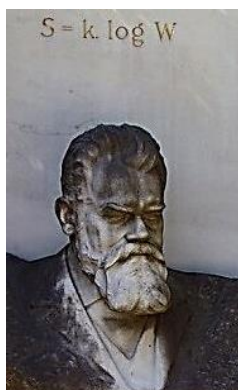


Chapitre T5. Eléments de thermodynamique statistique



Ludwig Eduard Boltzmann (1844 - 1906) est un physicien et philosophe autrichien.

Il est considéré comme le père de la physique statistique. A l'aide de son équation cinétique dite « de Boltzmann », il a théorisé de nombreuses équations de mécanique des fluides et de cinétique des gaz.

Il a établi une expression de l'entropie d'un système à l'équilibre $S = k_B \cdot \ln \Omega$ où $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann et Ω le nombre de micro-états i.e. de configurations microscopiques correspondant à un état d'équilibre macroscopique donné. C'est cette formule qui est à l'origine de l'interprétation de l'entropie en terme de désordre.

INTRO :

La thermodynamique statistique est une théorie dont l'objectif est de prévoir les propriétés macroscopiques d'un matériau en se basant sur les propriétés des particules microscopiques (atomes, molécules, électrons, ions...) qui le composent. L'étude statistique est adaptée compte tenu du nombre de particules contenues dans un volume macro- ou méso-scopique (cf § A.1).

Ce chapitre introduit les démarches et les résultats obtenus en thermodynamique statistique. En particulier, on développera des raisonnements permettant d'obtenir les valeurs des capacités thermiques des gaz parfaits et des solides.

Buts de ce chapitre : Introduire le facteur de Boltzmann par l'étude de l'atmosphère isotherme ; par un traitement statistique, définir l'énergie interne et relier les fluctuations d'énergie à la capacité thermique ; énoncer le théorème d'équipartition de l'énergie et l'appliquer aux cas des gaz parfaits et des solides cristallins.

Prérequis :

MPSI : Mécanique et Thermodynamique

MP : Physique quantique

Plan du chapitre :

- A) Descriptions microscopique et macroscopique de la matière 2
 - 1) Echelles d'étude – Définitions et ODG (*rappels*) 2
 - 2) Agitation thermique 2
 - 3) Macro-état et micro-état 3
- B) Facteur de Boltzmann 4
 - 1) Modèle de l'atmosphère isotherme (*Cours-TD*) 4
 - 2) Probabilité de présence – Facteur de Boltzmann 5
- C) Systèmes à spectre discret d'énergies 6
 - 1) Probabilité d'occupation d'un état d'énergie par une particule 6
 - 2) Energie moyenne et fluctuations d'énergie 7
 - 3) Système à deux niveaux non dégénérés d'énergies $\pm \epsilon$ (*Cours-TD*) 8
 - 4) Système de particules dans un puits de potentiel infini (*Cours-TD*) 11
- D) Systèmes à énergie continue – Capacités thermiques classiques 13
 - 1) Approximation classique – Théorème d'équipartition de l'énergie 13
 - 2) Capacité thermique molaire à volume constant des gaz parfaits 13
 - 3) Capacité thermique molaire des solides 16

A) Descriptions microscopique et macroscopique de la matière

1) Echelles d'étude – Définitions et ODG (rappels)

Suivant l'échelle d'étude, une même situation physique peut être appréhendée et décrite différemment.

Ex : A notre échelle, échelle « macroscopique », un solide est caractérisé par une structure indéformable et continue. A un niveau atomique ou moléculaire, échelle « microscopique », un solide cristallin correspond à un arrangement périodique de ses particules constitutives.

On distingue trois échelles :

♦ **ECHELLE MACROSCOPIQUE** : échelle correspondant au domaine observable à l'œil nu.

Taille caractéristique : supérieure au millimètre.

Un volume de taille macroscopique contient un très grand nombre N de particules constitutives de la matière. **ODG de N : $N \sim \mathcal{N}_A$ avec $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ le nombre d'Avogadro.**

♦ **ECHELLE MICROSCOPIQUE** : échelle correspondant aux particules (atomes, molécules, ions) constitutives de la matière.

Taille caractéristique : le nanomètre.

Un volume de taille microscopique contient quelques particules constitutives de la matière.

♦ **ECHELLE MESOSCOPIQUE** : échelle intermédiaire : petite devant l'échelle macroscopique et assez grande devant l'échelle microscopique pour que les « grandeurs d'état intensives » ($\rho, T, P \dots$) soient définies.

Taille caractéristique : le micromètre.

Un volume de taille mésoscopique contient un très grand nombre de particules (cf exemple ci-dessous).

Aux échelles macro- et méso-scopiques, la matière paraît continue mais pas à l'échelle microscopique.

↻ Exercice classique : Evaluer le nombre de molécules d'eau dans un verre d'eau (volume macroscopique) puis dans un volume de $1 \mu\text{m}^3$ (volume mésoscopique) pour l'eau à l'état gazeux.

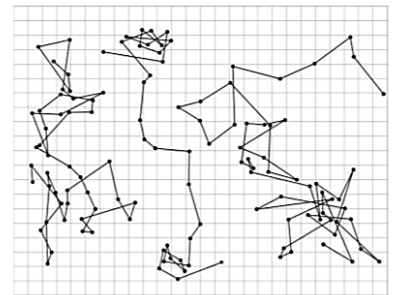
2) Agitation thermique

Même lorsque la matière est immobile à l'échelle macroscopique, les particules sont constamment en mouvement. On parle **d'agitation thermique** qui correspond à un mouvement désordonné des particules.

Au début du XX^e siècle, Jean Perrin, physicien français, expliqua le mouvement brownien i.e. le mouvement de particules P de taille de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ en suspension dans un liquide L par des observations au microscope. Le mouvement brownien d'une particule P est dû aux chocs qu'elle subit de la part des particules du liquide L qui sont en mouvement d'agitation thermique.

