'entropie obtenue au point précédent, pour qu'en plus de la température, elle dépende de la pression et non du volume. Pour ce faire, on compare l'équation du gaz parfait des états initial et final :

$$\frac{P_f V_f}{P_i V_i} = \frac{Nk_B T_f}{Nk_B T_i} \Rightarrow \frac{V_f}{V_i} = \frac{P_i T_f}{P_f T_i} \quad (9)$$

En insérant cette identité dans l'équation (8), on obtient

$$\Delta S_{if} = \frac{3Nk_B}{2} \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \left( \frac{P_i T_f}{P_f T_i} \right)^{\frac{2}{3}} \right) = \frac{3Nk_B}{2} \ln \left( \frac{P_f^{-\frac{2}{3}} T_f^{\frac{5}{3}}}{P_i^{-\frac{2}{3}} T_i^{\frac{5}{3}}} \right) \quad (10)$$

Dans le cas d'un processus isentropique, on trouve que  $p^{-\frac{2}{3}} T^{\frac{5}{3}} = \text{constante}$ .

- (c) En réutilisant la loi des gaz parfaits pour substituer la pression à la température,

$$\frac{T_f}{T_i} = \frac{P_f V_f}{P_i V_i} \quad (11)$$

On substitue la pression dans l'équation (8), pour tomber sur

$$\Delta S_{if} = \frac{3Nk_B}{2} \ln \left( \left( \frac{P_f V_f}{P_i V_i} \right) \frac{V_f^{\frac{2}{3}}}{V_i^{\frac{2}{3}}} \right) = \frac{3Nk_B}{2} \ln \left( \frac{P_f V_f^{\frac{5}{3}}}{P_i V_i^{\frac{5}{3}}} \right) \quad (12)$$

En imposant la condition isentropique, on obtient  $pV^{\frac{5}{3}} = \text{constante}$ .

On note que dans chaque cas, l'exposant dépend de la constante  $c = 3/2$ , présente pour les gaz monoatomiques. Si on définit d'une façon plus générale le coefficient gamma du gaz parfait  $\gamma = (c + 1)/c > 1$ , on obtient les lois de conservation

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}, \quad p^{1-\gamma} T^{\gamma} = \text{constante}, \quad pV^{\gamma} = \text{constante}. \quad (13)$$

## 2 Compression adiabatique vs. Compression isotherme

On considère un gaz parfait placé initialement dans un cylindre fermé de volume  $V_A$ , en équilibre avec un environnement à la température  $T_A$ . On cherche à le comprimer pour qu'il atteigne un volume  $V_C < V_A$ .

1. On comprime le gaz de façon si lente que l'équilibre thermique avec l'environnement est maintenu à tout instant. Représenter cette transformation dans un diagramme de Clapeyron ( $P, V$ ). Calculer le travail fourni pour effectuer la compression.
2. On comprime le gaz de façon suffisamment rapide pour qu'aucun transfert thermique ne puisse avoir lieu pendant la compression. On pourra considérer qu'il s'agit d'un processus isentropique. Une fois la compression effectuée, on laisse l'équilibre thermique s'établir en maintenant le volume  $V_C$  constant. Représenter cette transformation dans le diagramme de Clapeyron. En déduire le travail fourni par l'opérateur.
3. Dans quel cas le travail fourni par l'opérateur est-il le plus important ? Pouvait-on obtenir ce résultat de façon graphique ?

*Solution :*

1. Le schéma (1a) représente la situation décrite dans l'énoncé. Une lente compression qui conserve l'équilibre thermique entre le système et l'environnement implique que la transformation est isotherme. La relation entre la pression et le volume pour une telle transformation provient de la loi des gaz parfaits et prédit :

$$P_{\text{isotherme}}(V) = \frac{\text{constante}}{V} \quad (14)$$

Cette courbe est tracée dans la figure (1b). Le travail fourni lors de ce processus vaut, en utilisant la loi des gaz parfaits

$$W_{\text{isotherme}} = - \int_A^C P(V) dV = - \int_A^C \frac{Nk_B T_A}{V} dV \quad (15)$$

