

Thermodynamique statistique

Chapitre 12

I - Atmosphère isotherme

1 Atmosphère adiabatique

On considère l'atmosphère assimilée à un gaz parfait de masse molaire $M = 29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, en équilibre dans le champ de pesanteur \vec{g} supposé uniforme. On suppose que la pression P ne dépend que de l'altitude z et on note P_0 la pression en $z = 0$.

En réalité, l'atmosphère n'est pas isotherme, mais plutôt bien mélangée : la convection atmosphérique crée des courants ascendants et descendants. Au cours de ces mouvements, l'air se dilate ou se comprime ce qui modifie sa température. Nous cherchons à prendre en compte cet effet dans cet exercice.

1. Quelle relation relie la pression et le volume d'un gaz parfait diatomique lors d'une évolution adiabatique réversible ? On la supposera vérifiée dans la suite.
2. Établir l'équation différentielle vérifiée par la pression et la température, qu'on ne cherchera pas à résoudre pour le moment.

3. (a) Montrer que :

$$\gamma \frac{d \ln T}{dz} + (1 - \gamma) \frac{d \ln P}{dz} = 0 \quad (1)$$

- (b) En déduire que la température vérifie une loi de la forme $T(z) = T_0 - \Gamma z$ et déterminer l'expression du gradient thermique Γ en fonction de γ, M, g, T_0 et la constante des gaz parfaits R . Faire l'application numérique.
 - (c) Lorsqu'il fait 30°C à Pointe-à-Pitre, quelle est la température à Deshauteurs dans les Grands-Fonds (130 m) ? et au sommet de la Soufrière (1450 m) ? Ces valeurs vous semblent-elles raisonnables ?
 - (d) A l'intérieur d'un nuage, on mesure plutôt $\Gamma \approx 5 \text{ K}\cdot\text{km}^{-1}$. Proposer une explication. Sachant que la base des nuages se trouve typiquement à environ 600 m, proposer une meilleure estimation de la température au sommet de la Soufrière.
4. (a) On se place à nouveau dans le cas d'une atmosphère sèche (pas de nuages). Déterminer la loi d'évolution de la pression en fonction de la température, puis en fonction de l'altitude.
 - (b) Comparer cette loi avec la loi obtenue dans le cadre de l'atmosphère isotherme. La loi de Boltzmann est-elle toujours vérifiée ? Pourquoi ?

2 Expérience de Perrin

A la fin du XIX^e siècle et au début du XX^e l'existence des atomes n'était pas universellement admise. Pour étayer l'hypothèse atomique Jean Perrin s'attache à mesurer le nombre d'Avogadro par différentes méthodes. La convergence des résultats est une preuve indirecte mais incontournable de l'existence des atomes.

Pour une de ces mesures, Jean Perrin a eu l'idée de réaliser une "atmosphère" isotherme à l'aide d'une suspension de sphérules (toutes petites sphères) de caoutchouc végétal dans de l'eau. La masse des grains utilisés entraîne que la hauteur caractéristique est de l'ordre du centième de millimètre. Une goutte de la suspension est donc placée dans une cuve plate profonde d'un dixième de millimètre et observée au microscope. Jean Perrin fait ensuite des mesures des concentrations de grains à différents niveaux pour vérifier que la loi statistique de l'atmosphère isotherme s'applique.

Données :

- Rayon d'une sphérule $r = 0.212 \mu\text{m}$
 - Masse volumique du caoutchouc $\mu = 1.194 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 - Masse volumique de l'eau $\mu_e = 1.003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 - Constante des gaz parfaits $R = 8.314 \text{ K}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
 - Température de la pièce $T = 20^\circ\text{C}$
1. En tenant compte du poids d'une sphérule et de la poussée d'Archimède qu'elle subit de la part de l'eau, exprimer son énergie potentielle en fonction de l'altitude z de la sphérule dans la suspension au-dessus du fond de la cuve.
 2. En déduire que le nombre de particules par unité de volume $n(z)$ est proportionnel à $e^{-z/H}$ où H est une échelle caractéristique que l'on définira.
 3. A un niveau choisi comme origine $z_0 = 0$, Jean Perrin a compté 100 sphérules ; à l'altitude $Z_1 = 90 \mu\text{m}$, il en a compté 17. Déduire de ces mesures une valeur approchée du nombre d'Avogadro.