Dans un liquide ou un gaz (états fluides), les particules se déplacent donc en s'entrechoquant continuellement.

Dans un solide : les particules vibrent autour de leur position d'équilibre, cf § D.3.



Reproduction d'un dessin de Perrin dans *Mouvement brownien et réalité moléculaire*. Sont représentées ici trois trajectoires de particules de mastic d'environ $1 \mu\text{m}$ de diamètre. Les positions successives des particules, pointées toutes les 30 secondes, sont reliées par des segments.

3) Macro-état et micro-état

♦ **Un système thermodynamique est un échantillon de matière de taille macroscopique ou mésoscopique.** A ces échelles, on ne perçoit pas les particules individuellement (on ne perçoit pas l'agitation thermique) mais uniquement des effets moyens dus à un grand nombre N de particules.

À l'échelle **macroscopique**, l'état du système, appelé **macro-état**, est caractérisé par des paramètres d'état tels que le volume V , la pression P et la température T . La thermodynamique associe à un état macroscopique des fonctions d'état telles que l'énergie interne U .

♦ **À l'échelle microscopique, l'état du système thermodynamique, appelé micro-état**, est caractérisé :

- par les positions et vitesses de chacune des particules (description classique)
- ou par la fonction d'onde des particules (description quantique)

La description à l'échelle microscopique est beaucoup plus complète que la description à l'échelle macroscopique, mais elle demande de manipuler une quantité énorme d'informations : pour un échantillon de matière de taille macroscopique, on a $N \sim 10^{23}$!

♦ Un système à l'**équilibre thermodynamique** est dans un **macro-état invariable au cours du temps**.

Ce macro-état correspond à un très grand nombre de micro-états différents compatibles avec les paramètres d'état.

On introduit p_α la probabilité de trouver le système dans le micro-état α à un instant quelconque.

La thermodynamique statistique donne le moyen de calculer, pour un système à l'équilibre dans des conditions données, les probabilités p_α des micro-états.

Dans le cas d'un système thermodynamique, constitué de particules indépendantes, à l'équilibre thermique avec un thermostat de température T , la **loi de Boltzmann** permet de calculer les probabilités p_α des micro-états.

Au § B, on établit cette loi sur un exemple (gaz parfait isotherme dans le champ de pesanteur) et on admettra sa généralisation.

B) Facteur de Boltzmann

1) Modèle de l'atmosphère isotherme (Cours-TD)

a) Relation fondamentale de la statique des fluides (= RFSF)

◆ Cadre de l'étude / Hypothèses :

- On étudie un fluide (par exemple l'atmosphère) **macroscopiquement au repos** dans le référentiel terrestre \mathcal{R} supposé galiléen.

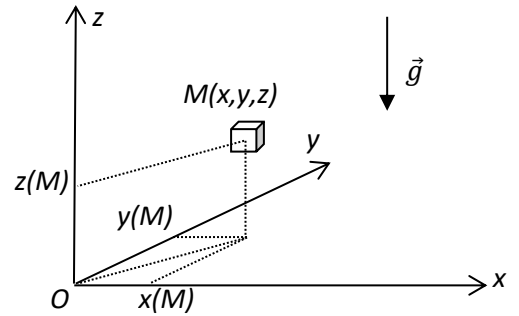
Le fluide est à l'**état d'équilibre thermodynamique local** : l'équilibre thermodynamique est atteint à l'échelle **mésoscopique** mais pas à l'échelle macroscopique. Les paramètres d'état dépendent donc du point M considéré : pression $P(M)$, masse volumique $\rho(M)$...

- Le **champ de pesanteur** $\vec{g} = -g\vec{u}_z$ est supposé **uniforme**.

- On note (Oz) l'axe vertical **ascendant**.

◆ Description du système étudié :

On considère une « **particule de fluide** » : parallélépipède centré en $M(x,y,z)$ (centre d'inertie) de volume **mésoscopique** noté $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$.



◆ Résultats de la mise en équation du problème :

La pression ne dépend que de la variable z : $P(x, y, z) = P(z)$.

On obtient la **relation fondamentale de la statique des fluides (= RFSF) avec Oz verticale ascendante** :

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g$$

→ La RFSF rend compte de la diminution de la pression avec l'altitude.

⇒ **Démonstration à connaître** : établir ces résultats par une étude mécanique de la particule de fluide.

Rq : - La résultante des forces de pression sur la particule de fluide peut s'écrire : $d\vec{F}_p = -\overrightarrow{grad}P \cdot d\tau$.

- Si on choisit (Oz) descendant, la relation précédente s'écrit : $\frac{dP}{dz} = +\rho g$.

b) Intégration de la RFSF pour l'atmosphère isotherme (ou pour un gaz isotherme)

◆ Modélisation de l'atmosphère :

- Atmosphère **isotherme** : La température T est supposée uniforme $T = cste$.

- Hypothèse du **gaz parfait** : l'air (constitué d'environ 80% de N_2 et 20% de O_2) est assimilé à un gaz parfait de masse molaire $M_a = 29 \text{ g.mol}^{-1}$ et dont la masse volumique s'écrit $\rho(M) = \frac{M_a P(M)}{RT}$.

