

Ch ThS – Introduction à la thermodynamique statistique

Le but de la thermodynamique statistique est de prévoir les propriétés thermodynamiques macroscopiques d'un système à partir de celles des particules microscopiques qui le composent.

I. Du microscopique au macroscopique – Description statistique

1) Ordres de grandeur moléculaires

Taille des molécules : $d \sim$

Distance entre les molécules : a

- dans un solide $a \sim$
- dans un liquide, par exemple l'eau : $a \sim$
avec V^* le

Rem : connaître $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$, $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

- dans un gaz a dépend de la pression, exemple de l'air à $P = 1 \text{ bar}$ et $T = 300 \text{ K}$:
Rem : connaître $M_{\text{air}} = 0.8 \cdot M_{\text{N}_2} + 0.2 \cdot M_{\text{O}_2} = 0.8 \cdot 28 + 0.2 \cdot 32 = 29 \text{ g.mol}^{-1}$, $\mu_{\text{air}} = 1,2 \text{ kg.m}^{-3}$

$a \sim$

2) Mouvements moléculaires

Les molécules ont un mouvement microscopique d'agitation thermique.

C'est un mouvement désordonné qui a lieu dans toutes les directions à cause des collisions incessantes avec les molécules voisines. Ce mouvement est appelé mouvement brownien.

On appelle libre parcours moyen l la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux chocs.

Ordre de grandeur dans un gaz : $l \sim$

3) Echelles macroscopique, mésoscopique, microscopique (Voir Ch Th 1)

CE : Définir chacune de ces échelles et en expliquer la pertinence.

4) Macro-état et micro-état

Un système thermodynamique est constitué par un très grand nombre N de particules. N est de l'ordre du nombre d'Avogadro 10^{23} .

On appelle **macro-état**

(caractérisé par ses paramètres d'état V, T, P). On lui associe des fonctions d'état : $U, H, S \dots$

On appelle **micro-état**

A cette échelle microscopique c'est une assemblée d'un très grand nombre N de particules dont l'état est donné par :

- Les positions et les vitesses de chacune des particules dans le cadre d'une description par la mécanique classique
- Les fonctions d'onde des particules dans le cadre d'une description par la mécanique quantique

5) Système à l'équilibre thermodynamique

Un système en équilibre thermodynamique est

(ses paramètres d'état ont des valeurs définies et constantes dans le temps).

Même lorsque le système est en équilibre thermodynamique, à l'échelle macroscopique, le micro-état change continuellement au cours du temps (à cause de l'agitation thermique).

Un état d'équilibre thermodynamique correspond à

6) Probabilité d'un micro-état

La probabilité p_α d'un micro-état α est

Puisque le système passe au cours du temps par tous les micro-états possibles compatibles avec son macro-état, p_α est aussi

Il est certain que le système se trouve à chaque instant dans l'un des micro-états compatible avec son macro-état donc :

7) Valeurs moyennes et fluctuations

Soit A une grandeur physique (par exemple son énergie) et A_α sa valeur dans le micro-état α ,

sa valeur moyenne est :

sa variance est :

son écart-type ou écart quadratique moyen est :

L'écart type donne l'ordre de grandeur de la différence entre la valeur instantanée de A et sa valeur moyenne.

II. Loi de Boltzmann

1) Pression dans l'atmosphère isotherme

a) Définition de la pression

Définition: Un élément de surface dS d'un système placé dans un fluide est soumis à la force de pression :

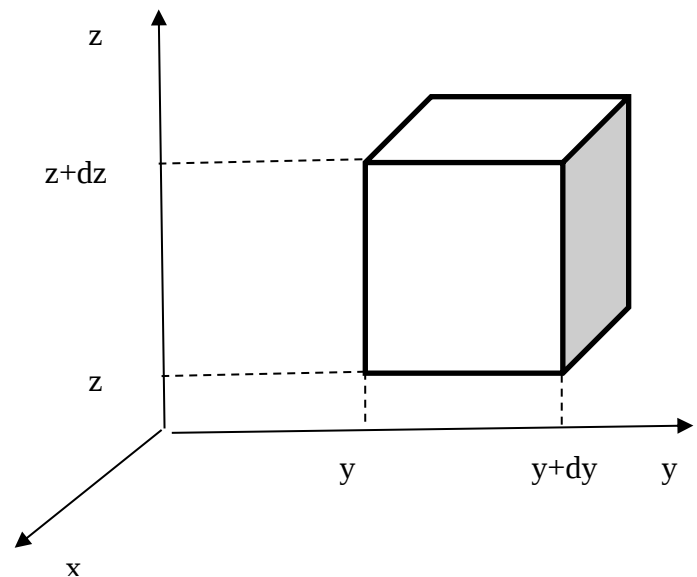
Unité :