II - Loi de Boltzmann

3 Système à trois niveaux

On considère un système en équilibre avec un thermostat à la température T . Les $N \gg 1$ atomes qui le constituent peuvent occuper trois niveau d'énergie, $E_- = -\epsilon$, $E_0 = 0$ et $E_+ = +\epsilon$.

1. Calculer les nombres moyens d'atomes dans les trois états. Etudier les cas limites.

- Exprimer l'énergie moyenne \bar{e} d'un atome. Tracer son évolution en fonction de la température, commenter.
- Déterminer la capacité thermique $C_v(T)$ et décrire son évolution en fonction de la température.

4 Cristal de dihydrogène

Une molécule de dihydrogène, au repos, peut se trouver dans l'un des quatre états électroniques suivants :

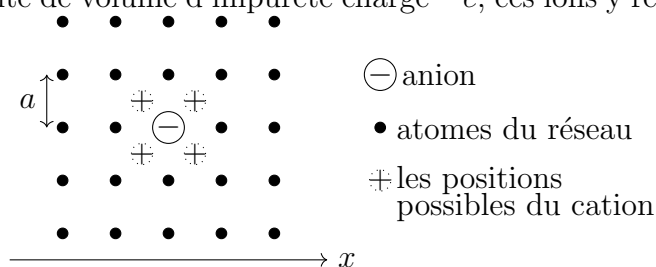
- Un état (1) d'énergie $\epsilon_1 = 0$
- Trois états notés (2), (3) et (4) de même énergie $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = \Delta$.

Un cristal est constitué de N molécules de dihydrogène. Placées aux noeuds du réseau cristallin, on néglige leur énergie cinétique et leur énergie d'interaction. Le cristal est immergé dans un bain thermique à température T fixée.

- Prévoir sans calcul la valeur moyenne de l'énergie $\langle E \rangle$ à très basse et à très haute température.
- Calculer $\langle E \rangle(T)$ et vérifier ces prédictions.

5 Impuretés dans un cristal

Le schéma ci-dessous représente un modèle simple à deux dimensions de l'effet d'une impureté dans le réseau cristallin d'un solide. Un solide de température T contient N ions par unité de volume d'impureté chargé $-e$, ces ions y remplacent certains des atomes ordinaires.



Le solide est électriquement neutre car chaque anion possède dans son voisinage un cation de charge $+e$. L'ion positif est petit et se déplace librement entre les sites du réseau de pas a . En l'absence de champ électrique extérieur, cet ion positif se trouvera avec une probabilité égale dans l'un des quatre sites équidistants entourant l'anion immobile.

Si on applique un champ électrique $\vec{E} = E_0 \vec{u}_x$, alors il apparaît une polarisation électrique, *i.e.* le moment dipolaire électrique moyen par unité de volume est non nul. Le but de cet exercice est de calculer ce dernier.

1. Rappeler la loi de Boltzmann.
2. Rappeler l'expression de l'énergie d'un dipôle \vec{p} placé dans un champ électrique \vec{E} .
3. Définir les probabilités P_i que le cation occupe le site i pour les quatre sites possibles.
4. Exprimer alors le moment dipolaire moyen $\langle \vec{p} \rangle$ par impureté. En déduire la polarisation moyenne. Analyser cette expression à basse et à haute température.

6 Démonstration de la loi de Boltzmann sur un système simple

On étudie un système macroscopique Σ en évolution monotherme et sans travail reçu. On note T_0 la température extérieure, et U et S l'énergie interne et l'entropie de Σ .

1. Montrer que la fonction $F = U - TS$, appelée *énergie libre*, ne peut que décroître au cours de l'évolution.

Si F atteint un minimum, aucune évolution n'est donc possible : l'équilibre est atteint.

Dans toute la suite, on supposera que Σ est un ensemble de N systèmes microscopiques à deux niveaux d'énergie $+\epsilon$ et $-\epsilon$. Soit n_+ le nombre de systèmes microscopiques dans l'état d'énergie $+\epsilon$, et $n_- = N - n_+$.

2. Quelle est la valeur de l'énergie interne U de Σ ? Exprimer le résultat en fonction de N, ϵ et n_+ .
3. La définition statistique de l'entropie est $S = k_B \ln \Omega$ où Ω est le nombre d'états microscopiques permettant de réaliser l'énergie U .
 - (a) Exprimer S en fonction de k_B, N et n_+ .
 - (b) En donner une expression approchée en utilisant la formule de Stirling :

$$n! \sim \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n} \quad (2)$$

4. Déduire des questions précédentes la valeur de n_+/n_- à l'équilibre, et conclure.

7 Magnétisme dans les solides

Lorsque la matière est soumise à un champ magnétique \vec{B} , elle peut spontanément acquérir un moment magnétique macroscopique \vec{M} . Dans cet exercice, on cherche à expliquer ce phénomène, d'abord par un modèle classique (le modèle de Langevin) puis un modèle quantique (le modèle de Brillouin).

