

# THERMO3 - Thermodynamique statistique

*Document ressource*

## • Introduction et plan du cours

Commençons par un peu d'humour noir :

*Ludwig Boltzmann, who spent much of his life studying statistical mechanics, died in 1906, by his own hand. Paul Ehrenfest, carrying on the work, died similarly in 1933. Now it is our turn to study statistical mechanics.*

Jusqu'à la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, les sciences physiques avaient pour objet l'étude de phénomènes directement perceptibles par les sens de l'homme, si besoin par l'intermédiaire d'appareils de plus en plus sophistiqués. On étudiait ainsi par exemple la mécanique, l'électricité, le magnétisme, l'optique, l'acoustique, la thermodynamique et ce, de façon relativement indépendante<sup>1</sup>.

Malgré ses succès, les sciences physiques du monde macroscopique perdirent ensuite leur caractère fondamental au profit d'une **approche microscopique** : les phénomènes observés à notre échelle peuvent être vus comme des conséquences, plus ou moins directes et identifiables comme telles, de phénomènes sous-jacents mettant en jeu les constituants microscopiques des objets considérés ; ce sont par conséquent ces constituants microscopiques et leurs propriétés qu'il convient d'étudier si l'on recherche une compréhension scientifique fondamentale du monde.

Depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle, l'approche microscopique s'est considérablement développée, avec nombre de surprises (mise en évidence de la structure de l'atome, puis de celle du noyau, puis des particules élémentaires ; découverte de la physique quantique, etc...). Toutefois, il ne faut pas croire naïvement que seule importe à présent cette approche, même si elle semble facilitée avec de nouveaux outils comme les simulations informatiques : le passage du microscopique au macroscopique se présente comme hautement non trivial et beaucoup de situations n'ont pas besoin d'une théorie microscopique complexe pour être suffisamment bien analysées.

### Plan du cours

#### I) Facteur de Boltzmann

- 1) Équation de la statique des fluides
- 2) Modèle de l'atmosphère isotherme
- 3) Facteur de Boltzmann, interprétation probabiliste

#### II) Cas simple des systèmes de $N$ particules à deux niveaux d'énergie

- 1) Exemples
- 2) Probabilité d'occupation d'un état et population moyenne d'un état pour  $N$  particules indépendantes
- 3) Énergie moyenne du système
- 4) Fluctuations de l'énergie du système
  - a) *Variance et écart-type de l'énergie du système. Interprétation.*
  - b) *Propriété importante pour  $N$  variables indépendantes*
  - c) *Limite thermodynamique*
- 5) Capacité thermique
  - a) *Définition et interprétation*
  - b) *Lien avec les fluctuations d'énergie*
- 6) **Effleurons la généralisation...**

#### III) Théorème d'équipartition de l'énergie

- 1) **Calcul de l'énergie moyenne pour des particules confinées dans un puits de potentiel**

1. Notamment, les thermodynamiciens d'alors n'envisageaient pas que leur théorie puisse être autant rattachée à la mécanique, sous l'angle microscopique, comme l'a proposé Boltzmann !

## 2) Théorème d'équipartition de l'énergie

### IV) Capacité thermiques classiques des gaz et des solides

#### 1) Capacité thermique molaire d'un gaz parfait monoatomique ou diatomique

#### 2) Capacité thermique des solides dans le modèle d'Einstein

a) *Modèle d'Einstein d'un solide*

b) *Loi de Dulong et Petit*

### • Quelques scientifiques remarquables du domaine



• Physicien et philosophe des sciences, **Ludwig Boltzmann** (...) est un des penseurs les plus originaux de la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle. Son influence a été profonde sur le développement de la science moderne. Par son interprétation de l'entropie, qui introduit la probabilité en thermodynamique, il a inspiré les travaux de Planck et d'Einstein sur la théorie statistique du rayonnement, sur l'hypothèse des quanta et des photons.

Il a été l'un des créateurs de la théorie cinétique des gaz qu'il n'a cessé de considérer comme un exemple privilégié pour la philosophie de la science et qu'il a enrichie d'un théorème, connu sous le nom de théorème H, concernant la répartition des vitesses des molécules.

Son œuvre scientifique proprement dite, riche et complexe, est tout entière marquée par des débats sur les principes, dont l'actualité demeure. S'il n'a pas laissé un exposé systématique de la méthodologie en matière de physique théorique, Boltzmann a eu, à cet égard, un rôle de premier plan par son enseignement et les controverses auxquelles il a intensément participé.