Isotropie de la pression :

b) Relation de la statique des fluides

Force de pression :

Force de pression sur un parallélépipède élémentaire :



Généralisation :

Expression de la force de pression sur l'élément de volume dV :

Relation de la statique des fluides :

Pour un fluide en équilibre sous l'action d'une force de densité volumique $\vec{f}_v$

Par la loi de la quantité de mouvement sur un élément de volume dV :

D'où la **relation (ou équation) de la statique des fluides** :

Dans le cas d'un fluide en équilibre sous l'action de son poids :

d'où

c) Application à l'atmosphère isotherme : loi du nivellement barométrique

CE : Établir la variation de la pression avec l'altitude dans l'hypothèse d'une atmosphère isotherme.

Modèle de l'atmosphère isotherme :

- L'atmosphère est assimilée à un gaz parfait.
- Elle est en équilibre, il n'y a pas de vent.
- Elle est supposée isotherme donc de température uniforme T.
- L'accélération de la pesanteur g est supposée uniforme (valable car l'épaisseur de l'atmosphère, de quelques dizaines de km, est très inférieure au rayon de la Terre 6400km).

On introduit la distance caractéristique de variation de la pression aussi appelée hauteur d'échelle :

H =

P(z) = avec $P(0)=P_0$ c'est la **loi du nivellement barométrique**

et $\mu(z) =$

AN : pour l'atmosphère isotherme de $T = 273K$, $H =$

Commentaire :

d) Interprétation probabiliste : introduction du facteur de Boltzmann

CE : Interpréter la loi du nivellement barométrique avec le poids de Boltzmann.

Soit m la masse d'une molécule et dN le nombre de molécules dans dV.

$\mu(z) =$

or $\mu(z) = \frac{mdN}{dV}$

donc la probabilité dp d'être dans dV ($dp = \frac{dN}{N}$) est

La probabilité $dp(z)$ pour qu'une molécule se situe entre les altitudes z et $z+dz$ est proportionnelle

au **facteur de Boltzmann** :

avec :

$U = m \cdot g \cdot z$ l'énergie potentielle de pesanteur d'une molécule à l'altitude z (à une cte près)
 $E_{th} = \frac{3}{2} k_B T$ l'énergie d'agitation thermique d'une molécule à la température T

$k_B =$

la constante de Boltzmann

Interprétations :

- Interprétation de la diminution de la pression avec l'altitude :

- Dans un récipient de hauteur h , la répartition des molécules va dépendre de la température :
Si $h \ll H = (RT)/Mg$

Si $h \gg H$,

2) Loi de Boltzmann

On généralise l'utilisation du facteur de Boltzmann.

Hypothèses :

- Le système thermodynamique étudié est en équilibre avec un thermostat de température T .
- Le système est constitué de N particules indépendantes (elles n'interagissent pas les unes avec les autres). C'est le cas dans l'atmosphère car l'air est considéré comme un gaz parfait.

Loi de Boltzmann : dans un système formé de particules indépendantes à l'équilibre thermique avec un thermostat de température T ,

Exemple :

Interprétation :

CE : Comparer $k_B T$ à des écarts d'énergie et estimer les conséquences d'une variation de température.

- Signe - :
- Néanmoins, l'agitation thermique permet que
- Si la température augmente,

Cas de niveaux d'énergie dégénérés (c'est le cas où plusieurs états correspondent à la même valeur de l'énergie) :

Ne pas confondre la probabilité qu'a la particule d'être dans un état précis d'énergie E_i avec la probabilité qu'elle a d'avoir l'énergie E_i .