7.1 Modèle classique de Langevin

On considère un cristal constitué de N atomes, et on note $\vec{\mathcal{M}}$ son moment magnétique total.

On considère que chaque atome du cristal possède un moment magnétique dipolaire intrinsèque $\vec{\mu}$. Ce vecteur est de norme constante μ mais d'orientation aléatoire, toutes les directions dans l'espace étant *a priori* équiprobables. On impose un champ magnétique extérieur $\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$. On étudie un atome en supposant que le champ magnétique créé par les autres molécules est négligeable devant \vec{B}_0 . Les angles θ, φ des coordonnées sphériques d'axe principal (Oz) repèrent la direction de $\vec{\mu}$ ($\theta \in [0, \pi]$ est l'angle entre $\vec{\mu}$ et (Oz)).

1. On choisit un modèle classique de l'atome dans lequel un électron orbite autour d'un proton.
 - (a) Rappeler la 3e loi de Kepler.
 - (b) En faisant une analogie entre électrostatique et gravitation, proposer une version électrique de cette loi.
 - (c) En déduire la période T de révolution de l'électron autour du noyau.
 - (d) Expliquer pourquoi ce mouvement crée un moment magnétique $\vec{\mu}$, et évaluer un ordre de grandeur de μ .
2.
 - (a) Donner l'expression de l'énergie potentielle d'interaction magnétique entre l'atome et le champ magnétique extérieur.
 - (b) En déduire l'expression du poids de Boltzmann associé à cette énergie potentielle en fonction de μ, B_0, θ et de la température T .
3. Prévoir sans calcul quel serait le moment magnétique total $\vec{\mathcal{M}}$ à très haute température et à très basse température.
4. On souhaite maintenant calculer $\langle \vec{\mathcal{M}} \rangle$.
 - (a) Justifier que, a priori (sans prendre en compte les effets magnétiques), si on tire une orientation au hasard du moment magnétique, la probabilité d'avoir un angle entre θ et $\theta + d\theta$ est $d\mathbb{P} = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta$.
 - (b) Quelle est (à un facteur multiplicatif près) la probabilité que, dans un système à l'équilibre à la température T , l'angle ($\vec{e}_z, \vec{\mu}$) soit compris entre θ et $\theta + d\theta$?
 - (c) On introduit la fonction de Langevin :

$$\mathcal{L}(x) = \frac{1}{\tanh x} - \frac{1}{x} \quad (3)$$

Montrer que :

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \mu \mathcal{L} \left(\frac{\mu B_0}{k_B T} \right) \vec{e}_z \quad (4)$$

5. La loi de Curie, obtenue expérimentalement, stipule que $\langle \vec{M} \rangle \propto 1/T$. **ù
- (a) A l'aide du résultat de la question 1, doit-on considérer que $\frac{\mu B_0}{k_B T} \ll 1$ ou $\frac{\mu B_0}{k_B T} \gg 1$ dans les conditions usuelles de température ?
 - (b) A l'aide d'un développement limité à l'ordre 3, proposer une expression de $\langle \rightarrow M \rangle$ à haute température. La loi de Curie est-elle vérifiée ?

7.2 Modèle quantique de Brillouin

Le modèle de Langevin (1905) est antérieur à la naissance de la mécanique quantique. Il ne prend pas en compte la quantification du moment magnétique. En réalité, le moment magnétique de l'électron est quantifié, ce qui peut se démontrer à partir des principes de la mécanique quantique (mais est largement en dehors du programme). Dans le cas d'un atome de spin $\frac{1}{2}$, la projection du moment magnétique sur l'axe (Oz) ne peut prendre que deux valeurs fixes : $\mu_z = \pm \mu_1$ où μ_1 est une constante dépendant des propriétés de l'atome.

1. (a) Quelles sont les valeurs possibles de l'énergie d'interaction entre une molécule et le champ magnétique extérieur ?
- (b) En déduire les probabilités de chacun des deux états pour un atome donné.
- (c) En déduire $\langle \mu_z \rangle$
2. (a) En déduire l'expression de $\langle \rightarrow M \rangle$ en fonction de la température.
- (b) Retrouve-t-on la loi de Curie à haute température ?