⇒ **Exercice classique** : Retrouver la valeur de M_a et l'expression de $\rho(M)$. Données : $M(N) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

◆ Evolution de la pression et de la densité particulière avec l'altitude :

La RFSF se réécrit : $\frac{dP}{dz} = -\frac{M_a g}{RT} P$ où $\frac{M_a g}{RT} = cste = \frac{1}{H}$

Au sein de l'atmosphère isotherme, on a :

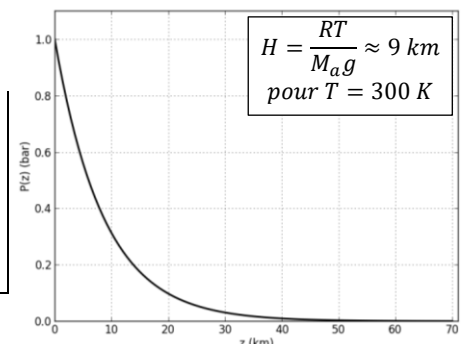
■ Pression : $P(z) = P_0 e^{-\frac{M_a g z}{RT}}$

■ Densité particulière : $n^*(z) = \frac{N}{V} = n^*_0 e^{-\frac{M_a g z}{RT}}$

avec $P(z=0) = P_0$ et $n^*_0 = n^*(z=0) = \frac{N_A P_0}{RT}$

⇒ **Démonstration à connaître** : établir les expressions de $P(z)$ et $n^*(z)$.

Rq : Intégration de la RFSF pour un fluide incompressible, cf TD.



2) Probabilité de présence – Facteur de Boltzmann

a) Cas de l'atmosphère isotherme

Les molécules du gaz sont en mouvement permanent. Il est impossible de préciser où chaque molécule se trouve à un instant donné. Cependant, à partir de la densité particulière, on peut trouver la probabilité $dp(z)$ pour une molécule de se trouver dans un volume entre les altitudes z et $z + dz$. On a :

$$dp(z) = \frac{dN(z)}{N}$$

avec $dN(z)$ le nombre de molécules entre z et $z + dz$ et N le nombre total de molécules

On peut écrire la densité particulière sous la forme :

$$n^*(z) = n^*_0 e^{-\frac{m_a g z}{k_B T}}$$

Avec $m_a = \frac{M_a}{N_A}$ la masse d'une « molécule d'air »

et $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ la **constante de Boltzmann**

La probabilité $dp(z)$ pour une molécule de se trouver dans un volume entre les altitudes z et $z + dz$ est :

$$dp(z) = A \cdot e^{-\frac{E_p(z)}{k_B T}} \cdot dz$$

avec A une constante et $E_p(z) = m_a g z$

Cette probabilité $dp(z)$ est appelée **POIDS DE BOLTZMANN**.

La probabilité $dp(z)$ est proportionnelle au facteur $e^{-\frac{E_p(z)}{k_B T}}$ appelé **FACTEUR DE BOLTZMANN**.

L'argument de l'exponentielle est le rapport de deux énergies :

- $E_p(z) = m_a g z$ l'énergie potentielle de pesanteur d'une molécule à l'altitude z ,
- $k_B T$ l'énergie d'agitation thermique typiquement disponible par molécule, à la température T .

NB : le facteur de Boltzmann est parfois noté $e^{-\beta E_p(z)}$ avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

➔ **Démonstration à connaître** : Justifier l'expression de $dp(z)$.

Le facteur de Boltzmann met en évidence la compétition entre :

- le poids qui a tendance à entraîner les molécules vers les basses altitudes,
- l'agitation thermique qui donne aux molécules un mouvement désordonné et leur permet d'accéder aux hautes altitudes.

b) Généralisation

On admet la généralisation du résultat précédent :

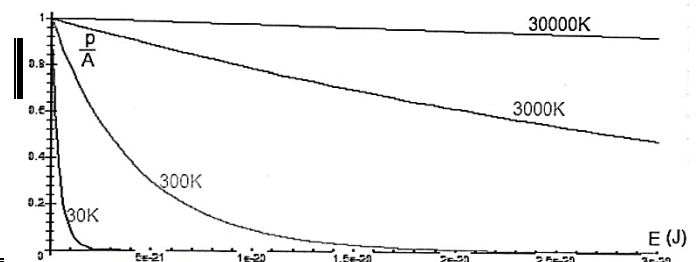
Soit un système à **l'équilibre thermique avec un thermostat de température T** .

Le système est constitué de **particules indépendantes***, i.e. n'interagissant pas entre elles.

La probabilité p pour une particule d'être dans un état d'énergie E est proportionnelle au **facteur de Boltzmann** :

$$p = A \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}} \text{ avec } A \text{ une constante}$$

- ① La probabilité est maximale pour E minimale.
- ② Pour des états d'énergie comprise entre E et $E + \Delta$, si la température est telle que $k_B T \gg \Delta$ alors les états sont pratiquement équiprobables.



➔ Etablir ②.

* Pour l'atmosphère isotherme, les particules sont effectivement indépendantes puisqu'on a fait l'hypothèse d'un gaz parfait. Plus généralement, les particules sont supposées indépendantes lorsque l'énergie des interactions intermoléculaires est négligeable par rapport à l'énergie totale.

C) Systèmes à spectre discret d'énergies

Cadre de l'étude :

On étudie l'énergie d'un système à l'équilibre thermique à la température T composé de N particules identiques et indépendantes ayant des niveaux d'énergie discrets (cf ChMQ2) et non dégénérés :

- l'énergie d'une particule est quantifiée : valeurs possibles $E_1 < E_2 < E_3 \dots$
- un niveau non dégénéré est un niveau qui correspond à un unique état quantique.

1) Probabilité d'occupation d'un état d'énergie par une particule

a) Normalisation de la probabilité – Fonction de partition

La probabilité p_i pour une particule d'occuper l'état d'énergie E_i est :

$$p_i = A \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

On détermine A avec la condition de normalisation :

$$\sum_i p_i = 1$$
$$\Leftrightarrow A = \frac{1}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$$

On introduit Z la FONCTION DE PARTITION définie par :

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

Ainsi, la probabilité pour une particule d'occuper l'état d'énergie E_i s'écrit :

$$p_i = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

b) Population d'un état d'énergie

La POPULATION d'un état d'énergie E_i est le nombre moyen $\langle N_i \rangle$ de particules occupant cet état :

$$\langle N_i \rangle = N \cdot p_i = \frac{N}{Z} \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

Avec N le nombre total de particules dans le système.