S'il y a g_i états correspondant à la même énergie E_i , alors la probabilité d'occupation du niveau d'énergie E_i (d'avoir l'énergie E_i) est proportionnelle à $g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$.

III. Systèmes à spectre discret d'énergie

Hypothèses :

- N particules identiques et indépendantes (elles n'interagissent pas les unes avec les autres) au contact avec un thermostat de temp T.
- **spectre discret** (énergies quantifiées): $E_1 < E_2 < \dots$
- niveaux d'énergie E_i sont **non-dégénérés** (ils ne correspondent qu'à un seul état quantique).

Exemple :

•

1) Probabilité d'occupation d'un état d'énergie pour une particule : expression de la loi de Boltzmann

CE : Exprimer la probabilité d'occupation d'un état d'énergie en utilisant la condition de normalisation.

On applique la loi de Boltzmann :

$p_i =$

où Z est appelée
de la particule.

Normalisation :

Interprétation :

- A basse température
- A haute température

2) Population d'un niveau d'énergie

CE : Exploiter un rapport de probabilités entre deux états.

On appelle population de l'état d'énergie E_i

Rapport des populations de deux états :

Interprétation :

- Si $k_B T \ll \Delta = |E_i - E_j|$,
- Si $k_B T \sim \Delta$,
- Si $k_B T \gg \Delta$,

3) Energie moyenne d'une particule et écart quadratique énergétique

Au cours du temps, l'énergie $E_{\text{particule}}$ d'une particule donnée du système varie de manière aléatoire en passant par les différentes valeurs de E_i . Le temps pendant lequel la particule a l'énergie E_i est proportionnel à la probabilité p_i .

Ainsi la valeur moyenne de son énergie est par définition d'une valeur moyenne:

$$\langle E_{\text{particule}} \rangle =$$

Fluctuations de l'énergie d'une particule (l'écart type) :

$$\Delta E_{\text{particule}} =$$

Autres expressions :

$$\langle E \rangle = - \frac{d(\ln(Z))}{d\beta} \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Démonstration :

$$\text{et } (\Delta E)^2 = \frac{d^2 \ln(Z)}{d\beta^2} \quad (\text{voir démonstration dans l'ex2 TD ThS2})$$

4) Systèmes de particules, limite thermodynamique

a) Energie moyenne du système

CE : Exprimer sous forme d'une somme sur ses états l'énergie moyenne et l'écart-quadratique énergétique d'un système.

L'énergie totale du système est la somme des énergies des particules qui le constituent :

$$E_{\text{système}} =$$

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

car toutes les particules sont identiques et indépendantes donc ont la même valeur moyenne de l'énergie.

b) Fluctuations d'énergie et limite thermodynamique

CE : Expliquer pourquoi les fluctuations relatives d'énergie régressent quand la taille du système augmente et associer cette régression au caractère quasi-certain des grandeurs thermodynamiques.

Les particules constituant le système sont indépendantes donc leurs énergies sont des variables aléatoires indépendantes. Or la variance d'une somme de variables aléatoires indépendantes est égale à la somme de leurs variances (voir cours de math). On en déduit :

$$\Delta E_{\text{système}} = \quad \text{et} \quad \frac{\Delta E_{\text{système}}}{\langle E_{\text{système}} \rangle} =$$

Conséquence :

Limite thermodynamique :

c) Capacité thermique à volume constant du système

Par définition en thermodynamique : $C_v =$

En thermodynamique statistique, $C_v =$

Intérêt d'exprimer les capacités thermiques : Les capacités thermiques peuvent être mesurées expérimentalement par des expériences de calorimétrie (c'est l'énergie thermique qu'il faut fournir au système pour élever sa température de 1 Kelvin). Ces mesures ont permis historiquement de confirmer les résultats de la thermodynamique statistique

5) Cas des systèmes à deux niveaux d'énergie (non dégénérés)

Etude du cas particulier où les particules ne peuvent être que dans 2 états quantiques :

- Un état fondamental 1 d'énergie $E_1 = -\epsilon$
- Un état excité 2 d'énergie $E_2 = +\epsilon$

Rem : valeurs pratiques liées au choix de l'origine des énergies potentielles.

a) Exemples

CE : Citer des exemples de systèmes modélisables par un système à deux niveaux.

