

Physique statistique

Introduction

Cours et exercices corrigés

Christian Ngô

Docteur ès sciences - Agrégé de l'université

Hélène Ngô

Docteur ès sciences - Agrégée de l'université

3^e édition

DUNOD

Des mêmes auteurs

Physique quantique, Introduction. Cours et exercices corrigés.
2^e édition, Dunod, 2000, 448 pages.

Physique des semi-conducteurs. Cours et exercices corrigés.
3^e édition, Dunod, 2007, 240 pages.

Illustration de couverture : Metallic Citizen © Shutterstock.com

© Dunod, 2001, 2008, 2021 pour la nouvelle présentation
© Masson, Paris, 1988, pour la première édition

ISBN 9782100836444

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (Art L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. • Seules sont autorisées (Art L 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

Table des matières

AVANT-PROPOS	XI
CHAPITRE 1 • RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE	1
1.1 Définitions	1
1.2 Principes de la thermodynamique	5
1.2.1 Principe numéro zéro	5
1.2.2 Premier principe	5
1.2.3 Transformations quasistatiques, réversibles et irréversibles	7
1.2.4 Deuxième principe	8
1.2.5 Réversibilité et irréversibilité	12
1.2.6 Troisième principe	14
1.3 Fonctions thermodynamiques et conditions d'équilibre	14
EXERCICES	17
CHAPITRE 2 • LE MONDE MICROSCOPIQUE	23
2.1 Micro-états quantiques	24
2.1.1 L'atome d'hydrogène	24
2.1.2 L'oscillateur harmonique à une dimension	27
2.1.3 Une particule libre dans une boîte cubique	28
2.1.4 Les systèmes à N particules	31
2.2 Bosons et fermions	33
2.2.1 Définitions	33
2.2.2 Micro-états et spin	33

2.3	Systèmes à N particules indépendantes	35
2.3.1	Particules discernables	35
2.3.2	Particules indiscernables	36
2.4	Micro-états et macroétats	37
2.5	L'espace de phase	38
2.6	Micro-états classiques	41
2.6.1	Configurations et micro-états classiques	41
2.6.2	Micro-états classiques et spin	43
2.7	Travail et chaleur à l'échelle microscopique	43
	EXERCICES	45
	CHAPITRE 3 • POSTULATS DE LA PHYSIQUE STATISTIQUE	49
3.1	Énoncé des postulats	49
3.1.1	Postulat 1	49
3.1.2	Postulat 2 : Hypothèse ergodique	50
3.2	L'entropie statistique	51
3.3	Notions de théorie de l'information	52
3.3.1	L'information	52
3.3.2	Entropie et théorie de l'information	55
3.4	Irréversibilité	57
3.5	Valeurs moyennes et fluctuations	58
3.6	Quelques distributions importantes	60
3.6.1	La distribution binomiale	60
3.6.2	La distribution de Gauss	67
3.6.3	La distribution de Poisson	69
3.7	Propriétés liées aux grands nombres	72
	EXERCICES	73
	CHAPITRE 4 • ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	77
4.1	Équilibre thermique	78
4.2	Équilibre thermique et mécanique	81
4.3	Pression	82
4.4	Échange de chaleur, de travail et de particules	84
	EXERCICES	85

