

12. Introduction à la physique statistique

On peut constater que les lois de la mécanique (classique ou quantique) sont toujours réversibles, autrement dit la transformation inverse de l'évolution d'un système mécanique est toujours possible. Ces lois, en principe, sont censées s'appliquer à toutes les particules élémentaires de la matière.

Comment, dès lors, peut-on expliquer les lois de la thermodynamique, et en particulier le second principe qui caractérise la possibilité de transformations irréversibles à l'échelle macroscopique ?

A l'aide de la physique statistique, nous allons tenter de mettre en évidence les propriétés macroscopiques de la matière à partir des lois fondamentales de la mécanique :

Définition — Physique statistique. La physique statistique a pour but de décrire les phénomènes physiques observés à l'échelle macroscopique en combinant une modélisation microscopique (classique ou quantique) avec des statistiques réalisées sur un grand nombre de particules.

La physique statistique a l'avantage de pouvoir être appliquée aussi bien à partir de la mécanique classique que de la mécanique quantique : on peut alors comparer directement les lois physiques macroscopiques issues des deux modélisations. C'est en particulier par la physique statistique que la loi de Wien (et la loi de Rayleigh-Jeans qui la précédait, avec la catastrophe ultraviolette) ont été obtenues.

12.1 Facteur de Boltzmann

12.1.1 Introduction : l'atmosphère isotherme

Nous allons commencer par un exemple simple : l'étude d'un gaz de température uniforme. En particulier, nous allons étudier l'atmosphère terrestre, dans laquelle la température varie entre environ 300 K à la surface et jusqu'à 220 K dans certaines couches. Les variations de température étant de l'ordre de 30 % de la température moyenne, on pourra, dans un premier modèle très grossier, les négliger : c'est le modèle de l'atmosphère isotherme.

Analyse qualitative

On considère ainsi une colonne d'air, située entre la surface de la Terre prise comme origine $z = 0$ et l'espace $z \rightarrow +\infty$. Qualitativement, on peut remarquer que :

- La gravité va avoir tendance à rassembler les molécules de gaz proche de la surface ;
- Mais alors, la pression en surface sera très importante et va venir s'opposer à l'ajout de nouvelles molécules.

On s'attend ainsi à avoir un équilibre qui se met en place, entre le gradient vertical de la pression d'une part, et la force de gravité d'autre part.

Équilibre thermodynamique local

Pour rendre compte quantitativement de ce phénomène, il va falloir prendre en compte le fait que les particules ne sont pas réparties uniformément : on s'attend à avoir une atmosphère plus dense proche de la surface. Il faut donc définir une densité locale, ce qui fait appel (comme en électrostatique et en magnétostatique) à l'utilisation d'un volume élémentaire mésoscopique.

Cependant, la situation ici est légèrement plus complexe. En électrostatique par exemple, on souhaitait simplement définir la densité volumique de charges, et pour cela il suffisait que le volume soit grand devant la taille moyenne des particules. Ici, c'est différent : dans le volume mésoscopique, nous allons avoir besoin de définir la température T et la pression p . Or, ces grandeurs ne sont définies que pour un système à l'équilibre thermodynamique. Ceci nous amène à définir l'équilibre thermodynamique local :

Définition — Équilibre thermodynamique local. On peut considérer qu'un système est à l'équilibre thermodynamique local si on peut découper ce système macroscopique en éléments mésoscopiques qui sont chacun à l'équilibre thermodynamique. On peut alors définir une température et une pression pour chacun de ces éléments, ce qui permet de décrire l'objet macroscopique par les champs $T(M, t)$ et $p(M, t)$.

Il faut donc que l'on choisisse un élément mésoscopique de volume suffisamment grand pour que la température puisse y être définie. Pour que l'agitation thermique s'homogénéise, les particules de gaz doivent avoir la place d'avoir des chocs entre elles, ainsi :

Définition — Volume mésoscopique en thermodynamique. En thermodynamique, un volume mésoscopique $d\tau$ est un volume contenant un grand nombre de particules donc grand devant la distance entre les particules), mais également grand devant le libre parcours moyen λ_m des particules. Il est petit devant la taille caractéristique du système macroscopique.

où l'on a utilisé la notion de libre parcours moyen :

Définition — Libre parcours moyen. Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par une particule entre deux chocs.

Pour un gaz parfait, à pression atmosphérique et température ambiante, le libre parcours moyen est typiquement de 100 nm. Ainsi, une taille caractéristique de 10 à 100 μm est habituellement adaptée pour un volume mésoscopique.

Sous l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local, on peut définir une pression et une masse volumique locales dans l'atmosphère, qui vont dépendre de z : $p = p(z)$, $\mu = \mu(z)$.

Loi du nivellation barométrique

 **Capacité exigible 1** En écrivant l'équilibre d'une tranche mésoscopique d'air entre z et $z + dz$, déterminer une équation reliant le gradient vertical de pression et la masse volumique de l'air.