- Paramagnétisme de Brillouin (description quantique du paramagnétisme) :

Certains atomes comme le lithium ou l'aluminium possèdent un moment magnétique $\vec{m}$ individuel non nul.

En l'absence de champ magnétique extérieur le moment magnétique total est nul car les dipôles magnétiques sont orientés dans toutes les directions.

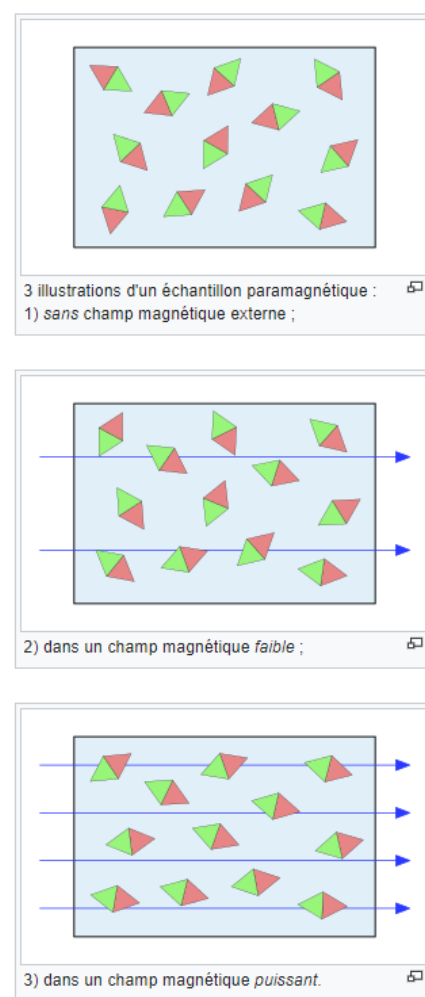
Lorsqu'on les place dans un champ magnétique extérieur non nul $\vec{B} = B\vec{u}_z$, une partie des dipôles magnétiques sont orientés par le champ magnétique.

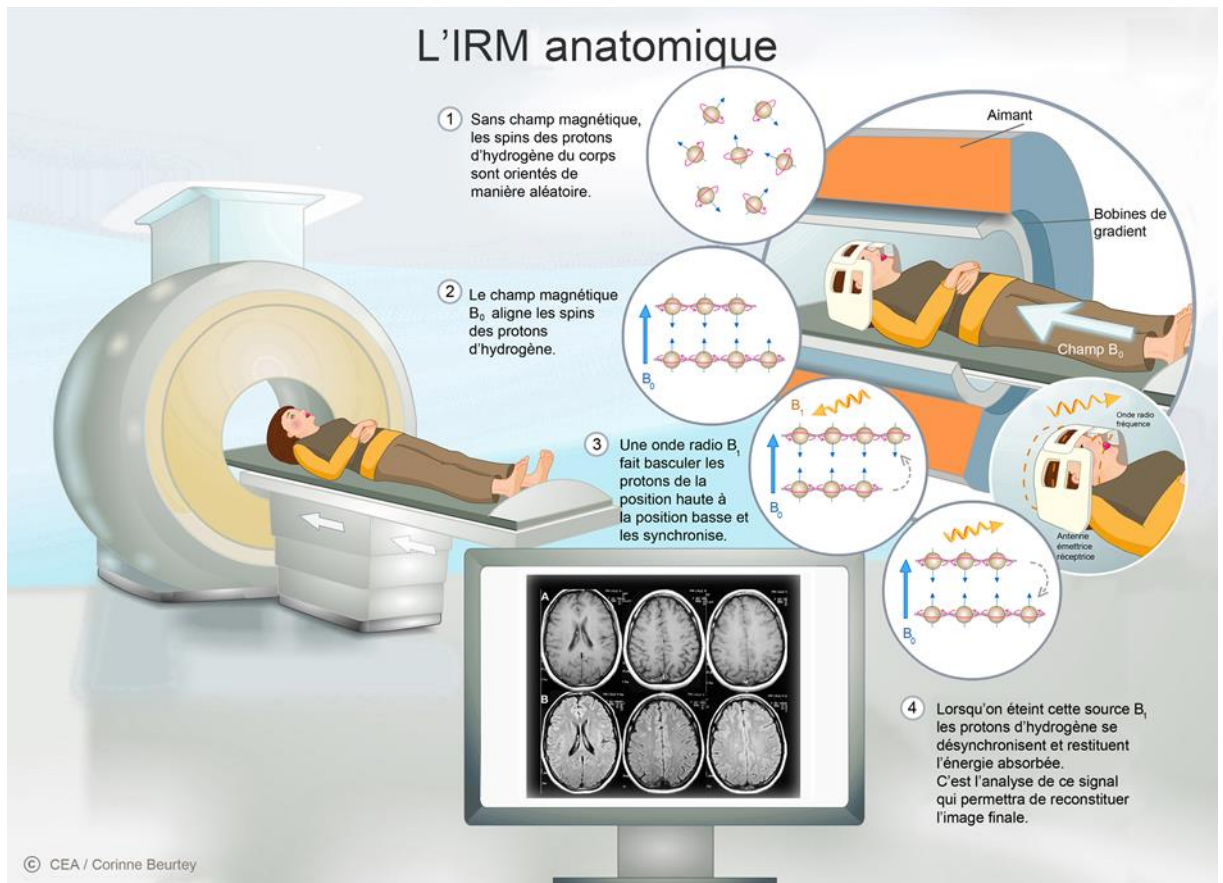
Or leur énergie (potentielle) magnétique est $E_p = -\vec{m} \cdot \vec{B} = -m_z B$ et m_z est quantifié et ne peut prendre que les valeurs $m_z = \mp m$. C'est donc un système à deux niveaux d'énergie.