$$= Nk_B T_A (\ln(V_A) - \ln(V_C)) \quad (16)$$

$$= Nk_B T_A \ln \left( \frac{V_A}{V_C} \right) \quad (17)$$

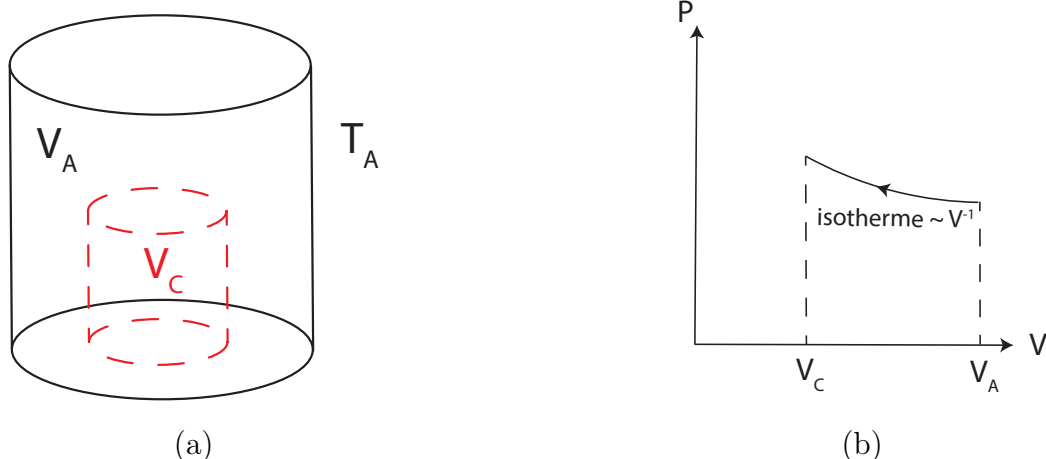


FIGURE 1

2. L'absence de transfert thermique lors de la première compression indique un processus adiabatique. Cette transition est suivie d'une phase d'équilibrage thermique à volume constant, donc isochore. La situation décrite correspond au diagramme de Clapeyron de la figure (2a). La courbe de la transition adiabatique a été tracée à l'aide de la quantité conservée obtenue à l'exercice précédent, pour un processus isentropique dépendant du volume et de la pression :  $pV^{5/3}$ . Ainsi,

$$P_{\text{adiabatique}}(V) = \frac{\text{constante}}{V^{5/3}} \quad (18)$$

On dessine cette courbe au-dessus de l'isotherme dans le diagramme de Clapeyron. En effet, le volume est réduit lors d'une compression. Si on considère  $V_A$  comme l'unité de base du système et qu'on lui assigne la valeur 1,  $V_C$  sera compris entre 0 et 1. Pour une telle gamme de valeurs,  $V^{5/3} < V^1 \Rightarrow V^{-5/3} > V^{-1}$ . On note que par conséquent, la courbe adiabatique passe au-dessous de l'isotherme lors d'une dilatation.

Le travail effectué est la somme des travaux des transformations adiabatique et isochore. La contribution de l'isochore s'avère nulle, puisque  $dV = 0$ . On combine la loi des gaz parfaits et l'équation (18) pour obtenir :

$$W_{\text{adiabatique}} = - \int_A^B P(V) dV = - \int_A^B \frac{P_A V_A^{5/3}}{V^{5/3}} dV \quad (19)$$

$$= \frac{3}{2} P_A V_A^{5/3} [V^{-2/3}]_A^B = \frac{3}{2} P_A (V_A^{5/3} V_B^{-2/3} - V_A) \quad (20)$$

$$= \frac{3}{2} P_A \left[ V_B \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^{5/3} - V_A \right] \quad (21)$$

où on désigne par B le point où s'achève la transition adiabatique. Puisque  $V_B = V_C$  et  $P_A = Nk_B T_A / V_A$ , on réécrit le travail

$$W_{\text{adiabatique}} = \frac{3}{2} \frac{Nk_B T_A}{V_A} \left[ V_C \left( \frac{V_A}{V_C} \right)^{5/3} - V_A \right] = \frac{3}{2} Nk_B T_A \left[ \left( \frac{V_A}{V_C} \right)^{2/3} - 1 \right] \quad (22)$$