On obtient la loi de l'hydrostatique :

Propriété — Loi fondamentale de l'hydrostatique. Soit un fluide au repos soumis à la seule force de pesanteur. On note p la pression dans le fluide, μ sa masse volumique, et g l'accélération de la pesanteur. Alors :

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\mu g \quad (12.1)$$

Capacité exigible 2 En déduire que la pression décroît exponentiellement avec l'altitude, avec une hauteur caractéristique H que l'on exprimera en fonction de R, T, g et la masse molaire M de l'air.

Dans le cas de l'atmosphère terrestre, on peut montrer que $H \approx 8 \text{ km}$. Ce modèle très simplifié donne le bon ordre de grandeur pour la hauteur de l'atmosphère, typiquement la pression est réduite de moitié à environ 5 km d'altitude.

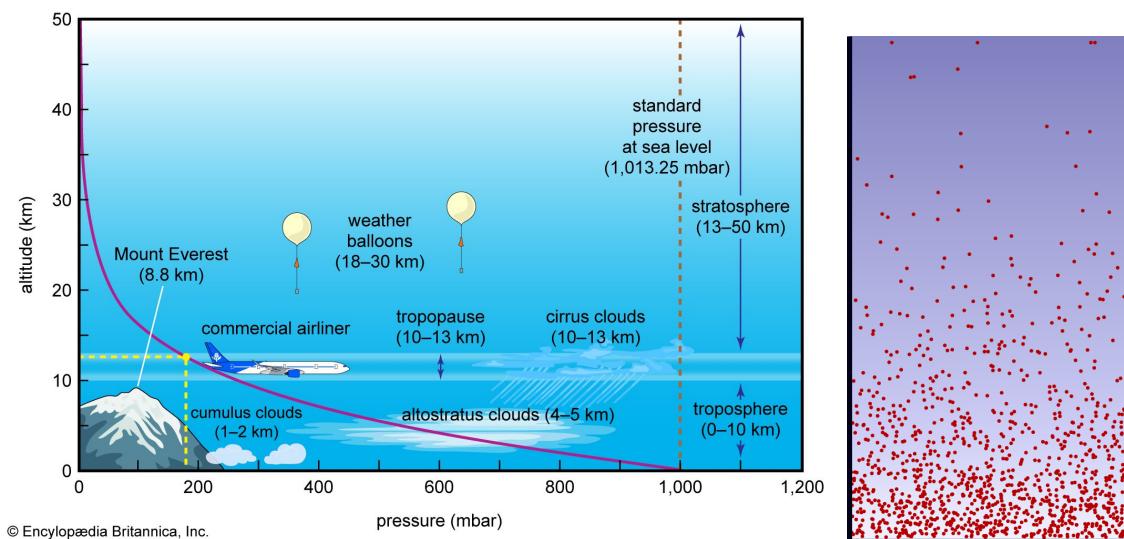


FIGURE 12.1 – Atmosphère isotherme : variations de la pression avec l'altitude (à gauche) et interprétation en termes de densité locale de particules (à droite). Sources : Encyclopedia Britannica et tikz.net.

Interprétation probabiliste

Nous allons maintenant avoir une approche de physique statistique : nous convertissons une loi macroscopique en une loi à l'échelle microscopique. Bien sûr, pour un état macroscopique donné, il est absolument impossible de savoir où se trouve chacune des molécules de gaz et quelle est sa vitesse. Mais nous pouvons interpréter la loi macroscopique en utilisant les probabilités.

Nous allons, en particulier, raisonner en termes énergétiques, afin de pouvoir généraliser notre résultat.

Capacité exigible 3 Déterminer l'énergie potentielle de pesanteur d'une particule située à l'altitude z . En déduire la fonction densité de probabilité $\mathbb{P}(E)$ qui caractérise la probabilité d'avoir une énergie E pour une molécule donnée.

Cette loi nous amène à définir la constante de Boltzmann :

Définition La constante de Boltzmann est le rapport de la constante des gaz parfaits R et du nombre d'avogadro \mathcal{N}_A :

$$k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (12.2)$$

On constate que la fonction densité de probabilité de l'énergie d'une particule décroît en fonction de l'énergie avec une échelle caractéristique $k_B T$. Cette loi s'interprète physiquement :

- Lorsque la température est proche de zéro, alors toutes les particules ont une énergie nulle ($E = 0$) : elles se trouvent dans l'état le plus stable.
- En revanche, lorsque la température augmente, on a une compétition entre l'agitation thermique - qui excite les particules - et leur tendance à toujours se rapprocher de l'état fondamental. Les particules vont acquérir une énergie non nulle de l'ordre de $k_B T$.