Revoir sur le site de la classe la présentation simplifiée du magnétisme de la matière : diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme.

- L'IRM (imagerie par résonance magnétique)

« L'IRM repose sur le principe de la résonance magnétique nucléaire (RMN) qui utilise les propriétés quantiques des noyaux atomiques pour la spectroscopie en analyse chimique. L'IRM nécessite un champ magnétique puissant et stable produit par un aimant supraconducteur qui crée une magnétisation des tissus par alignement des moments magnétiques de spin. Des champs magnétiques oscillants plus faibles, dits « radiofréquence », sont alors appliqués de façon à légèrement modifier cet alignement et produire un phénomène de précession qui donne lieu à un signal électromagnétique mesurable. La spécificité de l'IRM consiste à localiser précisément dans l'espace l'origine de ce signal RMN en appliquant des champs magnétiques non uniformes, des « gradients », qui vont induire des fréquences de précession légèrement différentes en fonction de la position des atomes dans ces gradients. Sur ce principe, il est alors possible de reconstruire une image en deux dimensions puis en trois dimensions de la composition chimique et donc de la nature des tissus biologiques explorés. » (source : wikipédia)





- On peut aussi assimiler un système à plusieurs niveaux à un système à 2 niveaux lorsque les 2 premiers niveaux sont beaucoup plus proches que les autres et que la température est telle que seuls ces 2 niveaux sont peuplés.

b) Probabilités et population moyenne des deux états

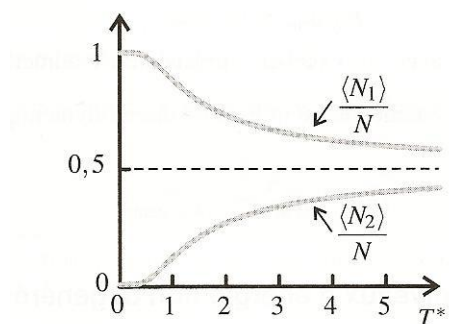
Probabilité pour une particule d'être dans un état 1 ou 2 :

Population moyenne des 2 états :

Variations de $\frac{\langle N_1 \rangle}{N}$ et $\frac{\langle N_2 \rangle}{N}$ en fonction de la température adimensionnée $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$:

On observe que :

- Pour $T^* \ll 1$,
- Pour $T^* \gg 1$,



c) Energie moyenne

CE : Déterminer l'énergie moyenne et la capacité thermique de ce système.