• **Pierre Louis Dulong**, né à Rouen le 12 février 1785 et mort à Paris le 19 juillet 1838, est un chimiste et physicien français, auteur de travaux sur la chaleur spécifique, la dilatation et l'indice de réfraction des gaz.

### • Capacités exigibles du programme officiel

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>— Établir la variation de la pression avec l'altitude dans l'hypothèse d'une atmosphère isotherme.</li> <li>— Interpréter la loi du nivellement barométrique avec le poids de Boltzmann.</li> <li>— Identifier un facteur de Boltzmann. Comparer <math>kT</math> à des écarts d'énergie et estimer les conséquences d'une variation de température.</li> <li>— Exprimer la probabilité d'occupation d'un état d'énergie en utilisant la condition de normalisation.</li> <li>— Exploiter un rapport de probabilités entre deux états.</li> <li>— Exprimer sous forme d'une somme sur ses états l'énergie moyenne et l'écart-carré énergétique d'un système.</li> <li>— 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.</li> <li>— Citer des exemples de systèmes modélisables par un système à deux niveaux.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>— Déterminer l'énergie moyenne et la capacité thermique d'un système à deux niveaux.</li> <li>— Interpréter l'évolution de l'énergie moyenne avec la température, notamment les limites basse et haute température.</li> <li>— Relier les fluctuations d'énergies à la capacité thermique.</li> <li>— Déterminer l'énergie moyenne d'un ensemble de particules à une température donnée, dans la limite où l'énergie de confinement est faible devant l'énergie d'agitation thermique.</li> <li>— Relier l'expression de l'énergie moyenne en fonction de la température au théorème de l'équipartition de l'énergie.</li> <li>— Exploiter la contribution <math>kT/2</math> par degré quadratique à l'énergie moyenne.</li> <li>— Dénombrer des degrés de libertés énergétiques quadratiques indépendants et en déduire la capacité thermique molaire d'un système.</li> </ul> |
|---|--|

### • Exercices de cours

**Exercice 1**

On s'appuiera sur les résultats obtenus lors du modèle de l'atmosphère isotherme.

1. Dans le modèle de l'atmosphère isotherme (température  $T_0$ ), exprimer la probabilité  $dp(z)$  de trouver une particule de l'air, de masse moyenne  $m$ , dans une portion bornée d'espace comprise entre  $z$  et  $z + dz$  en fonction de  $m$ ,  $g$ ,  $z$ ,  $dz$ ,  $k_B$  et  $T_0$ . On ne cherchera pas à normaliser explicitement la loi de probabilité, on indiquera par quelle relation mathématique cela pourrait être effectué.
2. Pourquoi toutes les particules ne sont-elles pas au sol, malgré leur poids ?
3. On prend un vase de hauteur  $h$  et que l'on remplit d'eau et que l'on maintient à une température  $T$ . On y ajoute des petites billes de densité par rapport à l'eau est supérieure à l'unité; on note  $m^*$  leur masse apparente (tenant compte de la poussée d'Archimède). Définir une température critique  $T_c$  partageant deux cas extrêmes de répartition des billes dans l'eau.

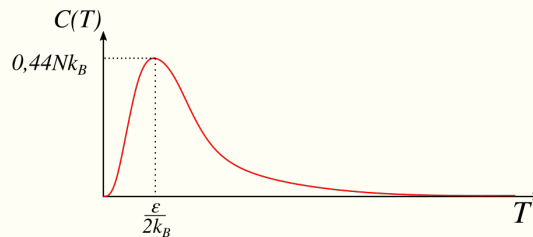
**Exercice 2**

On considère un système  $\Sigma$  contenant  $N$  particules indépendantes pouvant chacune occuper deux niveaux d'énergie, d'énergies  $-\varepsilon$  et  $+\varepsilon$ .

1. Montrer que la capacité thermique du système peut s'écrire :

$$C = \frac{N\varepsilon^2}{k_B T^2} \left[ 1 - \tanh^2 \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \right]$$

2. On donne ci-après l'allure de la courbe  $C(T)$ . Commenter cette courbe, spécialement les limites hautes et basses températures.



3. On considère la variance de l'énergie  $\text{Var}(E)$  de ce système. Montrer que <sup>a</sup> :

$$\text{Var}(E) = C k_B T^2$$

Commenter cette relation.

