

Éléments de thermodynamique statistique
--

Table des matières

I Thermodynamique statistique	2
I.1 Existence des atomes	2
a) Mouvement d'agitation thermique	2
b) Mouvement Brownien	3
I.2 Échelles micro-, méso- et macro-scopiques	3
a) Une description mécanique à l'échelle microscopique impossible	3
b) Description statistique à l'échelle mésoscopique	4
II Facteur de Boltzmann	5
II.1 Première approche : pression dans une atmosphère isotherme	5
a) Loi de l'hydrostatique	5
b) Pression dans un fluide incompressible (liquide)	7
c) Pression dans un fluide compressible (gaz)	8
II.2 Système thermodynamique à l'équilibre thermique avec un thermostat	10
a) Facteur de Boltzmann	10
b) Influence de la température	11
c) Autres exemples de distribution de Boltzmann	12
III Systèmes à spectre discret d'énergies	13
III.1 Probabilité d'occupation d'un état d'énergie non dégénéré par une particule indépendante	14
a) Condition de normalisation	14
b) Population d'un état	15
III.2 Distribution statistique de l'énergie	16
a) Énergie moyenne d'une particule	16
b) Énergie moyenne d'un système de N particules - lien avec l'énergie interne	16
III.3 Étude du cas d'un système à deux niveaux non dégénérés	17
a) Hypothèses	17
b) Probabilités et populations moyennes des deux états	17
c) Énergie moyenne	18
d) Capacité thermique	19
e) Fluctuations de l'énergie et lien avec la capacité thermique	20
f) Exemple d'application au paramagnétisme de Langevin - loi de Curie	20
IV Capacités thermiques classiques des gaz et des solides	23
IV.1 Valeurs expérimentales des capacités thermiques	23
IV.2 Cadre de l'approximation classique	24
IV.3 Théorème d'équipartition de l'énergie	24
IV.4 Théorie classique de la capacité thermique des gaz parfaits	24
a) Capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait monoatomique	24
b) Capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait diatomique	25
c) Vitesse quadratique moyenne des particules dans les gaz	27
IV.5 Théorie classique de la capacité thermique à volume constant d'un solide	28
a) Modèle classique - Loi de Dulong et Petit	28
b) Comparaison avec la loi expérimentale : nécessité du modèle quantique d'Einstein à basse température	29

Introduction

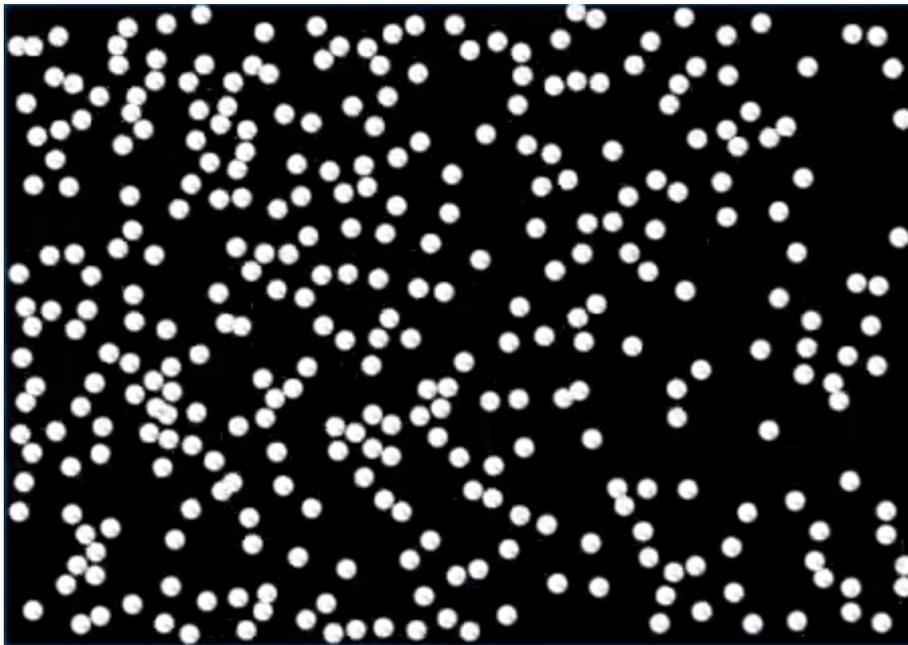
Ce cours a pour but de montrer le lien entre les aspects microscopiques (atomes, molécules, ions...) et les propriétés thermodynamiques macroscopiques de la matière. Les raisonnements mis en jeu ici sont basés sur la **statistique** étant donné le grand nombre de particules mises en jeu.