Rq : Le nombre N_i de particules occupant l'état d'énergie E_i à un instant quelconque fluctue autour de $\langle N_i \rangle$. Lorsque $\langle N_i \rangle$ est élevé, à chaque instant, l'approximation $N_i \approx \langle N_i \rangle$ est vérifiée.

c) Rapport de probabilités entre deux états

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

Soient deux états d'énergies respectives E_i et E_j , on a :

$$\frac{\langle N_i \rangle}{\langle N_j \rangle} = \frac{p_i}{p_j} = \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{k_B T}\right)$$

On note $\Delta = |E_i - E_j|$.

$\forall T$, la population de l'état de plus basse énergie est la plus élevée.

- si $k_B T \ll \Delta$, la population de l'état de plus haute énergie est négligeable devant la population du niveau le plus bas ;
- si $k_B T \gg \Delta$, les populations des deux niveaux d'énergie sont quasiment identiques.

2) Energie moyenne et fluctuations d'énergie

a) Energie moyenne d'une particule

Au cours du temps, l'énergie $E_{particule}$ d'une particule du système varie aléatoirement en passant par les différentes valeurs possibles E_i .

L'énergie moyenne d'une particule s'écrit :

$$\langle E_{particule} \rangle = \overline{E_{particule}} = \sum_i p_i \cdot E_i$$

Avec p_i la probabilité pour la particule d'occuper l'état d'énergie E_i

Rq : Les particules du système étant identiques, $\langle E_{particule} \rangle$ est la même pour toutes les particules du système, mais à un instant donné, deux particules n'ont pas forcément la même énergie.

b) Energie moyenne du système

L'énergie du système est la somme des énergies des N particules qui le composent. Elle varie au cours du temps puisque les énergies des différentes particules varient.

L'énergie moyenne d'un système composé de N particules identiques et indépendantes s'écrit :

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

D'après l'expression de $\langle E_{particule} \rangle$, on a :

$$\langle E \rangle = \sum_i N \cdot p_i \cdot E_i = \sum_i \langle N_i \rangle \cdot E_i$$

c) Fluctuations de l'énergie

◆ Pour caractériser la dispersion des valeurs de l'énergie d'une particule autour de sa valeur moyenne, on introduit l'**écart quadratique moyen** (= variance) :

$$\begin{aligned} \sigma^2(E_{particule}) &= \langle (E_{particule} - \langle E_{particule} \rangle)^2 \rangle \\ \Leftrightarrow \sigma^2(E_{particule}) &= \langle E_{particule}^2 \rangle - \langle E_{particule} \rangle^2 \end{aligned}$$

☞ Exercice classique : Justifier l'équivalence entre ces deux expressions.

Les **fluctuations de l'énergie d'une particule** autour de sa valeur moyenne s'expriment avec l'**écart-type** :

$$\begin{aligned} \sigma(E_{particule}) &= \Delta E_{particule} = \sqrt{\langle (E_{particule} - \langle E_{particule} \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle E_{particule}^2 \rangle - \langle E_{particule} \rangle^2} \\ \Leftrightarrow \sigma(E_{particule}) &= \sqrt{\sum_i p_i \cdot (E_i - \langle E_{particule} \rangle)^2} = \sqrt{\sum_i p_i \cdot E_i^2 - \left(\sum_i p_i \cdot E_i \right)^2} \end{aligned}$$

Rq : $\sigma(E_{particule})$ peut a priori être du même ODG que $\langle E_{particule} \rangle$.

◆ Les N 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 (cf cours mathématiques).

Ainsi, pour un système de N particules identiques et indépendantes :

$$\sigma^2(E) = N \cdot \sigma^2(E_{particule})$$

Les **fluctuations relatives** de l'énergie d'un système de N particules identiques et indépendantes vérifient la relation suivante :

$$\frac{\sigma(E)}{\langle E \rangle} = \frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \frac{\sigma(E_{particule})}{\langle E_{particule} \rangle}$$

→ ① Les **fluctuations relatives de l'énergie** du système **diminuent lorsque la taille du système augmente**.

→ ② Pour un système thermodynamique, l'approximation $E \approx \langle E \rangle$ est vérifiée à chaque instant.

On admet que **l'énergie interne U du système est égale à l'énergie moyenne du système** :

$$U = \langle E \rangle$$

⇒ **Démonstrations à connaître** : établir l'expression des fluctuations relatives de l'énergie du système et justifier ②.

d) Expressions avec la fonction de partition Z

On peut montrer, cf ci-dessous et TD, que les caractéristiques (moyenne et écart-type) de l'énergie d'une particule peuvent s'exprimer à partir des dérivées de la fonction de partition Z :

$$\langle E_{particule} \rangle = - \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \beta}$$

$$\sigma^2(E_{particule}) = \frac{\partial^2(\ln Z)}{\partial \beta^2}$$

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

⇒ **Exercice classique** : Etablir la relation $\langle E_{particule} \rangle = - \frac{\partial(\ln Z)}{\partial \beta}$.

3) Système à deux niveaux non dégénérés d'énergies $\pm \varepsilon$ (Cours-TD)

On poursuit les développements des § 1 et 2 dans le cas particulier où les particules ont uniquement deux états possibles.

a) Exemples de systèmes modélisables par un système à deux niveaux

◆ Un cristal paramagnétique qui contient des atomes ou des ions de spin $\frac{1}{2}$ et que l'on soumet à un champ magnétique extérieur, parallèle au moment magnétique de spin, de norme B (cf TD) : l'énergie d'une particule ne peut prendre que les valeurs $\pm \varepsilon = \pm \mu_B \cdot B$.