On peut calculer l'énergie potentielle moyenne d'une particule :

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} E \mathbb{P}(E) dE \quad (12.3)$$

$$= \int_0^{\infty} \frac{E}{k_B T} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (12.4)$$

$$= k_B T \int_0^{\infty} u e^{-u} du \quad (12.5)$$

$$= k_B T \times 1! \quad (12.6)$$

$$= k_B T \quad (12.7)$$

R Dans le calcul, on a utilisé la propriété suivante, que l'on admet pour l'instant et que vous démontrerez en cours de mathématiques plus tard dans l'année :

$$\forall n \in \mathbb{N}, \int_0^{\infty} u^n e^{-u} du = n! \quad (12.8)$$

(démonstration par récurrence avec une intégration par parties). Nous réutiliserons cette égalité à plusieurs reprises dans le cours et le TD de physique statistique.

On en déduit l'interprétation physique suivante de $k_B T$:

Propriété A la température T , $k_B T$ représente l'ordre de grandeur de l'énergie d'agitation thermique d'une particule.

12.1.2 Généralisation

La propriété que nous avons obtenue se généralise en pratique à toute particule sous certaines hypothèses :

Théorème — Loi de Boltzmann (admise). Soit un système à l'équilibre thermodynamique avec un thermostat de température T . La probabilité pour une particule microscopique indépendante d'être dans un état d'énergie E est proportionnelle au facteur de Boltzmann :

$$\mathbb{P}(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = e^{-\beta E} \quad (12.9)$$

où l'on a utilisé la notation courante $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

R Attention ! L'analogie avec l'atmosphère isotherme n'est pas parfaite, au sens où l'on ne parle pas ici d'une fonction densité de probabilité, mais de la probabilité de se trouver dans un état unique (quantique ou classique) d'énergie E . La loi de Boltzmann peut se démontrer, mais la démonstration implique de nombreuses notions de physique statistique qui ne sont pas au programme.

Le facteur de proportionnalité se calcule en général avec la condition de normalisation :

Propriété — Condition de normalisation. La somme des probabilités de se trouver dans chaque état est égale à 1 :

$$\sum_i \mathbb{P}(E_i) = 1 \quad (12.10)$$

Une conséquence importante de la loi de Boltzmann est que lorsque des états avec des énergies différentes sont accessibles, on va pouvoir quantifier les probabilités d'occupation en fonction de l'écart ΔE entre les niveaux d'énergie :

- Si $\Delta E \ll k_B T$ alors les états ont des probabilités similaires, autrement dit tous les états sont équiprobables et les particules vont occuper de la même manière tous les états accessibles ;
- Si $\Delta E \gg k_B T$ alors seuls les états d'énergie la plus basse seront occupés. L'agitation thermique n'est pas suffisante pour en extraire les particules.
- Si $\Delta E \sim k_B T$ alors les états les moins énergétiques seront les plus occupés, mais les états plus énergétiques seront également occupés.

 **Capacité exigible 4** Préciser dans lequel de chacun de ces cas on se trouve pour :

- Un gaz dans une bouteille ;
- De l'eau dans une bouteille ;
- L'air dans l'atmosphère ;
- L'électron de l'atome d'hydrogène.

12.2 Système à deux niveaux

La loi de Boltzmann est très puissante : elle va nous permettre de décrire le comportement statistique de systèmes classiques, mais surtout de systèmes quantiques pour lesquels on sait que l'énergie est quantifiée. Elle est particulièrement adaptée, par exemple, à la description d'un électron dans un atome. Dans la suite, nous allons considérer un exemple très simple : celui d'un système présentant uniquement deux niveaux d'énergie. Malgré sa simplicité, il a de très nombreuses applications en physique, et le modèle du système à deux niveaux est parfois suffisant pour décrire des phénomènes physiques observables avec une grande précision. Il permet par exemple de modéliser :

- Le moment magnétique des électrons, qui est quantifié par le nombre quantique magnétique valant $+1/2$ ou $-1/2$. Le modèle du système à deux niveaux permet alors de décrire le magnétisme dans les solides ;
- Les noyaux d'hydrogène qui ont les mêmes propriétés magnétiques, on peut alors étudier leur réponse à un champ magnétique imposé. C'est ce qui est utilisé lors d'un IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) ;
- On peut, de manière générale, assimiler un système à plusieurs niveaux à un système à deux niveaux dans le cas où seuls les deux premiers niveaux sont peuplés significativement, ce qui est fréquent lorsque la température est basse.

12.2.1 Probabilités de présence et populations

Puisque l'on peut choisir le niveau d'énergie, on supposera que l'énergie de chacun des deux niveaux est donnée par $\pm \varepsilon$: l'état fondamental a une énergie $E_1 = -\varepsilon$ et l'état excité une énergie

$E_2 = +\varepsilon$. L'écart entre les deux niveaux est alors $\Delta E = 2\varepsilon$.

Capacité exigible 5 En exploitant la loi de Boltzmann, déterminer la probabilité de présence d'un atome dans chacun des deux niveaux, notées p_1 et p_2 .