L'énergie moyenne par particule est :

$$\langle E_{particule} \rangle =$$

L'énergie moyenne du système est :

$$\langle E_{système} \rangle =$$

Commentaires du tracé de l'énergie adimensionnée $E^* = \frac{E}{N\varepsilon}$ en fonction de T^* :

-
-
-

CE : Interpréter l'évolution de l'énergie moyenne avec la température, notamment les limites basse et haute température.

d) Capacité thermique

La capacité thermique du système est :

$$C_v =$$

Calcul :

Courbe et commentaires :

- $C \approx 0$ pour $T^* \ll 1$
- $C \rightarrow 0$ à haute T
- C est max pour T^* proche

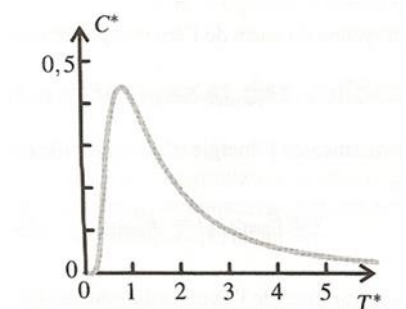
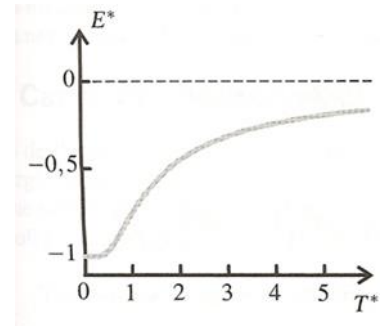
e) Fluctuations de l'énergie

CE : Relier les fluctuations d'énergies à la capacité thermique.

$$\langle E_{particule}^2 \rangle =$$

$$(\Delta E_{particule})^2 =$$

$$(\Delta E_{système})^2 =$$



Cette relation démontrée dans ce cas précis est générale et valable pour tout système en contact avec un thermostat (voir démonstration ex 2 TD) :

Théorème de fluctuation-dissipation ou de fluctuation-réponse :

$$(\Delta E_{\text{système}})^2 =$$

$\Delta E_{\text{système}}$ représente les fluctuations, C_v la « réponse ».

A basse température

6) Cas du puits de potentiel infini

CE : Déterminer l'énergie moyenne d'un ensemble de particules à une température donnée, dans un puits de potentiel infini, dans la limite où l'énergie de confinement est faible devant l'énergie d'agitation thermique.

Hypothèses :

- N particules indépendantes (elles n'interagissent pas les unes avec les autres) au contact avec un thermostat de température T.
- Particules quantiques dans un puits de potentiel infini de largeur L
- l'énergie de confinement est faible devant l'énergie d'agitation thermique (donc à haute température).

Par le cours de mécanique quantique (Ch MQ2), dans un puits de potentiel infini de largeur L (état lié) les niveaux d'énergie sont quantifiés. Les valeurs possibles de l'énergie sont :

$$E_n =$$

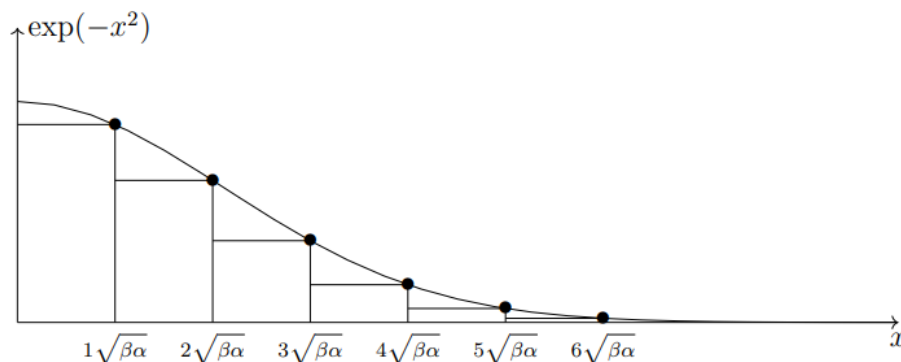
$$\langle E_{\text{système}} \rangle =$$

$$\langle E_{\text{particule}} \rangle =$$

$$\text{avec } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

et avec la fonction de partition $Z =$

Posons $x = n\sqrt{\beta\alpha}$ et représentons la fonction $x \rightarrow e^{-x^2}$:



On remarque que $Z \cdot \sqrt{\beta\alpha}$ est la somme des aires des rectangles.

