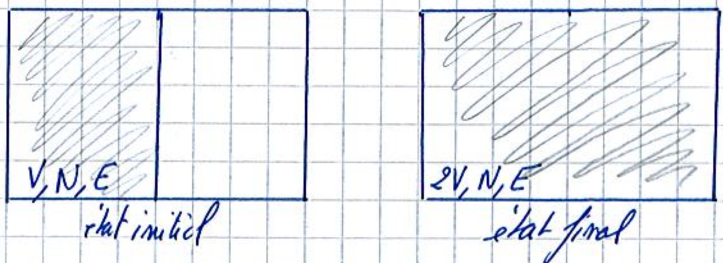
Ex 4) Détente de Joule dans un système isolé

A)



gaz parfait

1) Syst isolé $\rightarrow$ N et E st conservés.

Transformation isoénergétique et irréversible
(pas de conservation d'E)

2) Volume espace des phases

$$\mathcal{V} = \underbrace{\int\int}_{\text{3N coordonnées de position}} \cdots \overbrace{\int \cdots \int}^{\text{3N composantes de qtés de mvt.}} dx_1\, dy_1\, dz_1 \cdots dx_N\, dy_N\, dz_N\, dp_{x_1}\, dp_{y_1}\, dp_{z_1} \cdots dp_{x_N}\, dp_{y_N}\, dp_{z_N}$$

$$= \underbrace{\underbrace{\iiint dx_1\, dy_1\, dz_1}_{V} \times \cdots \times \underbrace{\iiint dx_N\, dy_N\, dz_N}_{V}}_{\text{produits de N intégrales triples } = V^N} \times \underbrace{\iiint dp_{x_1}\, dp_{y_1}\, dp_{z_1} \times \cdots \iiint dp_{x_N}\, dp_{y_N}\, dp_{z_N}}_{\text{intégrales étendues à l'hypersphère correspondant à } E = \text{cste}}$$

selon $E = \dfrac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2)$

$$\mathcal{V} = V^N \times \underbrace{f(E,N)}_{\text{volume de l'hypersphère}}$$

Nbre de cellules accessibles (nbre d'états d'énergie accessible).

$$\Delta\Omega = \frac{\mathcal{V}}{h^{3N}} = \frac{V^N}{h^{3N}} f(E,N) \Rightarrow \text{entropie statistique.}$$

$$S = k_B \ln(\Delta\Omega)$$

soit $S = k_B \ln\left(\dfrac{V^N}{h^{3N}} f(E,N)\right) = k_B \left[N \ln V + g(E,N)\right]$ avec $g(E,N) = \ln\left(\dfrac{f(E,N)}{h^{3N}}\right)$

voir intégrales

Pression du gaz. Définition $\underbrace{\dfrac{P}{T}}_{\text{pression}} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}$ $\qquad \underbrace{\dfrac{\mu}{T}}_{\text{potentiel chimique}} = -\left(\dfrac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}$

soit $\frac{P}{T} = k_B N \frac{1}{V}$ $\Rightarrow PV = k_B N T = \frac{R}{\mathcal{N}_A} N T = nRT$

eq gaz parfait

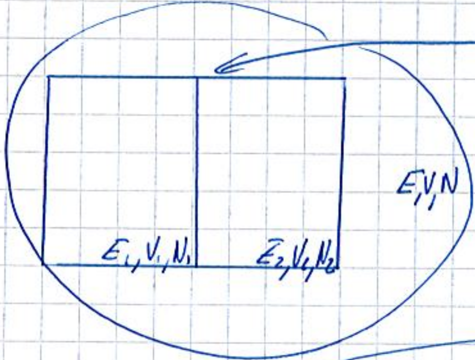
9) ΔS après détente

avant $\Delta\Omega_{avant} = \frac{V^N}{h^{3N}} f(E,N)$

après $\Delta\Omega_{après} = \frac{(2V)^N}{h^{3N}} f(E,N) = 2^N \Delta\Omega_{avant}$.

$$\Delta S = k_B \{ \ln \Delta\Omega_{après} - \ln \Delta\Omega_{avant} \} = k_B \ln \left(\frac{\Delta\Omega_{après}}{\Delta\Omega_{avant}} \right)$$
$$= k_B \ln(2^N) = k_B N \ln N$$