CHAPITRE 5 • L'ENSEMBLE MICROCANONIQUE	87
5.1 L'ensemble microcanonique	87
5.2 L'entropie	88
5.3 Relation avec la théorie de l'information	90
5.4 Le gaz parfait classique	90
5.5 Le paradoxe de Gibbs	97
5.6 Températures négatives	98
EXERCICES	101
CHAPITRE 6 • L'ENSEMBLE CANONIQUE	105
6.1 L'ensemble canonique	105
6.2 Système dont l'énergie moyenne est fixée	108
6.3 Applications de l'ensemble canonique	111
6.3.1 Paramagnétisme	111
6.3.2 Système à deux niveaux d'énergie dégénérés	112
6.3.3 La distribution de Maxwell	113
6.3.4 Gaz parfait dans un champ gravitationnel	115
6.4 La fonction de partition	117
6.5 Relation entre Z et les grandeurs thermodynamiques	118
6.5.1 L'énergie interne	118
6.5.2 La pression	120
6.5.3 L'entropie	121
6.5.4 L'énergie libre	121
6.5.5 Le potentiel chimique	122
6.5.6 Propriétés liées à l'additivité de l'énergie	123
6.6 Applications de la fonction de partition	124
6.6.1 Système à deux niveaux	124
6.6.2 L'oscillateur harmonique à une dimension	125
6.6.3 Particule libre dans une boîte cubique	127
6.6.4 Rotation d'une molécule diatomique hétéronucléaire	128
6.6.5 Molécule hétéronucléaire dans une boîte cubique	131
EXERCICES	132
CHAPITRE 7 • LE GAZ PARFAIT CLASSIQUE	137
7.1 Calcul quantique	137

7.2	Calcul classique	141
7.3	Validité de l'approximation classique	142
7.4	Distribution de Maxwell	144
7.5	Éléments de théorie cinétique	149
7.6	Théorème d'équipartition de l'énergie	152
	EXERCICES	153
	CHAPITRE 8 • L'ENSEMBLE GRAND CANONIQUE	159
8.1	L'ensemble grand canonique	160
8.2	Relation avec le principe d'information minimum	162
8.3	La fonction de partition grand canonique	164
8.4	La distribution de Fermi-Dirac	166
8.5	La distribution de Bose-Einstein	167
	EXERCICE	168
	CHAPITRE 9 • GAZ DE FERMI ET GAZ DE BOSE	169
9.1	Gaz parfait de Fermi	169
9.1.1	Première approche	169
9.1.2	Gaz de Fermi complètement dégénéré	173
9.1.3	Utilisation de la fonction de partition grand canonique	176
9.1.4	Gaz de Fermi à basse température	182
9.2	Gaz parfait de Bose	184
9.2.1	Première approche	184
9.2.2	Utilisation de la fonction de partition grand canonique	185
9.2.3	Condensation de Bose-Einstein	187
9.2.4	Le rayonnement du corps noir	189
	EXERCICES	193
	CHAPITRE 10 • TRANSITIONS DE PHASE (I)	197
10.1	La transition liquide-gaz	197
10.2	La transition ferromagnétique	199
10.3	Ordre de la transition de phase	201
10.4	Paramètre d'ordre	203
10.5	Le modèle de Ising	206

10.6	Brisure spontanée de symétrie	208
10.7	Longueur de corrélation	209
10.8	Notion de groupe de renormalisation	211
10.9	Exposants critiques	212
10.10	Universalité	214
CHAPITRE 11	● TRANSITIONS DE PHASE (II)	215
11.1	L'approche de champ moyen	215
11.1.1	L'équation de van der Waals	216
11.1.2	Construction de Maxwell et point critique	219
11.1.3	La théorie de Landau	222
11.2	Le groupe de renormalisation	225
11.2.1	Points fixes et surface critique	225
11.2.2	Universalité et exposants critiques	228
11.2.3	Lois d'échelle et exposants critiques	230
11.2.4	Validité de l'approche de champ moyen	231
11.3	La percolation	232
EXERCICES		235
CHAPITRE 12	● L'ÉQUATION DE BOLTZMANN	239
12.1	Du microscopique au macroscopique	240
12.2	Collisions et section efficace	242
12.2.1	Libre parcours moyen	242
12.2.2	Section efficace	244
12.2.3	Paramètre d'impact	246
12.3	La distribution de Dirac	247
12.4	L'approximation de champ moyen	250
12.5	La fonction de distribution à un corps	251
12.6	L'équation de Boltzmann sans collision	253
12.7	Le problème à 2 corps	255
12.8	Collisions de deux particules	257
12.9	Terme de collisions	259
12.9.1	Terme de perte $I^{(-)}$	260
12.9.2	Terme de gain $I^{(+)}$	261