A la limite où $\beta\alpha$ tend vers 0 (donc à la limite haute température), la somme des aires des rectangles tend vers l'aire sous la courbe.

L'intégrale $\int_0^{+\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ est donc une approximation haute température de $Z \cdot \sqrt{\beta\alpha}$.

On en déduit qu'à hautes températures, $Z \approx$

D'où $\ln(Z) \approx$

D'où $\langle E_{particule} \rangle =$

Et $\langle E_{système} \rangle =$

CE : Relier l'expression de l'énergie moyenne en fonction de la température au théorème de l'équipartition de l'énergie.

IV. Théorème d'équipartition de l'énergie

1) Approximation classique de la loi de Boltzmann

Approximation classique : lorsque les écarts entre les niveaux d'énergie sont très faibles devant l'agitation thermique $k_B T$ (donc à haute température), on peut négliger la quantification de l'énergie et considérer que l'énergie varie de manière continue.

Dans cette approximation, la probabilité pour qu'une particule ait son énergie comprise entre E et

$E+dE$ est : $dp(E) =$

où $g(E)dE$ est le nombre d'états d'énergie E comprise entre E et $E+dE$

2) Degré de liberté quadratique

On appelle **degré de liberté** ξ d'une particule :

-
-

Exemple d'une molécule monoatomique, 6 degrés de liberté : $x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$

Attention : signification différente de celle de la mécanique

Un **degré de liberté** ξ est dit **quadratique** si l'énergie de la particule est une fonction quadratique de ξ :
 $E = a\xi^2 + E'$ où a est une constante non nulle et E' est une fonction des autres degrés de liberté

On n'étudiera que des degrés de liberté quadratiques indépendants :

Exemples :

- énergie cinétique d'une molécule monoatomique
- énergie potentielle de pesanteur
- énergie potentielle d'une particule dans un puits de potentiel harmonique à 1 dimension

3) Energie d'agitation thermique associée à un degré de liberté quadratique – Théorème d'équipartition de l'énergie

Théorème d'équipartition de l'énergie : dans un système à l'équilibre thermique à la température T , dans le cadre de l'approximation classique (donc si l'écart entre niveaux d'énergie est faible devant $k_B T$), l'énergie moyenne par particule associée à chaque degré de liberté quadratique est :

CE : Connaître et exploiter la contribution $k_B T/2$ par degré quadratique à l'énergie moyenne.
Rem :

CE : Relier l'expression de l'énergie moyenne dans un puits de potentiel infini en fonction de la température au théorème de l'équipartition de l'énergie.

Dans le puits de potentiel infini à une dimension, $V = 0$ et $E =$

Donc une particule n'a qu'un seul degré de liberté quadratique indépendant. On en déduit qu'à l'équilibre thermique et à haute température (donc dans l'approximation classique), l'énergie moyenne d'une particule est

$$\langle E_{\text{particule}} \rangle =$$

C'est le résultat qui a été démontré au para graphe III.6.

4) Contribution d'un degré de liberté quadratique à la capacité thermique molaire

CE : Dénombrer les degrés de libertés énergétiques quadratiques indépendants et en déduire la capacité thermique molaire d'un système.

Pour chaque degré de liberté quadratique $\langle E_{\text{particule}} \rangle =$

D'où l'énergie interne d'un système de N particules : $U =$

et l'énergie interne molaire : $U_m =$

D'où la capacité thermique molaire à volume constant : $C_{v,m} =$

Chaque

V. Capacités thermiques classiques des gaz et des solides

1) Théorie classique de la capacité thermique des gaz parfaits

a) Capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait monoatomique

Hypothèse : gaz parfait (pression faible) et on ne tient pas compte du poids alors l'énergie potentielle est nulle.

Une molécule de gaz monoatomique est assimilée à un point matériel de masse m .

Energie cinétique $E_c = \frac{1}{2} m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$.