◆ Un système à M niveaux non régulièrement espacés (comme un atome) peut être modélisé par un système à deux niveaux lorsque ses deux premiers niveaux ont une énergie beaucoup plus basse que le troisième. Si la température n'est pas suffisante pour peupler le troisième niveau (et les suivants), on peut considérer seulement les deux premiers.

Dans la suite, on étudie un système à deux niveaux :

- un état fondamental d'énergie $E_1 = -\varepsilon$

- un état excité d'énergie $E_2 = +\varepsilon$

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

Rq : Parfois, on pose $E_1 = 0$ et $E_2 = \Delta$.

b) Rappel : fonctions hyperboliques

Dans la suite, on exprime les populations, l'énergie et la capacité thermique à l'aide des fonctions hyperboliques ainsi définies :

$$\cosh(x) = ch(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

$$\sinh(x) = sh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

$$\tanh(x) = th(x) = \frac{sh(x)}{ch(x)}$$

Elles vérifient les propriétés suivantes :

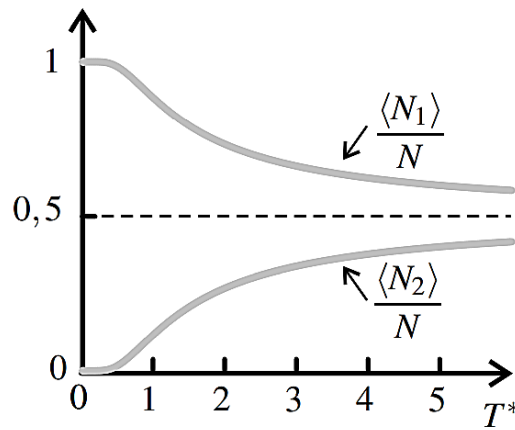
$$ch^2(x) - sh^2(x) = 1; \quad \frac{dch(x)}{dx} = sh(x); \quad \frac{dsh(x)}{dx} = ch(x); \quad \frac{dth(x)}{dx} = 1 - th^2(x)$$

c) Population des deux états d'énergie

Les populations des états s'écrivent :

$$\langle N_1 \rangle = N \cdot \frac{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{2 \cdot ch\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \quad \text{et} \quad \langle N_2 \rangle = N \cdot \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{2 \cdot ch\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}$$

➤ Exercice classique : Démontrer ces expressions.



$$\text{avec } T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}$$

| Commentaires :

- A **basse température** i.e. pour $T \ll \Theta = \frac{\varepsilon}{k_B}$, le niveau excité n'est quasiment pas peuplé et $\langle N_1 \rangle \approx N$.
- A **haute température** i.e. pour $T \gg \Theta = \frac{\varepsilon}{k_B}$, les populations des deux niveaux sont à peu près égales : $\langle N_1 \rangle \approx \langle N_2 \rangle \approx \frac{N}{2}$ et $\langle N_1 \rangle > \langle N_2 \rangle$.

☛ À haute température, les particules ne sont pas toutes dans l'état excité !

d) Energie moyenne du système

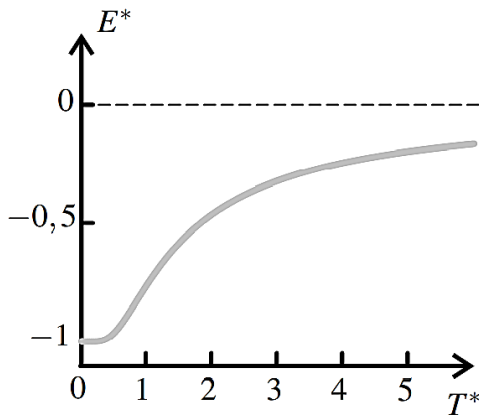
L'énergie moyenne d'une particule s'écrit :

$$\langle E_{particule} \rangle = -\varepsilon \cdot th\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

L'énergie moyenne d'un système composé de N particules identiques et indépendantes s'écrit :

$$\langle E \rangle = -N \cdot \varepsilon \cdot th\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

➤ Exercice classique : Démontrer ces expressions.



avec $T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}$ et $E^* = \frac{\langle E \rangle}{N\varepsilon} = \frac{\langle E_{particule} \rangle}{\varepsilon}$

Commentaires :

- **L'énergie augmente avec la température T** car $\frac{\langle N_2 \rangle}{\langle N_1 \rangle} = \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)$ augmente avec T .
- A **basse température** i.e. pour $T \ll \Theta = \frac{\varepsilon}{k_B}$, $\langle E \rangle \rightarrow -N \cdot \varepsilon$. Ce qui est cohérent avec les limites des populations à basse température : $\langle N_1 \rangle \approx N$ et $\langle N_2 \rangle \rightarrow 0$.
- A **haute température** i.e. pour $T \gg \Theta = \frac{\varepsilon}{k_B}$, $\langle E \rangle \rightarrow 0$. Ce qui est cohérent avec les limites des populations à haute température : $\langle N_1 \rangle \approx \langle N_2 \rangle \approx \frac{N}{2}$.
- $\forall T, \langle E \rangle < 0$ car $\forall T, \langle N_1 \rangle > \langle N_2 \rangle$.

e) Capacité thermique du système et fluctuations de l'énergie

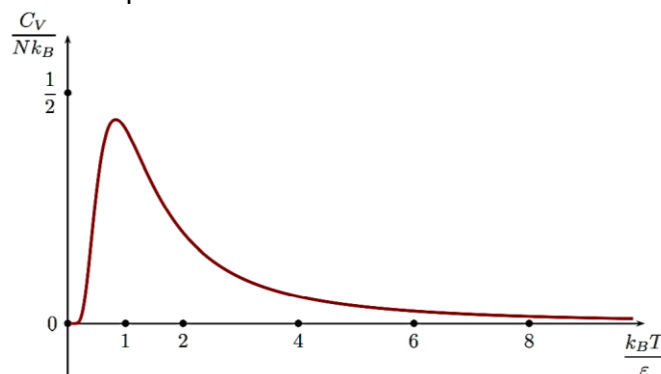
◆ On introduit la capacité thermique à volume constant du système :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)_V = N \cdot \frac{d\langle E_{particule} \rangle}{dT}$$

Pour un système à deux niveaux d'énergies $\pm\varepsilon$, on a :

$$C_V = N \frac{\varepsilon^2}{k_B T^2} \left(1 - \text{th}^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right)$$

➡ Exercice classique : Etablir cette expression.