12.9.3 Terme de collisions total	261
12.10 Le théorème H	264
12.11 Distribution d'équilibre	267
12.12 L'équation de Liouville	268
12.13 Du microscopique au mésoscopique	270
EXERCICES	272
CHAPITRE 13 • PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT	275
13.1 Équation d'Enskog	276
13.2 Lois locales de conservation	280
13.3 Linéarisation de l'équation de Boltzmann	282
13.4 Processus stochastiques	284
13.4.1 Variables stochastiques	284
13.4.2 Processus markoviens	285
13.4.3 Équation de Chapman-Kolmogorov	286
13.5 Équation de Langevin	287
13.6 Équations maîtresses	292
13.6.1 Équation maîtresse pour un système isolé	292
13.6.2 Application aux ensembles microcanoniques et canoniques	293
13.6.3 Évolution vers l'équilibre d'un système isolé	294
13.6.4 Équation maîtresse pour une variable continue	295
13.7 Équation de Fokker-Planck	296
13.8 L'équation de Kramers-Chandrasekhar	300
EXERCICES	303
CORRIGÉS DES EXERCICES	305
ANNEXE	339
A.1 Dérivées partielles	339
A.2 Les multiplicateurs de Lagrange	342
A.3 Formules et intégrales utiles	343
A.3.1 L'approximation de Stirling	343
A.3.2 Fonction Gamma	343
A.3.3 Intégrales de la forme $\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x^2} dx$	344

A.4	Intégrales de Fermi	345
A.5	Intégrales de Bose	345
A.6	Particule libre dans une boîte cubique	346
CONSTANTES		348
BIBLIOGRAPHIE		349
INDEX		350

Avant-propos

Les objets qui nous entourent sont constitués d'un très grand nombre de particules microscopiques qui peuvent être elles-mêmes composites (molécules, atomes, électrons, quarks, ...). Ces particules obéissent aux lois de la mécanique quantique ou classique. Une description des propriétés des systèmes macroscopiques à partir des équations d'évolution de leurs constituants est trop complexe pour pouvoir être menée à bien pour un si grand nombre de particules et dépasse de loin la capacité de calcul des ordinateurs les plus puissants. De plus, il serait bien difficile de donner les conditions initiales nécessaires à la résolution d'un tel problème. Malgré l'apparente complexité, les corps macroscopiques obéissent à des lois simples qui n'ont, à première vue, rien à voir avec celles qui régissent l'évolution des particules au niveau microscopique. Ces lois, dont la plupart ont été découvertes empiriquement, relient entre-eux des paramètres que l'on appelle macroscopiques car ils sont mesurés à notre échelle. Cette réduction d'information, lorsque l'on passe du niveau microscopique au niveau macroscopique, provient de ce que le nombre de variables que nous sommes capables d'appréhender est bien inférieur à celui qui est nécessaire pour décrire l'évolution complète de l'ensemble des particules qui constituent l'objet macroscopique. Comme nous le verrons tout au long de cet ouvrage, l'existence de lois simples est très intimement liée au nombre extrêmement grand des constituants des objets macroscopiques : la simplicité naît de la complexité.

La physique statistique, appelée aussi mécanique statistique, fait le lien entre le monde microscopique et le monde macroscopique. Elle permet de justifier la thermodynamique mais elle est beaucoup plus puissante dans ses prédictions. Elle intervient dès que l'on doit traiter des systèmes constitués d'un grand nombre de particules. Tout physicien ou chimiste a un jour besoin, au cours de ses études ou de sa vie professionnelle, de notions de physique statistique. Ce n'est pas pour autant qu'il doit être un grand spécialiste du sujet. C'est cette constatation qui, pour l'avoir nous-mêmes vécue, nous a amenés à écrire cet ouvrage d'introduction. Notre but n'est pas de faire le point sur un sujet qui est d'autant plus vaste et profond qu'il a concentré l'attention d'un grand nombre

d'esprits très brillants. Notre ambition, beaucoup plus modeste, est de faire découvrir un sujet passionnant pour donner au lecteur un bagage suffisant pour continuer le voyage en compagnie des nombreux et excellents ouvrages qui existent sur le sujet à un niveau plus élevé. En effet, que l'on aille loin ou pas, il faut, dans les deux cas, démarrer ; c'est l'objectif de ce cours.

