

Chapitre : Éléments de thermodynamique statistique

III. Système à spectre discret d'énergie

Dans tout ce paragraphe, on considère un système de N particules indépendantes pouvant occuper des états d'énergie non dégénérés. Le système est en équilibre à la température T .

1. Probabilité d'occupation d'un état d'énergie donnée

On a vu que la probabilité pour une particule d'occuper un état d'énergie E_i est proportionnelle au facteur de Boltzmann :

Condition de normalisation :

Soit $\{E_i\}$ l'ensemble des énergies accessibles à la particule. La somme des probabilités des différents états possibles est égale à 1.

Fonction de partition :

On appelle fonction de partition de la particule la grandeur suivante :

On écrit la condition de normalisation :

Probabilité pour une particule d'occuper un état d'énergie E_i :

Population d'un état :

Nombre moyen de particules occupant l'état d'énergie E_i :

Rapport des probabilités :

Soient deux états d'énergie E_i et $E_j > E_i$ de probabilités d'occupation respectives $p(E_i)$ et $p(E_j)$.

Le rapport des probabilités de deux états est le rapport de leurs populations.

Conclusion :

- Si $k_B T \ll E_j - E_i$, alors $\langle N_j \rangle \ll \langle N_i \rangle$. La population de l'état de plus haute énergie est négligeable devant celle de l'état de plus basse énergie.
- Si $k_B T \gg E_j - E_i$, alors $\langle N_j \rangle \sim \langle N_i \rangle$. La population des deux états est identique.
- Si $k_B T \sim E_j - E_i$, alors la population des deux états est du même ordre de grandeur mais la population de l'état de plus basse énergie est plus importante.

2. Énergie moyenne

a. Énergie moyenne d'une particule

La particule change de micro-état au cours du temps. Son énergie varie de manière aléatoire en passant par les différentes valeurs accessibles E_i . Le temps passé dans l'état d'énergie E_i est proportionnel à la probabilité $p(E_i)$.

Définition :

L'énergie moyenne de la particule est la moyenne temporelle de son énergie :

L'énergie de la particule fluctue au cours du temps. Pour rendre compte de ces fluctuations, on calcule la variance de l'énergie :

$$\text{Var}(E_{\text{particule}}) = \langle E_{\text{particule}}^2 \rangle - \langle E_{\text{particule}} \rangle^2 = \sum_i E_i^2 p(E_i) - \left(\sum_i E_i p(E_i) \right)^2$$

Écart-type :

$$\sigma(E_{\text{particule}}) = \sqrt{\text{Var}(E_{\text{particule}})}$$

b. Énergie moyenne d'un système

L'énergie d'un système est la somme de l'énergie de toutes ces particules.

Variance de l'énergie moyenne du système :

$$\text{Var}(E_{\text{système}}) = \sum_{k=1}^N \text{Var}(E_{\text{particule}}) = N \text{Var}(E_{\text{particule}})$$

Ecart-type de l'énergie moyenne du système :

$$\sigma(E_{\text{système}}) = \sqrt{N} \sigma(E_{\text{particule}})$$

Conclusion :

Les fluctuations relatives d'énergie régressent quand la taille du système augmente.

Soit un système de $N = 10^{22}$ molécules.

La fluctuation relative d'énergie du système est $\sqrt{N} = 10^{11}$ fois plus petite que la fluctuation relative d'énergie d'une particule. Par conséquent, l'énergie du système ne fluctue quasiment pas autour de sa valeur moyenne :

$$E_{\text{système}} \sim \langle E_{\text{système}} \rangle$$

Energie interne (admis) :

L'énergie interne d'un système thermodynamique est l'énergie moyenne du système calculée précédemment :

$$U = \langle E_{\text{système}} \rangle \sim E_{\text{système}}$$

IV. Système à deux niveaux non dégénérés d'énergie

1. Exemples

Les particules ne peuvent être que dans deux états d'énergie $\pm \varepsilon$. C'est un cas particulier du paragraphe précédent.

1er exemple : paramagnétisme de Brillouin :

Des atomes comme le lithium ou l'aluminium possèdent un moment magnétique $\vec{m}$ non nul. Ils se comportent comme des dipôles magnétiques lorsqu'on les place dans un champ magnétique extérieur $\vec{B} = B \vec{u}_z$. Leur énergie potentielle s'écrit : $\varepsilon_p = -\vec{m} \cdot \vec{B} = -m_z B$. Or la projection du moment magnétique suivant $\vec{u}_z$ est quantifiée. Elle ne peut prendre que deux valeurs : $m_z = \pm m$.