On considère désormais un système constitué de N particules à deux niveaux. La population moyenne dans chacun des deux états s'écrit alors :

$$\langle N_1 \rangle = N p_1 = \frac{N \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{2 \cosh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \quad (12.11)$$

$$\langle N_2 \rangle = N p_2 = \frac{N \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{2 \cosh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \quad (12.12)$$

On peut alors tracer p_1 et p_2 en fonction de la température :

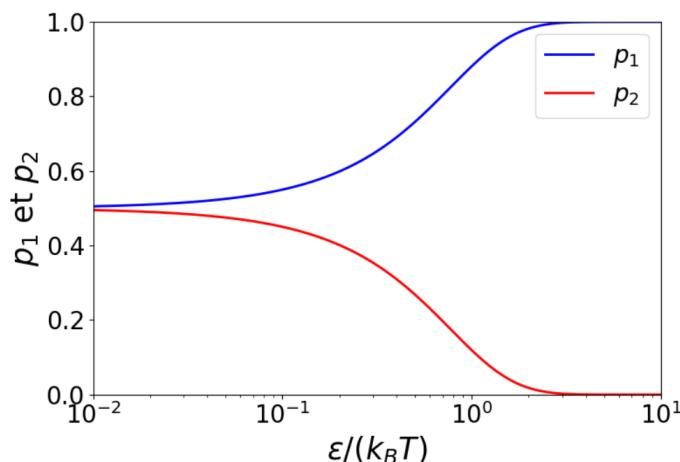


FIGURE 12.2 – Probabilités d'occupation dans le système à deux niveaux.

On constate, comme attendu, que lorsque $k_B T \ll \varepsilon$, seul le niveau fondamental est occupé (l'agitation thermique est insuffisante pour exciter les atomes) alors que lorsque $k_B T \gg \varepsilon$, les deux niveaux sont équiprobables.

R **Attention !** A haute température, les particules ne sont pas toutes dans l'état excité. Cette affirmation est une erreur classique. A haute température, on a équiprobabilité entre les niveaux car c'est la configuration qui maximise l'entropie du système, de la même manière qu'un gaz ne va pas rester d'un côté d'un récipient mais va occuper tout l'espace qui est disponible.

12.2.2 Energie moyenne et fluctuations

On définit, en physique statistique, les grandeurs moyennes à partir de la loi de probabilité qui leur correspond :

Définition Soit X une grandeur caractérisant un système thermodynamique. En physique statistique, on définit la valeur moyenne de X comme son espérance, en utilisant la loi de probabilité

calculée (en général) à l'aide de la loi de Boltzmann :

$$\langle X \rangle = \mathbb{E}(X) = \sum_{\text{Etats } n} X_i \mathbb{P}(X_i) \quad (12.13)$$

 **Capacité exigible 6** Déterminer l'énergie moyenne et son écart-type en fonction de la température T et du nombre de particules N dans le système. Interpréter les résultats à basse et à haute température.

On remarque quelques propriétés intéressantes, tout d'abord sur l'énergie moyenne du système :

- L'énergie moyenne est toujours négative. Ce n'est pas une propriété générale, ceci dépend de la convention adoptée pour l'origine des énergies. Mais ici, ceci indique que **le niveau fondamental est toujours plus peuplé que le niveau excité**;
- L'énergie est toujours une fonction croissante de la température.

Par ailleurs, l'écart type de cette énergie caractérise les fluctuations d'énergie du système :

Définition — Fluctuations. On appelle fluctuation d'une propriété X d'un système, les variations de cette grandeur en fonction du temps et/ou de l'espace dues à la nature probabiliste de la présence des particules du système dans les niveaux d'énergie.

L'amplitude caractéristique des fluctuations est mesurée par l'écart-type de la distribution de probabilité de X :

$$\Delta X = \sqrt{\langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2} \quad (12.14)$$

On constate alors que les fluctuations décroissent avec N :

Propriété Dans un système thermodynamique constitué de N particules indépendantes en contact avec un thermostat, les fluctuations sont inversement proportionnelles à \sqrt{N} .

12.2.3 Energie interne et capacité thermique

Dans le cas d'un système macroscopique ($N \gg 1$), les fluctuations d'énergie sont négligeables ; On peut alors considérer que l'énergie est toujours égale à $\langle E \rangle$ et est une quantité fixe, ce qui nous permet de définir l'énergie interne :

Définition — Energie interne. L'énergie interne est définie uniquement pour un système macroscopique ($N \gg 1$). Elle correspond à la moyenne de l'énergie totale de chacune des particules :

$$U = \langle E \rangle \quad (12.15)$$

E inclut l'énergie cinétique et l'énergie potentielle microscopique des particules.

On définit alors la capacité thermique du système :

Définition La capacité thermique à volume constant d'un système thermodynamique macroscopique est la dérivée de son énergie interne par rapport à la température, lorsque l'on fait varier la température d'un thermostat avec lequel le système est à l'équilibre, et lorsque le volume du système est maintenu constant :

$$C = \frac{dU}{dT} \quad (12.16)$$

R Attention, pour un gaz, cette capacité thermique diffère de la capacité thermique à pression constante.