La lecture de cet ouvrage ne nécessite que des notions de mathématiques qui correspondent à celles que l'on peut acquérir dans le premier cycle de l'Université ou dans les classes de mathématiques supérieures. Ce choix nous a amenés à présenter ce sujet en insistant plus sur le contexte physique que sur l'aspect formel de ce domaine. Nous avons souvent admis de manière sous-jacente que l'on peut retrouver la thermodynamique à partir de la physique statistique et nous avons parfois utilisé ce résultat lorsque cela permettait de simplifier notablement les démonstrations. Nous pensons que cette démarche pragmatique est plus utile dans un cours d'introduction que celle qui consiste à construire tout l'édifice de manière rigoureuse.

Le premier chapitre rappelle brièvement quelques notions de thermodynamique. Cette science, très subtile, s'est développée dans le but de comprendre et maîtriser les problèmes liés aux machines thermiques qui jouaient un rôle important dans le développement de l'économie au 19^{ème} siècle. Le chapitre 2 nous plonge dans le monde microscopique sur lequel repose la physique statistique. Toute théorie est basée sur des postulats : le chapitre 3 examine ceux de la physique statistique. Les systèmes les plus simples sont ceux qui sont en équilibre et l'équilibre thermodynamique fait l'objet du chapitre 4. Les chapitres 5, 6 et 8 introduisent les ensembles de la physique statistique qui sont utilisés pour comprendre les systèmes à l'équilibre constitués d'un grand nombre de particules placés dans des conditions externes différentes. Le chapitre 7 applique ces notions au gaz parfait classique et le chapitre 9 aux gaz quantiques. Deux domaines ont une grande importance dans l'étude moderne des phénomènes statistiques : les transitions de phase et les phénomènes de transport. Les phénomènes de transition de phase sont actuellement un domaine d'études important pour leur intérêt théorique et pour leurs applications pratiques. Les effets non linéaires dominent ces processus ce qui nécessite des traitements théoriques particuliers. Le chapitre 10 est une approche qualitative des phénomènes qui permet d'introduire de nouveaux concepts. Le chapitre 11 donne quelques notions sur l'approche de champ moyen et sur le groupe de renormalisation qui est une méthode théorique puissante pour traiter les phénomènes critiques. Ce chapitre se termine par une introduction sur les phénomènes de percolation. Les chapitres 12 et 13 sont consacrés à l'étude de quelques approches statistiques des phénomènes hors d'équilibre. Ces derniers jouent un grand rôle dans les processus physiques réels qui sont, pour la plupart, des phénomènes hors d'équilibre. Alors qu'il existe une approche unitaire de la physique statistique à l'équilibre, il n'existe rien de tel pour la physique statistique hors d'équilibre. De nombreuses théories et modèles ont été proposés dans ce domaine par les physiciens et chimistes, mais il est difficile de synthétiser l'ensemble de ces travaux dans une seule et même théorie. Ceci provient de ce que la réalité physique à traiter est autrement plus complexe pour les phénomènes hors d'équilibre que pour les phénomènes à l'équilibre.

La connaissance que nous avons pu acquérir en physique statistique doit beaucoup à l'environnement scientifique exceptionnel qui existe au Commissariat à l'Energie Atomique ainsi qu'à l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, organismes dans lesquels nous avons exercé notre activité de recherche. Nous avons aussi bénéficié de contacts avec beaucoup de physiciens étrangers. Nous profitons de cette occasion pour remercier tous nos collègues et amis, de France et d'ailleurs, qui nous ont beaucoup appris en physique et notamment en physique statistique.

Juin 2008

• Notations

Les vecteurs sont notés à l'aide de caractères gras :

exemple : $\mathbf{A}$ est un vecteur de composantes $(A_x, A_y \text{ et } A_z)$.

Les vecteurs se rapportant à des lettres grecques sont notés à l'aide d'une flèche :

exemple : $\vec{\sigma}$ désigne un vecteur de composantes $\sigma_x, \sigma_y \text{ et } \sigma_z$.