III - Théorème d'équipartition

8 Expérience de Kappler

Cet exercice appelle à une démarche de résolution de problème, il faut modéliser la situation et expliquer les hypothèses formulées.

Kappler a mesuré les fluctuations angulaires d'un petit miroir suspendu verticalement à un fil de torsion de constante de rappel $C = 9.428 \times 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-2}$ et placé dans une enceinte maintenue à température constante $T = 14.0^\circ\text{C}$. Il a enregistré sur une longue durée la moyenne temporelle $\langle \theta^2 \rangle$ où θ est l'angle que fait le miroir avec sa position d'équilibre. Il a trouvé $\langle \theta^2 \rangle = 4.178 \times 10^{-6}$.

Déterminer la valeur de k_B obtenue par Kappler. Commenter l'écart à la valeur tabulée, et expliquer pourquoi il aurait été préférable de faire l'expérience sous vide.

IV - Capacités thermiques des gaz et des solides

9 Modèle quantique de la capacité thermique des solides

Dans le cours, nous avons vu un modèle classique de la capacité thermique des solides. Il prédit une capacité thermique constante. Mais expérimentalement on constate que la capacité thermique dépend de la température, ce qui est une manifestation macroscopique de phénomènes quantiques.

Afin de pouvoir calculer la capacité thermique d'un solide en prenant en compte la présence de phénomènes quantiques, on utilise le modèle d'Einstein (établi en 1907). Dans le cas unidimensionnel, les atomes sont alignés selon un axe (par exemple Ox) et effectuent de petits mouvements de vibration autour de leurs positions d'équilibre respectives. Chaque atome se comporte comme un oscillateur harmonique de pulsation propre ω . En théorie quantique, l'énergie d'un oscillateur harmonique est quantifiée et les différents niveaux d'énergie ont pour expression :

$$\epsilon_k = \hbar\omega \left(k + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec } k \in \mathbb{N} \quad (5)$$

Le solide considéré ici est en équilibre thermique avec un thermostat à la température T .

On donne la relation suivante :

$$\forall \alpha \in \mathbb{R}_+^*, \quad \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\alpha n} = \frac{1}{4 \sinh^2 \left(\frac{\alpha}{2} \right)} \quad (6)$$

1. Exprimer la probabilité p_k pour qu'un atome soit dans l'état d'énergie ϵ_k .
2. Montrer que l'énergie moyenne d'un atome est :

$$\bar{e} = \frac{\hbar\omega}{2} \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \quad (7)$$

3. En déduire la capacité thermique molaire du solide $C_{v,m}$ et la tracer en fonction de T . Commenter sa valeur à haute et à basse température. Dans quelle limite retrouve-t-on la loi de Dulong et Petit ?

10 Capacités thermiques de gaz triatomiques

1. (a) Donner la formule de Lewis du dioxyde de carbone. Quelle est sa géométrie ?
 (b) En déduire une estimation de sa capacité thermique molaire à volume constant.
 (c) En déduire son coefficient de Laplace γ .
2. Faire de même pour la vapeur d'eau et commenter les différences.

11 Fuite d'un gaz (difficile)

Un récipient de volume V , contenant un gaz supposé parfait dont les N molécules ont toutes la même masse m , est placé dans le vide. L'ensemble est maintenu à la température T constante. On désigne par n le nombre de molécules de gaz par unité de volume.

Les molécules du gaz obéissent à la statistique de Maxwell–Boltzmann : pour une population de N molécules du gaz, le nombre dN de molécules dont la vitesse est comprise entre v_i et $v_i + dv_i$ ($i \in \{x, y, z\}$) est tel que :

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv_x dv_y dv_z \quad (8)$$

On perce un petit trou circulaire d'axe (Oz) et de rayon r dans une paroi du récipient. L'extérieur du récipient est vide.

1. Déterminer le nombre δN de molécules qui traversent le trou pendant une durée infinitésimale dt .
2. Déterminer l'évolution temporelle du nombre de molécules dans le récipient si il en contient initialement N_0 .
3. Application : le hublot d'un avion se détache à haute altitude. Combien de temps (en ordre de grandeur) ont les passagers pour mettre leur masque à oxygène avant que la pression ne diminue de moitié ?