B)



paroi rigide et adiabatique

interdit les échanges de chaleur

1) Syst isolé de l'extérieur

$E = E_1 + E_2 = cste$ avec $E_1 = cste$; $E_2 = cste$
$V = V_1 + V_2 = cste$ $V_1 = cste$; $V_2 = cste$
$N = N_1 + N_2 = cste$ $N_1 = cste$; $N_2 = cste$

2) paroi diatherme $\equiv$ paroi qui permet le libre échange de chaleur mais rigide

V_1, V_2, N_1, N_2 constants

mais $\begin{cases} E_1 \longrightarrow E_{1eq} = E_{1m} \\ E_2 \longrightarrow E_{2eq} = E_{2m}. \end{cases}$ ⚠ $E_1 + E_2 = E = cste$

équilibre atteint quand S est max

$$dS = dS_1 + dS_2$$
$$= \left.\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right|_{V_1 N_1} dE_1 + \left.\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right|_{V_2 N_2} dE_2$$
$$= \left(\left.\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right|_{V_1 N_1} - \left.\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right|_{V_2 N_2} \right) dE_1 \equiv 0$$
$$= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 0$$

$(S = S_1 + S_2)$

et $dE = dE_1 + dE_2 = 0$
$(dE_2 = -dE_1)$

soit $T_1 = T_2$ à l'éq

$$\frac{1}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{V,N}$$

or $E_{1m} = \frac{3}{2} N_1 k T_1$, $E_{2m} = \frac{3}{2} N_2 k T_2$

soit $\frac{E_{1m}}{N_1} = \frac{E_{2m}}{N_2}$ et $E_{1m} + E_{2m} = E$

$$\frac{E_{1m}}{N_1} = \frac{(E - E_{1m})}{N_2} \Rightarrow E_{1m} = \frac{N_1 E}{N_1 + N_2} = \frac{N_1}{N} E$$

$$\Rightarrow E_{2m} = \frac{N_2 E}{N}$$

3) Paroi diatherme et mobile $\Rightarrow$ échange de chaleur et de travail.

N_1, N_2 constants

mais $\begin{cases} E_1 \rightarrow E_{1eq} \\ E_2 \rightarrow E_{2eq} \end{cases}$ avec $E_1 + E_2 = E$

mais également $\begin{cases} V_1 \rightarrow V_{1eq} \\ V_2 \rightarrow V_{2eq} \end{cases}$ avec $V_1 + V_2 = V$

A l'équilibre $dS = 0$

$$\text{avec } dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\Big|_{V_1,N_1} dE_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1}\Big|_{E_1,N_1} dV_1\right)}_{dS_1} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\Big|_{V_2,N_2} dE_2 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\Big|_{E_2,N_2} dV_2\right) = 0$$

avec $dE_1 + dE_2 = 0 \rightarrow dE_2 = -dE_1$
$dV_1 + dV_2 = 0 \rightarrow dV_2 = -dV_1$

$$= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dE_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right) dV_1 = 0 \quad \text{simultanément } \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

$$\text{et } \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

soit finalement • $E_{1m} = \frac{N_1}{N} E$; $E_{2m} = \frac{N_2}{N} E$; $PV = k_B N T$

$$\frac{N_1}{V_{1m}} = \frac{N_2}{V_{2m}} \text{ et } V_{1m} + V_{2m} = V$$

• $V_{1m} = \frac{N_1}{N} V$; $V_{2m} = \frac{N_2}{N} V$

c] Syst isolé en équilibre mécanique et thermique mais hors équilibre chimique

$\mu_1 \neq \mu_2 \Leftrightarrow$ Paroi poreuse avec échange de particules

Varie : $N_1, N_2, E_1, E_2, V_1, V_2 \rightarrow$ valeurs d'équilibre

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\Big|_{V_1,N_1} dE_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1}\Big|_{E_1,N_1} dV_1 + \frac{\partial S_1}{\partial N_1}\Big|_{E_1,V_1} dN_1 \right) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\Big|_{V_2,N_2} dE_2 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\Big|_{E_2,N_2} dV_2 + \frac{\partial S_2}{\partial N_2}\Big|_{E_2,V_2} dN_2 \right)$$

$0 \Leftrightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$

$0 \Leftrightarrow T_1 = T_2$

$$= \left(-\frac{\mu_1}{T_1} dE_1 - \frac{\mu_2}{T_2} dE_2 + 0 + 0 \right) = (\mu_2 - \mu_1) \frac{dN_1}{T_1}$$

car $dN_1 + dN_2 = 0 \Leftrightarrow dN_2 = -dN_1$ et $T_2 = T_1$

or $dS > 0$ car syst hors équilibre

si $\mu_1 > \mu_2 \Rightarrow dN_1 < 0$

$\mu_2 > \mu_1 \rightarrow dN_1 > 0$

Ex 5] Chaîne de polymères ; N maillons / longueur maillon a / longueur totale $\ell \neq Na$ température T