$\vec{\nabla}$ désigne un vecteur de composantes $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$.

Chapitre 1

Rappels de thermodynamique

Notre sens commun nous a donné l'habitude de parler de deux formes d'énergie macroscopique : le *travail* mécanique et la *chaleur*. Cette dernière est liée à la notion de température qui est un paramètre macroscopique que nous connaissons tous. À notre échelle, le travail et la chaleur sont deux manifestations différentes de l'énergie. Ainsi, lorsque nous soulevons une valise, nous fournissons un certain travail, alors que si nous chauffons de l'eau dans une casserole, nous fournissons de la chaleur au fluide contenu dans le récipient. La thermodynamique est la branche de la physique dont le principal but est de décrire les transformations entre ces deux formes d'énergie. C'est une science qui s'applique aux corps *macroscopiques*. Ceux-ci sont à notre échelle et constitués d'un grand nombre de particules. La thermodynamique essaie de décrire les propriétés de ces corps, liées aux transferts d'énergie thermique ou mécanique, sans faire appel à leur structure microscopique. Cette description utilise des *variables macroscopiques*, dites aussi thermodynamiques, comme la température T , la pression P , le volume V , *etc.* La plupart de ces variables ont été introduites grâce à l'observation de phénomènes physiques et nous en avons tous une idée qualitative sinon quantitative.

1.1 DÉFINITIONS

On appelle *système* une partie de l'univers entourée par une surface fermée. Celle-ci, qui peut être éventuellement fictive, n'est pas nécessairement fixe.

Exemple. Un gaz enfermé dans un ballon constitue un système. La paroi du ballon représente la surface fermée. Selon la pression du gaz et la pression extérieure, la surface de l'enveloppe varie. On peut également déformer cette surface en appuyant en un point particulier du ballon.

Un système est *isolé* (ou *fermé*) s'il n'a pas d'interaction avec le reste de l'univers. Il est *ouvert* dans le cas contraire. Un système véritablement fermé n'existe pas dans la nature car tout corps interagit, même très faiblement, avec le milieu extérieur. Il en existe néanmoins d'excellentes approximations lorsque l'interaction du corps avec le reste de l'univers est suffisamment faible pour pouvoir être négligée.

Exemple. Un liquide contenu dans une bouteille thermos est une bonne approximation de système fermé : il n'échange ni travail, ni chaleur, ni matière avec le milieu extérieur pour autant qu'on ne le considère que pendant un laps de temps inférieur à quelques heures. En effet, un tel système n'est pas parfaitement isolé et échange une très faible quantité de chaleur avec le milieu extérieur. Par conséquent, au bout d'un jour ou deux, le liquide se sera refroidi, ou réchauffé, selon la température extérieure.

En physique, on essaie toujours de représenter des situations réelles par des modèles que l'on peut plus facilement traiter mathématiquement et qui permettent de décrire les phénomènes observés avec une bonne précision. Dans l'exemple précédent, l'approximation de système isolé est excellente si l'on considère le liquide pendant quelques minutes. Elle est très mauvaise si on l'observe pendant plusieurs jours et il faut alors traiter le liquide comme un système ouvert. En thermodynamique, on considère souvent un système fermé constitué de deux sous-systèmes en interaction, séparés par une paroi. Celle-ci est dite *adiabatique* si elle ne conduit pas la chaleur. Dans la pratique, on sait réaliser des parois qui conduisent mal la chaleur et qui sont une bonne approximation de paroi adiabatique : c'est le cas par exemple du vase Dewar constituant une bouteille thermos. La laine de verre ou le feutre sont également de bons isolants thermiques utilisés à cette fin. Ces matériaux peuvent constituer d'excellentes parois adiabatiques si l'on observe le système pendant un temps qui n'est pas trop long comparé au temps nécessaire pour que les fuites thermiques deviennent importantes. Si la paroi séparant les deux sous-systèmes conduit bien la chaleur, elle est dite *diatherme*. Une séparation en cuivre est une bonne approximation de paroi diatherme. Ce matériau est d'ailleurs souvent employé pour réaliser les semelles des casseroles devant être utilisées sur des plaques électriques.