Commentaires :

- A **basse température** i.e. pour $T \ll \frac{\varepsilon}{k_B}$, $C_V \rightarrow 0$ car seul le niveau fondamental est peuplé et une faible augmentation de température ne suffit pas pour changer les populations.
- A **haute température** i.e. pour $T \gg \frac{\varepsilon}{k_B}$, $C_V \rightarrow 0$ car les deux niveaux sont équiprobables et une augmentation de température ne change pas les populations.
- Pour $T \approx \Theta = \frac{\varepsilon}{k_B}$, C_V **passé par un maximum**. C'est autour de cette température que les populations des deux niveaux varient le plus vite avec la température.

◆ Lien entre fluctuations d'énergie et capacité thermique

D'après § C.2.c, les fluctuations de l'énergie d'une particule autour de sa valeur moyenne sont caractérisées par :

$$\sigma(E_{particule}) = \Delta E_{particule} = \sqrt{\langle E_{particule}^2 \rangle - \langle E_{particule} \rangle^2}$$

Pour un système à deux niveaux d'énergies $\pm \varepsilon$, on a :

$$\sigma(E_{particule}) = \varepsilon \sqrt{1 - th^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}$$

Ainsi, pour le système de N particules, on a :

$$\sigma(E) = \varepsilon \cdot \sqrt{N} \cdot \sqrt{1 - th^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}$$

D'après l'expression de C_V , on conclut que :

$$C_V = \frac{\sigma(E)^2}{k_B T^2} \Leftrightarrow \sigma(E) = \sqrt{C_V \cdot k_B \cdot T}$$

Cette relation se généralise à tout système thermodynamique en équilibre avec un thermostat.

Ce sont les fluctuations de l'énergie qui expliquent l'origine physique de la capacité thermique i.e. de la capacité d'un système à stocker de l'énergie.

⇒ Exercice classique : Démontrer ces expressions.

NB : A basse température i.e. pour $T \ll \frac{\varepsilon}{k_B}$, $\sigma(E) \rightarrow 0$. Ce qui est cohérent avec le fait que toutes les particules sont de manière quasi-certaine dans l'état fondamental.

4) Système de particules dans un puits de potentiel infini (Cours-TD)

On poursuit les développements des § 1 et 2 dans le cas particulier où les particules, de masse m , sont confinées dans un **puits de potentiel infini unidimensionnel** de largeur a . On exploite donc les résultats obtenus au ChMQ2, notamment l'expression des niveaux d'énergie :

$$E_n = n^2 \cdot E_1 \quad \text{pour } n \in \mathbb{N}^*$$

avec $E_1 = \frac{h^2}{8ma^2}$ l'énergie de confinement d'une particule dans ce puits.

Hypothèse : l'énergie de confinement est faible devant l'énergie d'agitation thermique : $E_1 \ll k_B T$

a) Exemple de système modélisable par un ensemble de particules dans un puits de potentiel infini

On enferme de l'Hélium gazeux, assimilé à un gaz parfait, dans une enceinte unidimensionnelle de largeur a (ODG : $a \approx 10 \text{ cm}$ par exemple): on a N atomes d'Hélium indépendants de masse m pouvant se déplacer librement sur l'intervalle $x \in [0, a]$. Le gaz est à l'équilibre à la température T ambiante.

⇒ Exercice classique : Pour cet exemple, l'hypothèse $\{E_1 \ll k_B T\}$ est-elle vérifiée ?

Donnée : $M_{He} = 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Rq : De manière plus générale, l'approximation $E_1 \ll k_B T$ consiste à étudier le système à une température

$$T \gg \theta = \frac{E_1}{k_B} = \frac{h^2}{8ma^2 k_B} \approx 10^{-16} \text{ K}.$$

b) Energie moyenne du système

◆ Expression approchée de la **fonction de partition Z**

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$$\text{avec } \beta = \frac{1}{k_B T}; E_i = i^2 \cdot E_1 \text{ pour } i \in \mathbb{N}^* \text{ et } E_1 = \frac{h^2}{8ma^2}$$

Dans le cas où $E_1 \ll k_B T$, on obtient une expression approchée de la fonction de partition :

$$Z \approx a \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{h^2 \beta}}$$

➔ Exercice classique : Etablir ce résultat en utilisant notamment $\int_0^\infty e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$.

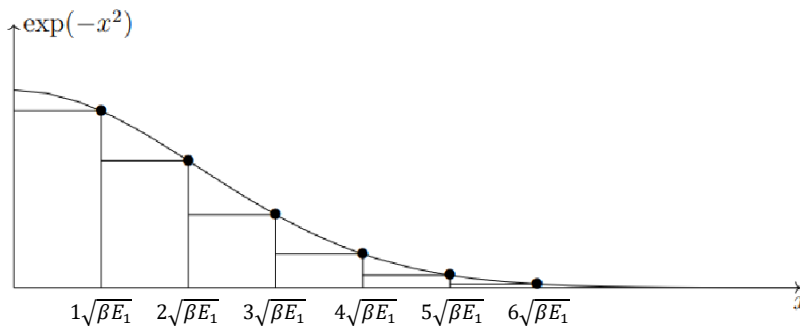
Démarche :

On pose $x = i\sqrt{\beta E_1}$. On trace la courbe $e^{-x^2} = f(x)$ (cf ci-dessous).

i) Montrer que la somme des aires des rectangles à droite correspond à $Z \cdot \sqrt{\beta E_1}$.

ii) Avec l'hypothèse $E_1 \ll k_B T$, en déduire que $Z \cdot \sqrt{\beta E_1} \approx \int_0^\infty e^{-x^2} dx$.

iii) Conclure sur l'expression de Z.