Conclusion : Un solide de ce type placé dans un champ magnétique extérieur est un système à deux niveaux.

2nd exemple : électron non apparié

L'atome de fer possède 26 électrons.

L'ion Fe^{3+} possède la structure électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$. Il possède donc un électron non apparié. Lorsqu'on plonge des ions Fe^{3+} dans un champ magnétique extérieur, il s'agit d'un système à deux niveaux.

2. Populations moyennes des deux états

Le système possède deux états :

- État fondamental, noté 1, d'énergie $E_1 = -\varepsilon$
- État excité, noté 2, d'énergie $E_2 = +\varepsilon$

L'écart énergétique entre les deux niveaux est $\Delta = 2\varepsilon$.

Fonction de partition :

Expressions des probabilités :

Probabilité pour une particule du système dans l'état 1 :

Probabilité pour une particule du système dans l'état 2 :

Conclusion :

Populations moyennes des deux états :

Conclusion :

- Pour $\frac{k_B T}{\varepsilon} \ll 1$, c'est-à-dire $k_B T \ll \varepsilon$:
- Pour $\frac{k_B T}{\varepsilon} \gg 1$, c'est-à-dire $k_B T \gg \varepsilon$:

3. Énergie moyenne

Énergie moyenne par particule :

Énergie moyenne du système :

Conclusion :

- L'énergie est toujours négative car la population du niveau fondamental d'énergie $E_1 = -\varepsilon$ est toujours supérieure à celles du niveau excité d'énergie $E_2 = +\varepsilon$.
- La population du niveau excité augmente avec la température. Par conséquent, on observe le même phénomène pour l'énergie.
- Si $T \rightarrow 0$, alors $\langle E_{\text{système}} \rangle \rightarrow -N\varepsilon$: toutes les particules sont dans l'état fondamental.
- Si $T \rightarrow \infty$, alors $\langle E_{\text{système}} \rangle \rightarrow 0$: les deux niveaux sont également peuplés.

4. Capacité thermique

Définition :

La capacité thermique du système est définie par :

Calcul de la capacité thermique :

Conclusion :

- Pour $k_B T \ll \varepsilon$, $C \rightarrow 0$: l'agitation thermique n'est pas suffisante pour permettre aux particules d'atteindre l'état excité.
- Pour $k_B T \gg \varepsilon$, $C \rightarrow 0$: les populations des deux niveaux sont quasiment égales et l'énergie ne dépend plus de la température.
- La capacité thermique passe par un maximum autour de $T = \frac{\varepsilon}{k_B}$. C'est autour de cette température que la population des deux niveaux varie le plus en fonction de T .

5. Fluctuations de l'énergie

Variance de l'énergie d'une particule :

$$\text{Var}(E_{\text{particule}}) = \langle E_{\text{particule}}^2 \rangle - \langle E_{\text{particule}} \rangle^2$$

Variance de l'énergie du système :

Conclusion :

$$\text{Var}(E_{\text{système}}) = Ck_B T^2 \quad \sigma(E_{\text{système}}) = \sqrt{Ck_B T}$$

V. Capacités thermiques classiques des gaz et des solides

1. Théorème de l'équipartition de l'énergie

Approximation classique :

On est dans l'approximation classique lorsque les niveaux d'énergie des particules sont écartés d'une valeur faible devant l'énergie d'agitation thermique $k_B T$. On peut donc négliger la quantification de l'énergie et considérer qu'elle varie continument.

Probabilité pour une particule d'avoir son énergie comprise entre E et $E + dE$:

Où A est une constante de normalisation et $f(E)dE$ est le nombre de niveaux d'énergie compris entre E et $E + dE$.

Définition :

On appelle degré de liberté ξ d'une particule :

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

Définition :

Un degré de liberté ξ est quadratique si l'énergie de la particule se met sous la forme :

$$E_{\text{particule}} = a\xi^2 + E'$$

avec a une constante et E' fonction des autres degrés de liberté.

Exemple : énergie cinétique d'une molécule monoatomique

La seule énergie cinétique est une énergie cinétique de translation car la molécule est assimilable à un point matériel.

Condition de normalisation :

Soit un degré de liberté quadratique ξ variant continument entre $-\infty$ et $+\infty$.