Capacité exigible 7 Déterminer la capacité thermique du système à deux niveaux, et la relier aux fluctuations d'énergie.

R Déterminer la capacité thermique est une étape importante, car il s'agit d'une grandeur mesurable par l'expérience. L'énergie interne n'est pas directement mesurable puisqu'elle est définie à une constante près.

12.3 Capacités thermiques des gaz parfaits

Nous nous intéressons désormais à l'étude d'un gaz parfait, et nous souhaitons déterminer sa capacité thermique, en s'inspirant du modèle du système à deux niveaux.

Nous cherchons la capacité thermique du gaz à volume constant, ainsi on considère un gaz confiné dans un volume V fixe, qui est constitué de N particules indépendantes (modèle du gaz parfait). Cette configuration est très similaire au modèle du puits de potentiel infini, dans lequel des particules sont confinées selon la direction x . Nous allons donc nous reposer sur ce modèle pour démarrer.

12.3.1 Système de N particules dans un puits infini à une dimension

On considère donc un ensemble de N particules dans un puits de potentiel infini de largeur L : il peut correspondre, par exemple, à des particules de gaz enfermées dans une bouteille de volume fixé.

On peut remarquer que ce modèle simple permet de traiter également d'autres situations, en pratique toute situation dans laquelle une particule se trouve dans un puits de potentiel (si on accepte l'approximation grossière du puits infini carré), par exemple, l'étude d'électrons dans des atomes ou d'ions dans des solides cristallins. Bien sûr, comme le puits de potentiel n'est pas réellement carré, certains résultats que nous obtiendrons ne sont pas directement transposables à ces systèmes.

Probabilités et occupation des niveaux d'énergie

Nous avons vu dans le cours de mécanique quantique que les niveaux d'énergie de ce système sont donnés par la relation :

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad ; \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (12.17)$$

où m est la masse de la particule, L la largeur du puits, h la constante de Planck.

De la même manière que pour le système à deux niveaux, on peut calculer la probabilité de se trouver dans chacun des états en exploitant la loi de Boltzmann et en utilisant la condition de normalisation :

$$\forall n \in \mathbb{N}^*, \mathbb{P}(E_n) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (12.18)$$

où Z est la somme de tous les facteurs de Boltzmann, souvent appelée *fonction de partition* du système :

$$Z = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (12.19)$$

R Ce résultat se généralise à toute particule indépendante, la somme portant alors sur l'ensemble des états du spectre en énergie de la particule. Il est essentiel de savoir retrouver cette formule très rapidement à partir de la loi de Boltzmann et la condition de normalisation.

Capacité exigible 8 Interpréter le rapport des probabilités d'occupation de deux niveaux d'énergie en termes de population. Etudier les cas limites à haute et basse température. A température ambiante, dans quel cas se situe-t-on pour un atome ? Pour un gaz dans une bouteille ?

Dans le cas particulier du puits infini, cette somme n'est a priori pas calculable analytiquement.

Approximation continue

On peut considérer le cas d'un gaz dans une bouteille, alors, nous avons vu que l'écart entre deux niveaux d'énergie est très petit devant l'énergie d'agitation thermique :

$$E_{n+1} - E_n \ll k_B T \quad (12.20)$$

Ceci nous permet d'approximer le spectre discret d'énergie par un spectre continu, en découplant les énergies accessibles en éléments dE tels que $dE \ll k_B T$ mais $dE \gg E_{n+1} - E_n$.

Ce modèle ne revient pas à oublier le spectre quantique de l'atome, on va simplement le remplacer par une quantité continue qui mesure le nombre d'états entre E et $E + dE$, et que l'on notera $dn(E)$.

Capacité exigible 9 A partir de cette approximation, déterminer la forme de la densité de probabilité $\mathbb{P}(E)$ de l'énergie d'une particule indépendante du système. En déduire que l'énergie moyenne d'une particule est donnée par :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (12.21)$$

On remarque un comportement différent du système à deux niveaux. En effet, ici, la loi de probabilité de l'énergie est auto-similaire, c'est-à-dire que sa forme est toujours la même en fonction de la température. La distribution de probabilités de l'énergie a toujours la même forme, mais elle est resserrée autour des faibles énergies à basse température, et plus étendue à haute température.

12.3.2 Théorème d'équipartition de l'énergie

L'analyse que nous avons faite n'est vraie qu'à une dimension, et nous souhaiterions l'utiliser pour un gaz compris dans un volume à trois dimensions. Pour cela, nous allons généraliser nos résultats à l'aide du théorème d'équipartition de l'énergie. Les hypothèses du théorème sont similaires à celles que nous avons faites dans la partie précédente. En particulier, nous supposons que les niveaux d'énergie sont très serrés ($E_{n+1} - E_n \ll k_B T$), si bien que l'on peut faire une approximation continue.