◆ Expressions approchées des **énergies moyennes**

Avec l'hypothèse $E_1 \ll k_B T$, on obtient :

l'énergie moyenne d'une particule : $\langle E_{particule} \rangle \approx \frac{1}{2} k_B T$

l'énergie moyenne du système composé de N particules identiques et indépendantes : $\langle E \rangle \approx \frac{N}{2} k_B T$

➔ Exercice classique : Etablir l'expression de $\langle E_{particule} \rangle$ en utilisant la relation entre $\langle E_{particule} \rangle$ et Z .

Dans la suite, on verra que le résultat obtenu pour l'énergie moyenne d'une particule se généralise : il s'agit du théorème de l'équipartition de l'énergie.

D) Systèmes à énergie continue – Capacités thermiques classiques

1) Approximation classique – Théorème d'équipartition de l'énergie

◆ **Approximation classique** : lorsque les niveaux d'énergie $E_1 < E_2 < E_3 \dots$ des particules sont très serrés, i.e. que leurs écarts sont très faibles devant l'énergie d'agitation thermique $k_B T$, on peut négliger la quantification de l'énergie et considérer que l'énergie varie de manière continue.

◆ Un degré de liberté (= ddl) ξ est dit **QUADRATIQUE** si l'énergie de la particule est une fonction quadratique de ξ i.e. si elle est de la forme :

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

où a est une constante et E' est une fonction des autres degrés de liberté

Ex : L'énergie cinétique d'une particule monoatomique assimilée à un point matériel de masse m s'écrit :

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

→ \dot{x} , \dot{y} et \dot{z} correspondent à 3 ddl quadratiques.

◆ **THEOREME d'EQUIPARTITION de l'ENERGIE** (admis) :

Dans l'approximation classique, pour un système à l'équilibre à la température T , tout degré de liberté quadratique contribue à l'énergie moyenne pour $\frac{1}{2} k_B T$ par particule :

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

⇒ **Exercice classique** : Vérifier la cohérence entre le résultat obtenu au § C.4.b : $\langle E_{particule} \rangle \approx \frac{1}{2} k_B T$ et le théorème de l'équipartition de l'énergie (on s'assurera que les hypothèses sont vérifiées).

Conséquence :

Dans l'approximation classique, pour un système à l'équilibre à la température T , tout degré de liberté quadratique contribue à la capacité thermique molaire à volume constant du système pour $\frac{1}{2} R$.

⇒ **Exercice classique** : Etablir ce résultat.

2) Capacité thermique molaire à volume constant des gaz parfaits

a) Gaz parfait monoatomique classique

Un gaz parfait est monoatomique s'il est constitué d'atomes ($\text{He}_{(g)}$, $\text{Ne}_{(g)}$, $\text{Ar}_{(g)}$). Un atome de ce gaz est assimilable à un point matériel de masse m dont la position est repérée par ses coordonnées (x, y, z) .

Par ailleurs, il n'y a pas d'interaction entre les particules d'un gaz parfait. Ainsi :

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

Un atome d'un gaz parfait classique a **3 degrés de liberté quadratiques indépendants** correspondant aux translations dans les trois directions de l'espace.

D'après le théorème d'équipartition de l'énergie :

$$C_{V,m,GPM} = \frac{3}{2} R \approx 12,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les valeurs expérimentales correspondent bien à la prédiction théorique :

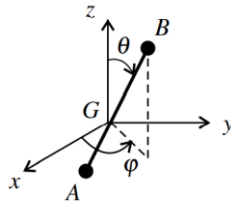
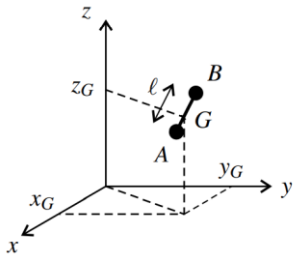
$$\text{à } 293 \text{ K}, C_{V,m,He} = 12,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; C_{V,m,Ar} = 12,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

De plus, la capacité thermique de l'hélium est indépendante de la température sur un domaine de température large de 2000 K, ce qui est aussi conforme à la prédiction théorique.

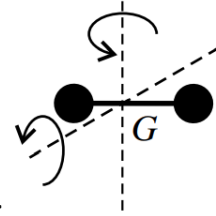
b) Gaz parfait diatomique

◆ Un gaz parfait est diatomique s'il est constitué de molécules constituées de deux atomes ($H_{2(g)}$, $O_{2(g)}$, $CO_{(g)}$). Une molécule de gaz diatomique est assimilable à un segment AB. Sa position est repérée par :

- les coordonnées (x_G, y_G, z_G) de son centre d'inertie
- les angles θ et φ



→ mouvements de rotation :



Une **molécule diatomique rigide d'un gaz parfait classique a 5 degrés de liberté quadratiques** :

- 3 ddl de **translation** dans les trois directions de l'espace
- 2 ddl de **rotation** associés aux angles θ et φ , cf ci-dessus à droite.