1/ Syst fermé $dU = \delta Q + \delta W$ (chaleur + travail)

Transformation réversible $dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q = T\,dS$

Force d'étirement $\delta W = F\,d\ell$

$$\Rightarrow dU = T\,dS + F\,d\ell \Leftrightarrow dS = \frac{dU}{T} - \frac{F}{T} d\ell$$

2/ $\frac{\partial S}{\partial \ell}\Big|_U$?

$$dS = \underbrace{\frac{\partial S}{\partial U}\Big|_\ell}_{= 1/T} dU + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial \ell}\Big|_U}_{= -F/T} d\ell$$

soit $\frac{\partial S}{\partial \ell}\Big|_U = -\frac{F}{T}$

U = cste $\Rightarrow$ traitement ensemble microcanonique

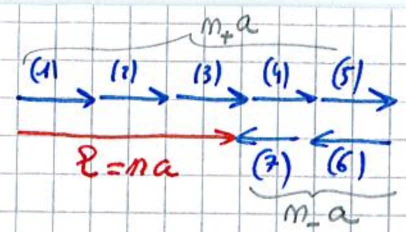
3/ Nbre de configurations de la chaîne $\Rightarrow \ell$

n_+ : chaînons vers la droite, n_- : chaînons vers la gauche.

posons $n = n_+ - n_-$ tel que $\ell = na = (n_+ - n_-)a$

en outre $N = n_+ + n_-$

$$\begin{cases} n_+ = \frac{N+n}{2} \\ n_- = \frac{N-n}{2} \end{cases}$$



permutation de maillons orientés ds le m̂ sens ≡ configuration inchangée.

$$g(N,\ell) = g(N,m) = \frac{N!}{n_+!\,n_-!} = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)!\left(\frac{N-m}{2}\right)!}$$

4) Formalisme microcanonique car U cste.

$$S = k_B \ln g(N,\ell) = k_B \ln g(N,m)$$

Hypothèse $\quad a \ll |\ell| \ll Na \iff 1 \ll |m| \ll N$

$$\ln N! \simeq N \ln N - N$$

$$\ln\left(\frac{N+m}{2}\right)! \simeq \frac{N+m}{2}\ln\left(\frac{N+m}{2}\right) - \left(\frac{N+m}{2}\right)$$

$$\ln\left(\frac{N-m}{2}\right)! \simeq \frac{N-m}{2}\ln\left(\frac{N-m}{2}\right) - \left(\frac{N-m}{2}\right)$$

1ère approx

$$\Rightarrow \frac{S}{k_B} \simeq \left[N\ln N - N\right] - \left[\left(\frac{N+m}{2}\right)\ln\underbrace{\left(\frac{N+m}{2}\right)}_{\frac{N}{2}\left(1+\frac{m}{N}\right)} - \left(\frac{N+m}{2}\right)\right] - \left[\left(\frac{N-m}{2}\right)\ln\underbrace{\left(\frac{N-m}{2}\right)}_{\frac{N}{2}\left(1-\frac{m}{N}\right)} - \left(\frac{N-m}{2}\right)\right]$$

$$\simeq N\ln N \cancel{-N} - \left(\frac{N+m}{2}\right)\ln\frac{N}{2} - \left(\frac{N+m}{2}\right)\ln\left(1+\frac{m}{N}\right) - \left(\frac{N-m}{2}\right)\ln\frac{N}{2} - \left(\frac{N-m}{2}\right)\ln\left(1-\frac{m}{N}\right) + \cancel{\frac{N+m}{2}} + \cancel{\frac{N-m}{2}}$$

$$\simeq \underbrace{N\ln N - N\ln\frac{N}{2}} - \frac{N}{2}\left(1+\frac{m}{N}\right)\ln\left(1+\frac{m}{N}\right) - \frac{N}{2}\left(1-\frac{m}{N}\right)\ln\left(1-\frac{m}{N}\right)$$

$$\frac{S}{k_B} \simeq N\ln\left(\frac{\cancel{N}2}{\cancel{N}}\right) - \frac{N}{2}\left(1+\frac{m}{N}\right)\ln\left(1+\frac{m}{N}\right) - \frac{N}{2}\left(1-\frac{m}{N}\right)\ln\left(1-\frac{m}{N}\right)$$