Degré de liberté quadratique

Nous allons également utiliser les la notion de degré de liberté comme suit (il s'agit d'une définition simplifiée) :

Définition — Degré de liberté. On appelle degré de liberté d'une particule :

- Une coordonnée permettant de positionner la particule dans l'espace ;
- La dérivée temporelle d'une telle coordonnée.

Exemple En coordonnées cartésiennes, une particule libre de se déplacer dans tout l'espace a six degrés de liberté : x, y, z qui décrivent sa position, et $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ qui décrivent sa vitesse. ■

Le théorème d'équipartition de l'énergie concerne les degrés de liberté quadratiques :

Définition — Degré de liberté quadratique. Un degré de liberté ξ_i est dit quadratique si l'énergie de la particule est une fonction quadratique de ξ_i , c'est-à-dire :

$$E = a\xi_i^2 + b((\xi_j)_{j \neq i}) \quad (12.22)$$

où $(\xi_j)_{j \neq i}$ représente les éventuels autres degrés de liberté de la particule.

Capacité exigible 10 Etablir le nombre de degrés de liberté quadratiques dans le cas de la particule située dans un puits carré infini unidimensionnel.

Théorème d'équipartition

Nous avons ainsi pu constater que, avec un degré quadratique d'énergie, la contribution à l'énergie moyenne d'une particule est de $\frac{1}{2}k_B T$.

Ce résultat est général :

Théorème — Théorème d'équipartition de l'énergie. Dans un système à l'équilibre avec un thermostat de température T , si les niveaux d'énergie sont suffisamment serrés pour que l'on puisse faire l'approximation continue, alors l'énergie moyenne par particule associée à un degré de liberté quadratique est de $\frac{1}{2}k_B T$.

■ **Démonstration** Considérons un degré de liberté ξ pour lequel on peut faire l'approximation continue. On suppose que le nombre d'états $dn(\xi) = n(\xi)d\xi$ tels que la particule ait son degré de liberté entre ξ et $\xi + d\xi$ est constant, autrement dit, il n'y a pas plus d'états quantiques pour une valeur particulière de ce degré de liberté : $dn(\xi) = nd\xi$ avec n constant. Cette approximation est très largement vérifiée, sauf cas particuliers typiquement quantiques.

Dans ce cas, on peut écrire la fonction densité de probabilité du degré de liberté ξ :

$$\mathbb{P}(\xi)d\xi \propto dn(\xi) \exp\left(-\frac{a\xi^2 + b}{k_B T}\right) \propto \exp\left(-\frac{a\xi^2}{k_B T}\right) d\xi \quad (12.23)$$

où l'on a tiré parti du fait que b ne dépend pas de ξ et que $dn = nd\xi$. Il existe donc une constante A telle que :

$$\mathbb{P}(\xi) = A \exp\left(-\frac{a\xi^2}{k_B T}\right) \quad \text{pour } \xi \geq 0 \quad (12.24)$$

On peut calculer A en utilisant la normalisation :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathbb{P}(\xi)d\xi = A \sqrt{\frac{\pi k_B T}{a}} \quad (12.25)$$

d'où $A = \sqrt{\frac{a}{\pi k_B T}}$. On calcule alors la contribution du degré de liberté ξ à l'énergie moyenne :

$$\langle a\xi^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} a\xi^2 \mathbb{P}(\xi)d\xi \quad (12.26)$$

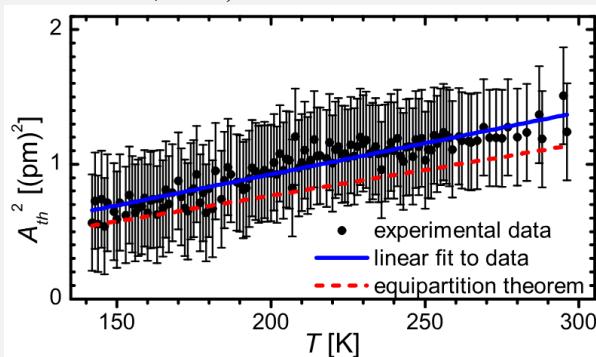
$$= \frac{k_B T}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-u^2} du \quad \left(u = \xi \sqrt{\frac{a}{k_B T}}\right) \quad (12.27)$$

$$= \frac{1}{2}k_B T \quad (12.28)$$

où l'on a réutilisé l'intégrale que nous avons déjà calculée dans la résolution de la CE9. ■

Encart Le théorème d'équipartition de l'énergie est souvent utilisé pour théoriquement estimer les sources de bruit dans les dispositifs de mesure de haute précision. Par exemple, les diapasons à quartz sont utilisés dans un certain nombre de capteurs en spectroscopie, mécanique des fluides ou microscopie. Ils permettent en effet une mesure du temps avec une très grande précision (facteur de qualité très élevé).