*Ce résultat se généralise en physique statistique et est connu sous le nom de relation de fluctuation-dissipation (hors programme).*

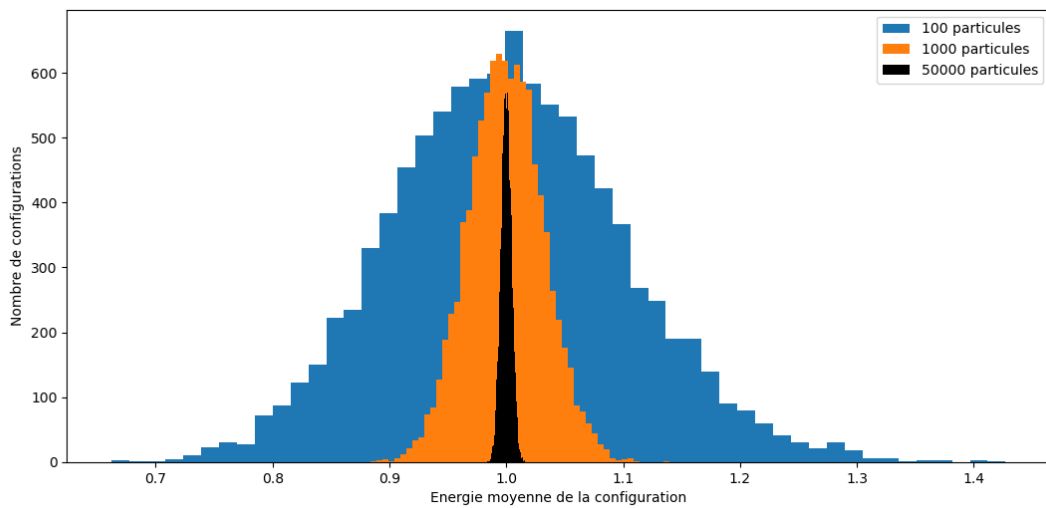
<sup>a</sup>. Indication : on pourra commencer par calculer cette quantité pour une particule.

**Exercice 3**

Le graphique suivant a été obtenu pour une simulation obéissant au principe suivant :

- Placer  $n$  particules dans un milieu à spectre continu d'énergie et les répartir aléatoirement sur les niveaux d'énergie suivant une loi de probabilité de Boltzmann.
- Calculer l'énergie moyenne de la configuration (normalisée à  $k_B T$ ).
- Répéter les deux étapes précédentes pour  $n_{\text{sim}} = 10000$  configurations différentes, et tracer l'histogramme des énergies moyennes obtenues.

On obtient alors l'histogramme ci-dessous :



Commenter ce graphique.

#### Exercice 4

On s'intéresse, dans cet exercice important, aux généralisations envisageables lorsque les états que peuvent occuper les particules sont plus nombreux que deux. Le principe n'étant pas sensiblement différent, il n'est pas exclu qu'un sujet de concours puisse faire travailler dans ce cadre.

On considère un système dont chaque particule peut occuper un état indicé par  $i$ , d'énergie  $\varepsilon_i$ . On suppose a priori qu'il peut exister plus d'un état qui possède une énergie  $\varepsilon_i$ . Si c'est le cas, on dit que le niveau d'énergie  $\varepsilon_i$  est *dégénéré* et on note  $g_i$  le degré de dégénérescence de cette énergie (sinon, on dit que le niveau d'énergie est non dégénéré et  $g_i = 1$ ). Les probabilités d'occupation de chaque état sont toujours donnés par la statistique de Boltzmann. Pour faciliter l'écriture, on posera  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

1. Montrer que la probabilité d'occupation d'un état  $k$  est donné par :

$$p(k) = \frac{e^{-\beta\varepsilon_k}}{Z}$$

où  $Z$  est une fonction nommée *fonction de partition* que l'on exprimera à partir de  $\beta$  et des différents  $\varepsilon_i$  et  $g_i$ .

2. Exprimer l'énergie moyenne  $\langle E_1 \rangle$  du système peuplé par une particule.

3. On note  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . Montrer qu'en toute généralité  $\langle E_1 \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$ .

4. En déduire que  $\text{Var}(E_1) = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$ .

5. Que deviennent les résultats précédents pour  $N$  particules indépendantes ?

*Ces résultats ne sont évidemment pas à connaître, ils ont simplement pour but d'approcher le fait que la fonction  $Z$  contient beaucoup d'informations sur le système... et même d'avantage que ce qui est abordé dans cet exercice.*

#### Exercice 5

On considère un puits de potentiel infiniment profond. D'après le cours de mécanique quantique, les différents états d'énergie de ce puits sont donnés par :

$$E_i = i^2 E_1 \text{ pour } i \in \mathbb{N}^*$$

où  $E_1$  est nommé énergie du niveau fondamental (ou niveau de plus basse énergie).