D'après le théorème d'équipartition de l'énergie :

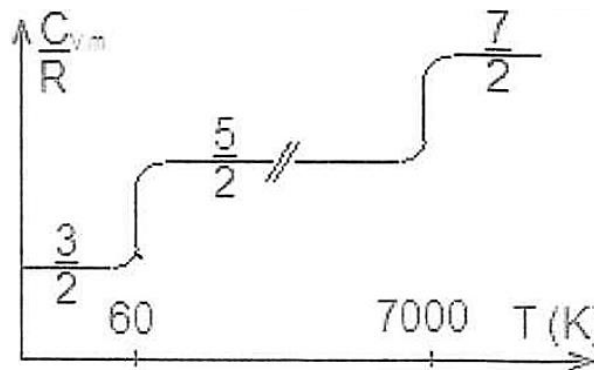
$$C_{V,m,GPD} = \frac{5}{2}R \approx 20,8 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

Aux températures usuelles, les valeurs expérimentales correspondent bien à la prédiction théorique :

$$\text{à } 300 K, C_{V,m,H_2} = 20,5 J.K^{-1}.mol^{-1} ; C_{V,m,N_2} = 20,8 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

◆ Limites du modèle :

Cependant à des températures plus élevées ($> 7000 K$) et plus faibles ($< 60 K$) que les températures usuelles, on observe des écarts avec cette prédiction théorique :



① Pour interpréter l'écart à hautes températures, il faut envisager, en plus des mouvements de translation et de rotation, des **mouvements de vibration**.

On modélise alors la molécule diatomique par deux atomes reliés par un ressort.

On admet que ces mouvements correspondent à 2 degrés de liberté quadratiques supplémentaires.

La prise en compte du mouvement de vibration d'une molécule diatomique d'un gaz parfait conduit à **7 degrés de liberté quadratiques** :

- 3 ddl de **translation**
- 2 ddl de **rotation**
- 2 ddl de **vibration**

D'après le théorème d'équipartition de l'énergie :

$$C_{V,m,GPD} = \frac{7}{2}R \approx 29 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

C'est la valeur vers laquelle la capacité thermique des gaz diatomiques tend lorsque la température augmente.

Le modèle classique n'explique cependant pas pourquoi la capacité thermique varie avec la température et pourquoi la molécule semble rigide aux températures usuelles et non rigide à des températures plus élevées. Pour l'expliquer, il faut prendre en compte la quantification de l'énergie des molécules.

② L'énergie associée à chaque mouvement (translation, rotation, vibration) est en réalité **quantifiée**. La connaissance des niveaux d'énergie permet le calcul de la capacité thermique selon la méthode développée au § C.3-4. Par analogie, on peut donner des résultats approchés à partir de l'ordre de grandeur Δ de l'écart entre deux niveaux d'énergie (pour un mouvement donné) et de comparer T à

$$\Theta = \frac{\Delta}{k_B}$$

- Si $T \gg \Theta$, on peut ignorer la quantification de l'énergie puisque les niveaux sont très serrés et appliquer le théorème d'équipartition de l'énergie.

- Si $T \ll \Theta$, l'agitation thermique n'est pas suffisante pour peupler les niveaux excités et le mouvement correspondant peut être considéré comme « gelé » à cette température. Il ne contribue pas à la capacité thermique.

| Type de mouvement | Ordre de grandeur de Θ |
|-------------------|----------------------------------|
| translation | de 1.10^{-20} à 1.10^{-14} K |
| rotation | de quelques K à 100 K |
| vibration | de 500 à 6000 K |

| | Nombre de ddl « actifs » | $C_{V,m,GPD}$ |
|---------------------------------------|--------------------------|---------------|
| $T \ll \Theta_{rot}$ | | |
| $\Theta_{rot} \ll T \ll \Theta_{vib}$ | | |
| $T \gg \Theta_{vib}$ | | |

3) Capacité thermique molaire des solides

a) Cadre de l'étude

La capacité thermique d'un solide non magnétique est la somme de :

- la capacité thermique du réseau cristallin,
- la capacité thermique des électrons de conduction dans le cas d'un métal.

On s'intéressera ici uniquement à la **capacité thermique du réseau** donc les résultats ne concerneront a priori que des **solides isolants**. Toutefois, la contribution des électrons est faible à température ambiante ainsi les résultats pourront être vérifiés par différents métaux.

On se limitera à des **solides monoatomiques**.

b) Modèle d'Einstein classique de la capacité thermique des solides

◆ Les atomes d'un solide occupent des positions précises correspondant à la structure cristalline. Sous l'effet de l'agitation thermique, ils vibrent autour de ces positions. On peut repérer la position d'un atome de masse m par les trois coordonnées (x, y, z) de son déplacement par rapport à sa position d'équilibre.

Son **énergie cinétique** s'écrit :

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

Pour de petits déplacements de l'atome autour de sa position d'équilibre, son **énergie potentielle** s'écrit (cf MPSI) :

$$E_{p,atome} = ax^2 + by^2 + cz^2, \text{ avec } a, b \text{ et } c \text{ des constantes}$$

Un **atome d'un solide classique** a **6 degrés de liberté quadratiques** :

- 3 proviennent de l'énergie **cinétique de translation**
- 3 proviennent de l'énergie **potentielle de vibration**

D'après le théorème d'équipartition de l'énergie :

$$C_{V,m,solide} = \frac{6}{2}R = 3R \approx 24,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Il s'agit de la **LOI de DULONG et PETIT** (1830).

| Solide | $C_{V,m} \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ |
|--------|---|
| Mg | 24,6 |
| Si | 24,7 |
| Fe | 22,2 |
| Cu | 24,5 |
| Au | 25,2 |

Données à 298 K

La théorie classique prédit une valeur de $C_{V,m}$ proche de la valeur expérimentale pour de nombreux solides cristallins, à **température ambiante**.

◆ Limites du modèle :

Cependant, la théorie classique ne rend pas compte de la variation de $C_{V,m}$ avec la température : expérimentalement, la capacité thermique diminue si la température baisse et elle tend vers zéro lorsque la température tend vers zéro.

Pour interpréter cette observation il faut tenir compte de la **quantification de l'énergie des atomes** : modèle d'Einstein quantique, cf TD.