Les particules composant le système sont indépendantes.

Le système est à l'équilibre thermique à la température T .

Probabilité pour une particule d'avoir son degré de liberté ξ entre ξ et $\xi + d\xi$:

On détermine A avec la condition de normalisation :

On donne $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-u^2) du = \sqrt{\pi}$

Energie associée à un degré de liberté quadratique :

On donne $\int_{-\infty}^{+\infty} u^2 \exp(-u^2) du = \sqrt{\pi}/2$

On constate que le résultat est indépendant de a .

Théorème d'équipartition de l'énergie :

Pour un système à l'équilibre thermique à la température T , l'énergie moyenne d'une particule associée à un degré de liberté quadratique est :

$$\langle a\xi^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T$$

2. Capacité thermique des gaz classiques

— Gaz parfait (classique) monoatomique :

Les atomes sont ponctuels et sans interaction entre eux. L'atome possède 6 degrés de liberté : $x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$. L'énergie d'une molécule se résume donc à son énergie cinétique :

Conclusion :

Une molécule monoatomique possède 3 degrés de liberté quadratique.

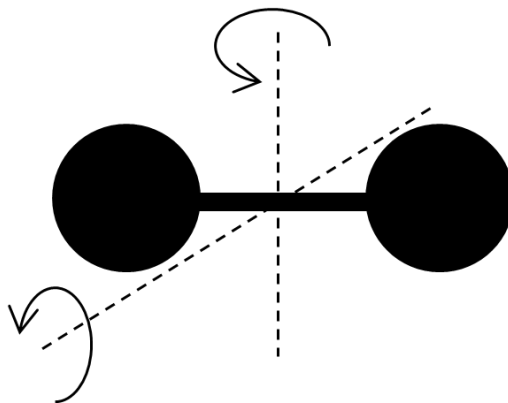
L'énergie moyenne d'une particule est :

L'énergie interne du système est :

L'énergie interne molaire du système est :

La capacité thermique molaire à volume constant est :

- Gaz parfait diatomique : Une molécule diatomique possède plus de degrés de liberté qu'un atome. En effet, il faut deux angles et deux vitesses angulaires pour repérer les rotations de la molécule.



L'énergie cinétique et donc l'énergie de la molécule est une fonction quadratique des 3 projections de la vitesse du centre d'inertie et des 2 vitesses angulaires.

Conclusion :

Une molécule diatomique possède 5 degrés de liberté quadratiques :

- 3 degrés de liberté de translation correspondant aux translations suivant les trois directions de l'espace,
- 2 degrés de liberté de rotation.

L'énergie interne molaire du système est :

La capacité thermique molaire à volume constant est :

Limites du modèle :

En fait, il faut rajouter des degrés de liberté de vibration. En effet, la distance entre les deux atomes peut varier. Il existe deux modes de vibration (symétrique et antisymétrique) qui ajoutent 2 degrés de liberté quadratiques.

La molécule diatomique possède donc 7 degrés de liberté quadratiques :

- 3 degrés de liberté de translation correspondant aux translations suivant les trois directions de l'espace,
- 2 degrés de liberté de rotation,
- 2 degrés de liberté de vibration.

La capacité thermique molaire à volume constant est :

En fait, la capacité thermique d'un gaz diatomique dépend de la température. À faible température $T < T_{\text{rot}}$, l'agitation thermique ne permet pas d'activer les degrés de liberté de rotation et de vibration.

Lorsqu'on augmente la température, on débloquent les degrés de liberté de rotation. Puis pour des températures élevées $T > T_{\text{vib}}$, on débloquent les degrés de liberté de vibration.

3. Capacité thermique des solides classiques

Modèle d'Einstein (1907) :

Les atomes d'un solide ne sont pas libres, ils sont liés aux autres atomes du réseau cristallin. Dans ce modèle, les atomes sont assimilés à des oscillateurs harmoniques indépendants. Chaque atome pouvant se déplacer dans les trois directions, on lui associe 3 oscillateurs harmoniques unidimensionnels.

L'énergie potentielle de chaque atome est de la forme :

$$E_p = \frac{1}{2} (k_x x^2 + k_y y^2 + k_z z^2)$$

Conclusion :

L'atome dans un solide possède 6 degrés de liberté quadratiques :

- 3 degrés de liberté de translation,
- 3 degrés de liberté d'oscillation harmonique

L'énergie interne molaire d'un solide est :

La capacité thermique d'un solide est :