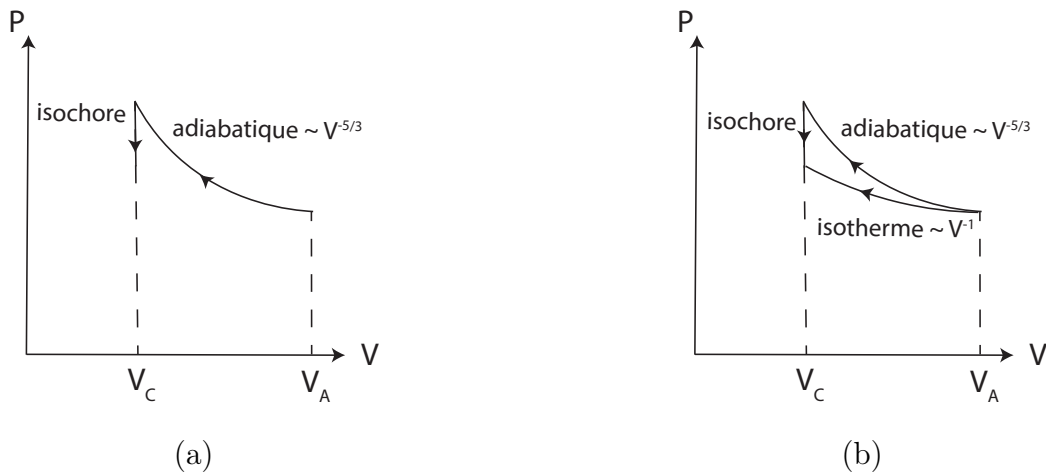


FIGURE 2

3. On compare les travaux  $W_{\text{isotherme}}$  et  $W_{\text{adiabatique}}$  :

$$\frac{W_{\text{isotherme}}}{W_{\text{adiabatique}}} = \frac{Nk_B T_A \ln\left(\frac{V_A}{V_C}\right)}{\frac{3}{2} Nk_B T_A \left[\left(\frac{V_A}{V_C}\right)^{2/3} - 1\right]} = \frac{\ln\left(\frac{V_A}{V_C}\right)}{\frac{3}{2} \left[\left(\frac{V_A}{V_C}\right)^{2/3} - 1\right]} \quad (23)$$

Cela revient à évaluer  $\frac{\ln(x)}{3(x^{2/3}-1)/2}$  pour  $x > 1$ , puisque  $V_A > V_C$ . Cette fraction est toujours inférieure à 1, si  $x > 1$ , comme le démontrent la comparaison des dérivées des deux expressions ( $x^{-1/3} > 1/x$ ) et la figure (3b). Ainsi, le travail fourni lors de l'adiabatique et l'isochore combinées est supérieur au travail de l'isotherme.

Ce résultat s'observe aussi directement sur la figure (3a) : l'aire sous la courbe représente le travail ; elle est inférieure lors du processus isotherme.

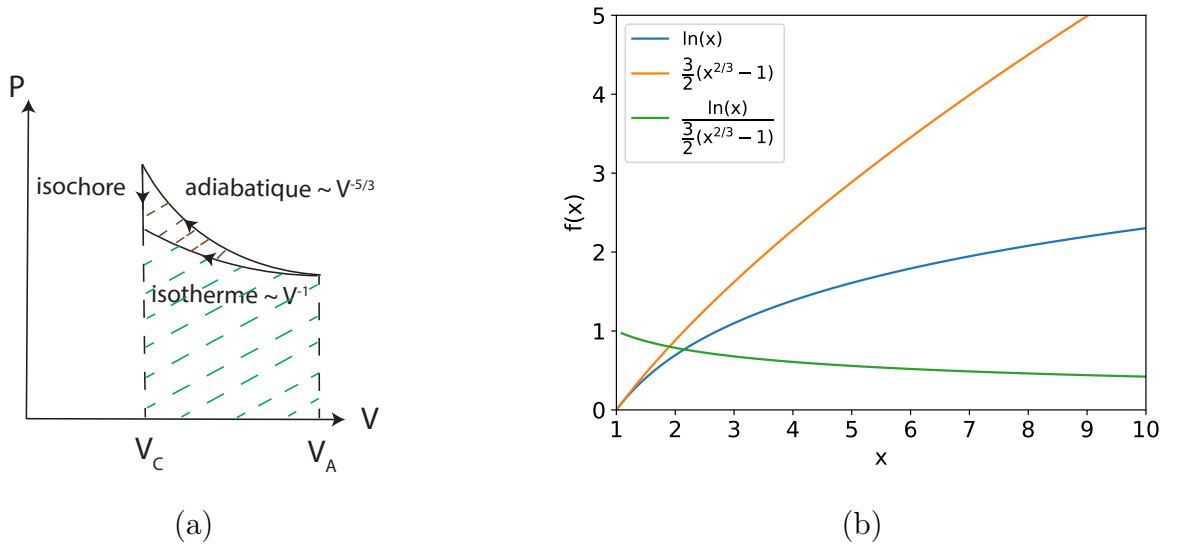


FIGURE 3