$\ln(1+x) \sim x - \frac{x^2}{2}$
$\ln(1-x) \sim -x - \frac{x^2}{2}$

or $\frac{m}{N} \ll 1 \Rightarrow \ln\left(1+\frac{m}{N}\right) \sim \frac{m}{N} - \frac{m^2}{2N^2}$ et $\ln\left(1-\frac{m}{N}\right) \sim -\frac{m}{N} - \frac{m^2}{2N^2}$

$$\Rightarrow \frac{S}{Nk_B} \simeq \ln 2 - \frac{1}{2}\left(1+\frac{m}{N}\right)\left(\frac{m}{N} - \frac{m^2}{2N^2}\right) - \frac{1}{2}\left(1-\frac{m}{N}\right)\left(-\frac{m}{N} - \frac{m^2}{2N^2}\right)$$

$$\simeq \ln 2 - \frac{1}{2}\left(\cancel{\frac{m}{N}} - \frac{m^2}{2N^2} + \frac{2m^2}{2N^2} - \cancel{\frac{m}{N}} - \frac{m^2}{2N^2} + \frac{m^2}{N^2}\right) = \ln 2 - \frac{1}{2}\frac{m^2}{N^2} = \ln 2 - \frac{1}{2}\frac{\ell^2}{N^2a^2}$$ pas de termes cubiq.

Finalement $\quad S = Nk_B\left(\ln 2 - \frac{\ell^2}{2N^2a^2}\right) = Nk_B\ln 2 - \frac{k_B}{2Na^2}\ell^2 = S_0 - A\ell^2$ avec $A = \frac{k_B}{2Na^2}$

5) $F = -T \left.\dfrac{\partial S}{\partial \ell}\right|_U$

question 2

$= -T(-2A\ell) = 2AT\ell = \cancel{2} \times \dfrac{k_B T}{\cancel{2} N a^2}\ell = \dfrac{k_B T \ell}{N a^2}$

6) $\ell = \dfrac{N a^2}{k T} F$ $\quad T \nearrow \quad \ell \searrow$ contraction de la chaîne

Discussion fil métallique en acier / fil de polymère)

T et f variables intensives

le U précédent doit être remplacé par G (enthalpie ou fonction de Gibbs)

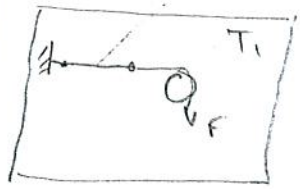
$$dG = -S\,dT - \ell\,df$$

+ égalité de Maxwell $\left(\dfrac{\partial S}{\partial f}\right)_T = \left(\dfrac{\partial \ell}{\partial T}\right)_f$

Justification ; (...) en deux temps.

①

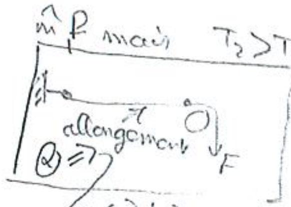
fil métallique



$\vec{F} \Rightarrow$ désordre des polycristal (+ on "tire" ($\partial f > 0$) + le désordre $\nearrow$) $\Rightarrow S \nearrow \Updownarrow \Rightarrow \dfrac{\partial S}{\partial f} > 0$

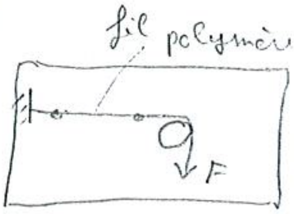
②

m̂ f mais $T_2 > T_1$



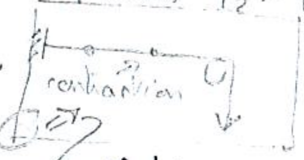
$\left(\dfrac{\partial L}{\partial T}\right)_F > 0$ or $\partial T > 0 \Rightarrow \partial L >$ (allongement)

fil polymère



$\vec{f} \Rightarrow$ alignement des maillons (ordre) $\Rightarrow S \downarrow \Rightarrow \dfrac{\partial S}{\partial f} < 0$ (on a vu $S = S_0 - A\ell^2$)

m̂ f mais $T_2 > T_1$



$\left(\dfrac{\partial L}{\partial T}\right)_f < 0 \quad \partial T > 0 \Rightarrow \partial L <$

$L \propto \dfrac{1}{T} \qquad T \nearrow \quad L \downarrow \Rightarrow$ (rétractation)