Sous l'effet de l'agitation thermique, les branches du diapason oscillent spontanément avec une amplitude de quelques nanomètres, qui peut être suffisante pour perturber les mesures. Ce phénomène a été étudié par une équipe de recherche qui a montré un excellent accord entre les vibrations mesurées et le théorème d'équipartition de l'énergie, comme indiqué sur la figure ci-dessous (*Application of the equipartition theorem to the thermal excitation of quartz tuning forks*, Welker, Elsner and Giessibl, 2018) :



Application : vitesse quadratique moyenne

Capacité exigible 11 A partir du théorème d'équipartition, retrouver la vitesse quadratique moyenne $\langle \vec{v}^2 \rangle$ des molécules ou atomes dans un gaz parfait.

12.3.3 Application : capacité thermique des gaz parfaits

Vous avez vu en MPSI que la capacité thermique molaire d'un gaz parfait s'écrit :

$$C_{v,m} = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad (12.29)$$

où γ est le coefficient de Laplace du gaz. Nous allons ici démontrer cette formule et retrouver la valeur de γ pour les gaz parfaits monoatomiques et diatomiques.

Gaz parfait monoatomique

Capacité exigible 12 En utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie, retrouver la formule classique et montrer que $\gamma = \frac{5}{3}$.

Gaz parfait diatomique

Dans le cas d'un gaz parfait diatomique, le nombre de degrés de liberté est distinct. En effet, l'état dans lequel se trouve une particule est caractérisé non seulement par la position de son barycentre, mais également l'orientation de l'axe reliant les deux molécules (degrés de liberté de rotation). Cette orientation est repérée par deux angles (θ et φ en coordonnées sphériques). On a alors plus de degrés de liberté quadratiques :

- x, y, z indiquent la position de la particule. Ils ne modifient pas son énergie : ce ne sont pas des degrés de liberté quadratiques.
- θ, φ , de même, n'influencent pas l'énergie de la particule.

— $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ sont liés à l'énergie cinétique de translation et sont des degrés de liberté quadratiques :

$$E_{c,trans} = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \quad (12.30)$$

— $\dot{\theta}, \dot{\phi}$ sont liés à l'énergie cinétique de rotation de la molécule autour de son axe principal et de la direction perpendiculaire à son axe :

$$E_{c,rot} = \frac{1}{2}(J_\theta \dot{\theta}^2 + J_\phi \dot{\phi}^2) \quad (12.31)$$

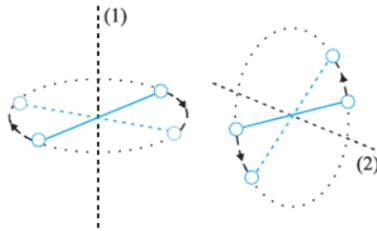


FIGURE 12.3 – Les deux degrés de liberté de rotation pour une molécule diatomique. Source : Inspireup Education.

On a donc en tout 5 degrés de liberté quadratiques, ainsi, pour une particule :

$$\langle E \rangle = \frac{5}{2}k_B T \quad (12.32)$$

d'où, pour n moles de gaz :

$$U = \frac{5}{2}nRT \quad \text{et} \quad C_{v,m} = \frac{5}{2}nR \quad (12.33)$$

on en déduit directement que pour un gaz parfait diatomique :

$$\gamma = \frac{7}{5} \quad (12.34)$$

C'est notamment le cas de l'air, qui s'assimile bien à un gaz parfait à pression et température ambiante, et a fortiori à toutes les pressions rencontrées dans l'atmosphère qui sont nécessairement plus basses que la pression de surface.

12.4 Capacité thermique des solides cristallins

La capacité thermique d'un solide cristallin provient de la capacité thermique du réseau cristallin lui-même mais peut avoir d'autres contributions :

- Dans le cas d'un métal, les électrons se déplacent librement dans le réseau et peuvent être assimilés à un gaz parfait ; ils ont donc une capacité thermique.
- Dans le cas d'un solide magnétique, l'interaction entre les moments magnétiques est source d'une énergie potentielle également responsable d'une capacité thermique.

Dans le cadre de ce chapitre, nous nous limitons à une situation dans laquelle aucun de ces deux phénomènes n'intervient (par exemple, nous pouvons étudier un solide ionique). Dans ce cas, nous avons uniquement à décrire le réseau cristallin.

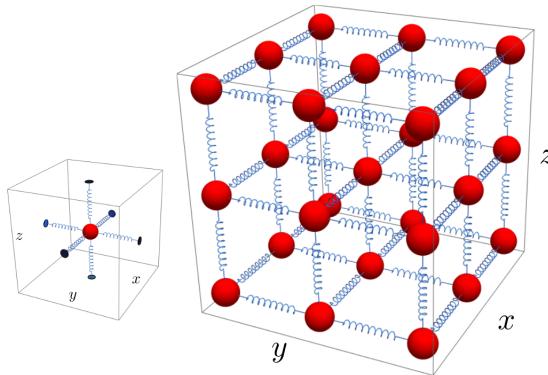


FIGURE 12.4 – Modèle d’Einstein du solide cristallin. Source : université de Richmond.