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont décrites à l'aide d'un petit nombre de variables *macroscopiques* ou *thermodynamiques*. Ces paramètres, qui peuvent être déterminés en effectuant des mesures à notre échelle, caractérisent l'état d'un système macroscopique. Ce sont par exemple la température absolue T , la pression P , le volume V , le nombre de particules N (ou le nombre de moles $n = N/\mathcal{N}$, où $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro, $\mathcal{N} = 6,02 \cdot 10^{23}$). Pour décrire *complètement* l'état thermodynamique d'un système, il faut connaître la valeur d'un certain nombre de variables macroscopiques. Nous appellerons *état macroscopique* ou *macroétat* la configuration qui est associée à la valeur de ces paramètres. Un macroétat est donc complètement déterminé du point de vue thermodynamique.

Exemple. Un gaz est dit parfait si l'interaction mutuelle entre les molécules qui le constituent est négligeable. L'hélium à basse pression en est une bonne approximation. Nous pouvons décrire complètement les propriétés thermodynamiques d'un gaz parfait avec quatre variables macroscopiques : T , P , V , et n . Il suffit toutefois d'en connaître trois pour pouvoir déterminer la quatrième

puisque elles sont reliées par l'équation d'état des gaz parfaits :

$$PV = nRT \quad (1)$$

où R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J/K/mole}$). Une équation d'état exprime la propriété selon laquelle toutes les variables macroscopiques caractérisant un système ne sont pas indépendantes.

L'équation (1) peut être utilisée pour définir un thermomètre. Ce dernier est un petit système permettant de mesurer la température d'un corps. Pour effectuer une mesure correcte de T , il faut que la capacité calorifique du thermomètre soit très petite comparée à celle du système sur lequel on effectue la mesure, sinon la température du corps serait modifiée après l'opération. L'unité de température est le Kelvin (K) mais, dans la vie courante, on utilise le degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$). La température Celsius, t_c , est reliée à la température absolue, T , par la relation :

$$t_c = T - 273,15 \quad (2)$$

Un système est en *équilibre* si ses variables macroscopiques ne varient pas au cours du temps. Dans le cas contraire, il est *hors d'équilibre*. Un système, initialement hors d'équilibre, évolue de manière à atteindre l'équilibre. Celui-ci sera atteint au bout d'un temps appelé *temps de relaxation*. La thermodynamique ne s'intéresse qu'aux systèmes en équilibre contrairement à ce que laisserait supposer le terme « dynamique » contenu dans le mot *thermodynamique*. Dans la pratique, on ne peut pas observer un système pendant un temps infini. Mais on se trouve souvent dans une situation où l'on étudie un système pendant un temps très inférieur à son temps de relaxation. Dans ce cas, on peut le considérer comme étant en équilibre. Cet équilibre est associé à une configuration correspondant à une contrainte sur les variables macroscopiques qui n'ont pas encore atteint leur état d'équilibre. En effet, on peut associer un temps de relaxation à chaque variable macroscopique. On peut aussi définir des systèmes ayant des contraintes sur certaines de ces variables et pour lesquels il existe un état d'équilibre.

Exemple. Considérons de l'air enfermé dans une enceinte diatherme ayant la forme d'un cylindre dont l'une des bases est un piston mobile. Le milieu extérieur est supposé être à la température T_0 et à la pression P_0 . L'état d'équilibre du système correspond à la configuration où la pression et la température du gaz sont égales à P_0 et T_0 , respectivement ; le volume sera alors égal à V_0 . Préparons initialement le système de manière à ce que le volume soit $V_0/2$ et bloquons le piston dans cette position. Le système va très vite atteindre un état d'équilibre où la pression et la température seront respectivement $2P_0$ et T_0 . En procédant ainsi, nous imposons une contrainte sur un des paramètres macroscopiques, en l'occurrence le volume. Pour chaque valeur de la contrainte il existe un état d'équilibre thermodynamique différent. Si nous libérons le piston, *i.e.* si nous enlevons la contrainte sur le volume, le système n'est plus dans un état d'équilibre. Il va évoluer de manière à atteindre l'état d'équilibre sans contrainte que nous avons invoqué plus haut. Au cours de cette évolution, le système échange du travail et de la chaleur avec le milieu extérieur. Supposons à présent que le piston ne puisse se déplacer qu'à très faible vitesse et que le temps nécessaire pour passer de la configuration correspondant à $V_0/2$ à celle correspondant à V_0 (état d'équilibre final) soit très long comparé au temps nécessaire pour effectuer des échanges thermiques avec l'extérieur. Dans ce cas, on peut dire qu'à chaque instant le système sera en équilibre thermodynamique dans une configuration correspondant à une contrainte sur le volume V , qui évoluera entre $\frac{V_0}{2}$ et V_0 . Si, au cours de cette évolution, on observe le système pendant