On considère que l'on est à une température suffisamment élevée :  $E_1 \ll k_B T$ , soit  $\beta E_1 \ll 1$  en posant  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

1. On considère  $Z = \sum_{i \in \mathbb{N}^*} \exp(-\beta E_i)$ . Établir la propriété suivante, où  $\langle E \rangle$  désigne l'énergie moyenne par particule :

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

2. Avec l'approximation effectuée ( $\beta E_1 \ll 1$ ), on peut admettre que l'on peut approcher  $Z$  par une somme continue :

$$\sum_{i=1}^{\infty} \exp(-\beta E_1 i^2) \simeq \int_0^{\infty} \exp(-\beta E_1 i^2) di$$

On admet de plus que  $\int_0^{\infty} \exp(-x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ . En déduire que, dans le cadre des approximations effectuées, on a :

$$Z = \frac{K}{\sqrt{\beta}}$$

Préciser l'expression de  $K$ .

3. En déduire que, pour  $N$  particules indépendantes,  $\langle E \rangle = \frac{Nk_B T}{2}$ .

## • Documents de cours

### Document 1 : Comportement des gaz et des solides avec la température

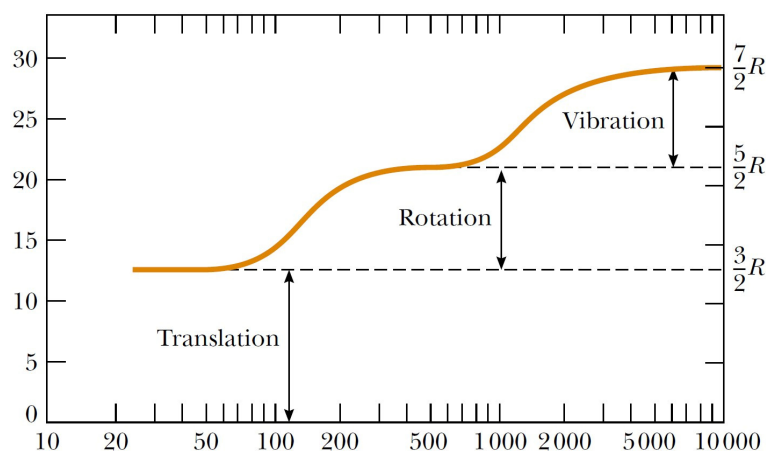
- Les gaz réels **monoatomiques** (comme l'hélium, l'argon...) à des pressions raisonnables présentent **sur une vaste gamme de températures**<sup>a</sup> une capacité thermique molaire à volume constant de valeur

$$C_{v,m,mono} \simeq \frac{3}{2} R \simeq 12,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- Les gaz réels **diatomiques** (comme le dihydrogène, le diazote, le dioxygène...) à des pressions raisonnables et **aux températures usuelles** présentent une capacité thermique molaire à volume constant de valeur

$$C_{v,m,di} \simeq \frac{5}{2} R \simeq 20,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Toutefois, il existe une dépendance en température particulière pouvant révéler des « plateaux » caractéristiques... La figure suivante montre le cas du dihydrogène (échelle horizontale logarithmique; liquéfaction en dessous d'environ 20 K; zones de transition dépendantes du gaz diatomique considéré!):



Les plateaux peuvent s'interpréter comme un effet de statistique :

- Aux basses températures, chaque molécule diatomique se comporte comme une molécule monoatomique : seul  $C_{v,m,1} = 3R/2$  contribue (premier palier) et on dit que **les autres degrés de liberté en rotation et en vibration sont gelés car l'énergie thermique  $k_B T$  n'est pas suffisante par rapport à l'écart typique entre niveaux d'énergie associés**. On note au passage que le gel ne s'applique pas aux niveaux d'énergie de translation très resserrés (on passe sous phase condensée à basse température).
- Aux températures « usuelles » et un peu plus élevées se trouve un second palier, explicable par **la somme des deux contributions en translation et en rotation de chaque molécule (les degrés de liberté en vibration sont toujours gelés)**. Avant d'atteindre ce palier, la capacité thermique molaire augmente progressivement par activation, petit à petit, des niveaux d'énergie de rotation (« dégel »...).
- Le dernier palier aux très hautes températures s'explique dans le même esprit, **en activant les degrés de liberté en vibration...**
- Nombre de **solides cristallins** présentent, aux **températures usuelles**, une capacité thermique molaire à volume constant respectant la **loi de Dulong et Petit** (1830), c'est-à-dire

$$C_{v,m,sol} \simeq 3R \simeq 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Toutefois, celle-ci diminue, quand on abaisse la température, et tend vers zéro (avec un équivalent généralement en  $T^3$ ).

<sup>a</sup>. La plage est d'environ 2000 K pour l'hélium!