12.4.1 Modèle d’Einstein

Dans le modèle d’Einstein, les atomes occupent des positions précises correspondant à leur position d’équilibre, et se trouvent dans un minimum de potentiel. Considérons l’un de ces atomes, et prenons comme origine de l’espace sa position d’équilibre. Il a pour énergie cinétique :

$$E_c = \frac{1}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \quad (12.35)$$

Par ailleurs son énergie potentielle s’écrit, en développant à l’ordre 2 :

$$V(x, y, z) = V_0 + \frac{\partial V}{\partial x}x + \frac{\partial V}{\partial y}y + \frac{\partial V}{\partial z}z \quad (12.36)$$

$$+ \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\frac{x^2}{2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\frac{y^2}{2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\frac{z^2}{2} \quad (12.37)$$

$$+ \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}xy + \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z}xz + \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z}yz \quad (12.38)$$

Or on sait que V a un minimum en O donc toutes les dérivées d’ordre 1 s’annulent, et par ailleurs, on peut utiliser les symétries du problème pour établir que les fonctions $\mathbb{P}(x), \mathbb{P}(y), \mathbb{P}(z)$ doivent être paires. Les degrés de liberté étant indépendants, on a par ailleurs :

$$\langle xy \rangle = \iint xy\mathbb{P}(x)\mathbb{P}(y)dxdy = \int_{-\infty}^{\infty} x\mathbb{P}(x)dx \times \int_{-\infty}^{\infty} y\mathbb{P}(y)dy = 0 \quad (12.39)$$

et de même les autres termes croisés ont une moyenne nulle. Ainsi :

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \langle x^2 \rangle + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \langle y^2 \rangle + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \langle z^2 \rangle \right) \quad (12.40)$$

Ainsi, les trois degrés de liberté de position sont également des degrés de liberté quadratiques.

- R Cette forme de l’énergie potentielle est analogue à celle d’un oscillateur harmonique : en fait, dans le modèle d’Einstein, les atomes sont élastiquement liés à leur position d’équilibre avec une force de rappel proportionnelle à la distance entre l’atome et sa position d’équilibre.

12.4.2 Loi de Dulong et Petit

 **Capacité exigible 13** A partie du modèle d'Einstein et du théorème d'équipartition de l'énergie, déterminer la capacité thermique d'un solide cristallin non métallique. Le résultat est connu sous le nom de **Loi de Dulong et Petit** et est à connaître.



L'approximation continue est moins bien vérifiée pour les solides que pour les gaz. Nous verrons en TD le modèle d'Einstein quantique, qui permet d'estimer le rôle des effets quantiques sur la capacité thermique des solides.

Encart — Estimation de la température dans une étoile. Il existe de nombreuses autres applications du théorème d'équipartition, qui existe sous une forme plus généralisée appliquée aux degrés de liberté non quadratiques.

En particulier, le théorème a été très largement utilisé par le scientifique indien Subrahmanyam Chandrasekhar (prix Nobel 1983) pour étudier la structure des étoiles. Il est possible notamment d'estimer la température dans une étoile. Dans le cas d'une étoile naine, on a une équipartition entre l'énergie gravitationnelle et l'énergie de confinement quantique (cf DM de mécanique quantique). Au contraire, dans le cas de la plupart des autres étoiles, l'équipartition se fait entre l'énergie cinétique d'agitation thermique et l'énergie de liaison gravitationnelle de l'étoile :

$$E_\ell = \frac{3}{5} \frac{\mathcal{G}M^2}{R} \sim Nk_B T \quad (12.41)$$

où N est le nombre d'atomes dans l'étoile, M sa masse et R son rayon. (Il n'y a pas de facteur $\frac{1}{2}$ ici car l'énergie gravitationnelle n'a pas une forme quadratique, le théorème d'équipartition prend ainsi une forme légèrement différente.) Les étoiles étant principalement constituées d'hydrogène, on a $N \approx \frac{M}{m_p}$ où m_p est la masse du proton, et on en déduit la température dans l'étoile :

$$T \sim \frac{3}{5} \frac{\mathcal{G}Mm_p}{k_B R} \quad (12.42)$$

Pour le soleil, on trouve $T \approx 1.4 \times 10^6$ K, ce qui est une bonne approximation de la température au centre de l'étoile.

De manière plus générale, on constate que si le rayon R ne varie pas trop, la température de l'étoile est d'autant plus élevée que l'étoile est massive (et donc que sa luminosité est élevée) ce qui correspond très bien aux observations, comme visible sur la figure ci-dessous qui trace la luminosité des étoiles observées (reliée à leur masse) en fonction de leur température de surface (Source : *Modified Orbital Elements of The Close Visual Binary Systems Hip11352, Hip70973, and Hip72479*, Tawalbeh and Al-Wardat, 2018) :