un temps suffisamment court pour que le piston se déplace à peine, mais suffisamment long pour qu'il y ait équilibre thermique à chaque instant, tout se passe comme si nous avions affaire à un état d'équilibre du système avec contrainte sur le volume.

Nous avons déjà rappelé l'existence de deux formes de transfert d'énergie : le travail et la chaleur. Sans trop anticiper sur le reste du cours, nous ferons les remarques suivantes :

- Le travail mécanique est un transfert d'énergie à l'échelle *macroscopique*. Si l'interaction de deux systèmes se traduit par un changement des paramètres macroscopiques autres que la température, on dit qu'il y a échange d'une quantité de travail W . Ainsi, le travail est d'origine mécanique si le paramètre macroscopique qui varie est le volume. Pour qu'il n'y ait qu'un échange de travail entre deux systèmes, il faut qu'ils soient séparés par une paroi adiabatique qui prévient tout échange de chaleur.
- Un échange de chaleur est un transfert d'énergie à l'échelle *microscopique*. Si l'interaction entre deux systèmes se traduit par un changement de température à l'exclusion de tout changement des autres variables macroscopiques, on dit qu'il y a échange d'une quantité de chaleur Q . Cet échange cesse lorsque l'on a atteint l'équilibre thermique et les températures sont alors égales. L'unité de travail ou de chaleur est le Joule (J). Pour les échanges de chaleur, on emploie parfois la *calorie*. C'est la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un gramme d'eau sous une atmosphère de $14,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $15,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 calorie = 4,18 J). Pour maintenir constante la température d'un système, on a souvent recours à un *thermostat*. C'est un réservoir de chaleur suffisamment grand pour que tout échange de chaleur avec le système considéré ne change pratiquement pas sa température.

Un système est *homogène* si, en l'absence de champ extérieur, la concentration de ses constituants est la même en tout point. Dans le cas contraire il est dit *hétérogène* (c'est par exemple le cas d'un mélange de pierres et d'eau). On peut toujours séparer un système hétérogène en plusieurs systèmes homogènes dont on peut étudier les propriétés et les interactions.

Si un système homogène est placé dans un champ extérieur, comme le champ de pesanteur par exemple, la concentration de ses constituants peut varier d'un point à un autre mais reste une fonction continue de la position. Ainsi, nous savons que la densité de l'air diminue lorsque l'altitude augmente.

Pour caractériser un système homogène composé de r constituants, contenus dans un volume V , il faut connaître le nombre de moles respectives de chacun d'eux : $n_1, n_2, n_3, \dots, n_r$. Considérons deux systèmes identiques et supposons qu'on les réunisse pour qu'ils n'en forment qu'un. Le volume de ce nouveau système sera $2V$ et les nombres de moles deviendront $2n_1, 2n_2, \dots, 2n_r$. Toute quantité thermodynamique dont la valeur reste inchangée après cette opération est qualifiée de *grandeur intensive*. Si sa valeur est multipliée par deux, c'est une grandeur *extensive*. Pour un système à un constituant, une variable intensive ne dépend pas de la masse de celui-ci, alors qu'elle lui est proportionnelle si cette variable est extensive. La pression et la température sont deux variables intensives alors que le volume et l'énergie sont des quantités extensives.