Elle a donc 3 degrés de liberté quadratiques correspondant aux 3 mouvements dans les 3 directions de l'espace. D'après le théorème d'équipartition de l'énergie :

AN : $C_{V,m} =$

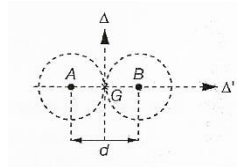
Expérimentalement, pour une pression très faible, à 20°C, pour He : $C_{V,m} = 12,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Cette expression permet de trouver rapidement la vitesse quadratique moyenne d'une mole de molécule à la température T :

b) Capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait diatomique

On modélise une molécule diatomique par deux points A et B rigidement liés (la distance AB est fixée). La position de la molécule est repérée par :

- Les trois coordonnées de son barycentre G
- Deux angles θ et φ (la rotation autour de (AB) n'intervient pas car les atomes sont ponctuels)



Les deux angles rajoutent 2 termes quadratiques de la forme $\frac{1}{2}J\omega^2$ dans l'énergie cinétique de la molécule (énergies cinétiques de rotation d'un solide autour d'un axe fixe avec J le moment d'inertie)

$E_c =$

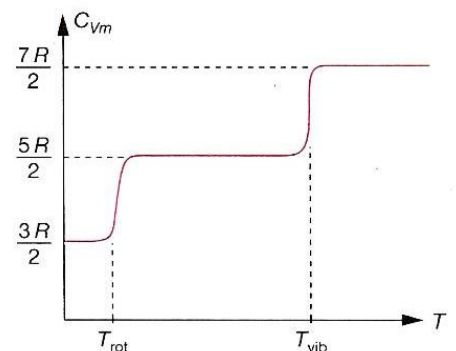
Elle a donc degrés de liberté quadratiques d'où d'après le théorème d'équipartition de l'énergie :

c) Limites de la description classique

Relevé expérimental de la capacité thermique d'un gaz parfait diatomique comme le dihydrogène en fonction de la température :

On observe :

- La loi $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ est bien vérifiée entre
- Si $T \ll T_{\text{rot}}$,
- Si $T \sim T_{\text{rot}}$,
- Si $T \gg T_{\text{vib}}$,



On suppose variable la distance d entre les deux atomes.

Cela rajoute deux termes quadratiques à l'énergie de la molécule : un terme d'énergie cinétique et un terme d'énergie potentielle avec un modèle harmonique.

On dénombre degrés de liberté quadratiques donc $C_{V,m} =$

- Si $T \sim T_{\text{vib}}$,

Voir TD ThS2 ex 5

2) Capacité thermique des solides

Hypothèses : solides monoatomiques, isolants (on néglige la capacité thermique des électrons de conduction), et non magnétiques (on néglige la capacité thermique des moments magnétiques nucléaires).

On ne calcule donc que la capacité thermique due au réseau cristallin qui est la plus élevée.

Modèle classique :

Les atomes d'un solide occupent des positions précises dans la structure cristalline. Sous l'effet de l'agitation thermique, ils vibrent autour de ces positions. On repère la position d'un atome par ses 3 coordonnées x, y, z de déplacement autour de sa position d'équilibre.

Son énergie cinétique est $E_c =$

Son énergie potentielle n'est pas nulle puisque les atomes sont liés dans le réseau cristallin. Cette énergie est minimale pour la position d'équilibre $x=y=z=0$. Et pour un déplacement faible de l'atome, un DL du second ordre donne une énergie potentielle harmonique :

$E_p =$

$E_{\text{atome}} =$

Loi de Dulong et Petit : Un atome dans un solide a donc degrés de liberté quadratiques et d'après le théorème d'équipartition de l'énergie :

Numériquement :

Relevé expérimental de la capacité thermique d'un solide :

Cette théorie classique ne rend pas du tout compte de la variation de $C_{V,m}$ avec la température. $C_{V,m}$ tend vers 0 lorsque T tend vers 0 (Tracé pour Si ci-contre).

Modèle d'Einstein quantique (Pas de CE):

Pour interpréter cette observation, il faut tenir compte de la quantification de l'énergie des atomes dans le réseau cristallin. Le modèle d'Einstein quantique assimile les atomes à des oscillateurs harmoniques quantiques indépendants...

Voir TD ThS ex 6