I Thermodynamique statistique

I.1 Existence des atomes

a) Mouvement d'agitation thermique

L'hypothèse *atomique*, c'est à dire granulaire de la matière, est formulée dès Démocrite vers -400 avant J.C. puis reprise au 17^{ème} notamment par Boyle avec l'essor de la *thermodynamique* pour expliquer la pression des gaz grâce à la *théorie cinétique des gaz*.



Il postule que les atomes ou molécules d'un gaz sont en mouvement permanent et s'entrechoquent en permanence même lorsque le gaz est globalement au repos (cf video 1). Ce mouvement, qui caractérise tout gaz à température non nulle, sera appelé **agitation thermique**, n'est pas détectable à notre échelle. Tout d'abord, on ne peut distinguer les particules de gaz à l'œil nu ou même au microscope, mais également car leur déplacement moyen est excessivement faible et se compense à grande échelle à cause des chocs successifs. On appelle **libre parcours moyen** ℓ la distance moyenne parcourue par un atome ou une molécule entre deux chocs avec les autres atomes/molécules au sein d'un fluide. On a typiquement $\ell_{\text{liquide}} \simeq 1 \text{ nm}$ et $\ell_{\text{gaz}} \simeq 100 \text{ nm}$ dans les conditions standard, valeur qui augmente évidemment si la pression diminue puisque la probabilité de l'existence de chocs diminue.

$$\text{taille de particule} \simeq 1 \text{ \AA} \quad \Rightarrow \quad \exists \text{ Agitation thermique}$$

Transition : Si ces atomes ou molécules sont invisibles, comment peut-on être certains de leur existence ?

b) Mouvement Brownien

Ce n'est qu'au début du 20^{ème} siècle qu'une première¹ preuve irréfutable - bien qu'indirecte - de l'existence des atomes est apportée par Jean Perrin. Celui-ci a en effet réalisé des mesures concordantes du nombre d'Avogadro² par différentes méthodes. L'une d'elle repose sur l'étude du *mouvement Brownien*.

Lorsque de petites particules d'une taille de l'ordre du micromètre³ sont en suspension dans l'eau, on peut observer au microscope leur mouvement désordonné suite aux collisions incessantes avec les molécules d'eau en mouvement d'agitation thermique (cf Video 2 et 3).

taille de particule $\simeq 1 \mu m$ \Rightarrow \exists Mouvement Brownien

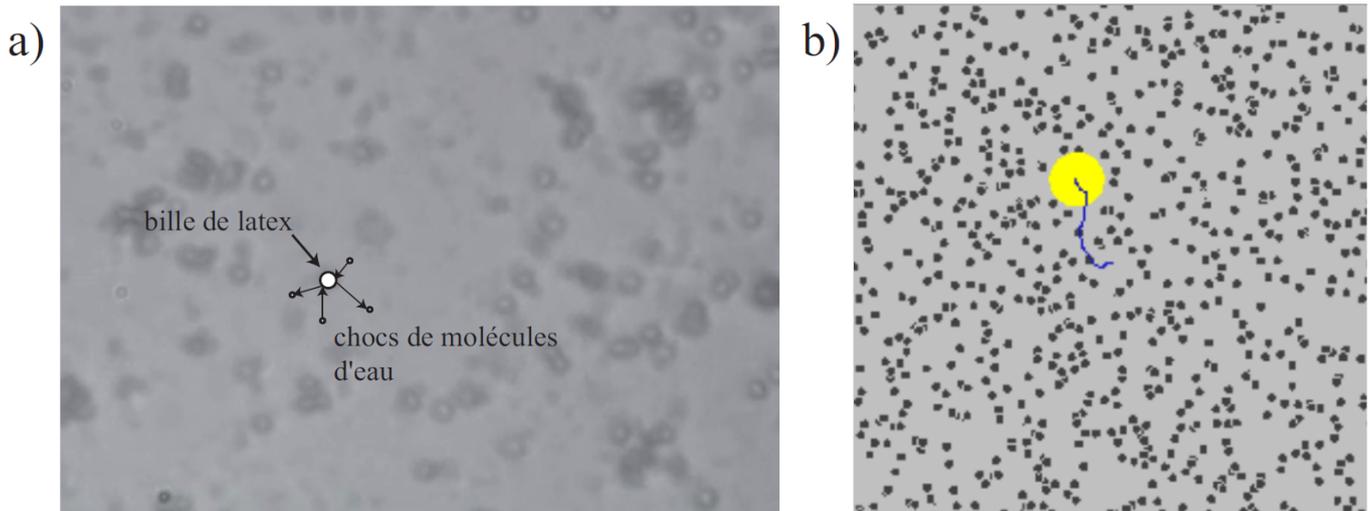


FIGURE 1 – a) Visualisation du mouvement brownien de microbilles de latex (diamètre $\simeq 1 \mu m$) dans de l'eau dû aux chocs avec des molécules d'eau. b) Modélisation : la bille jaune représente une bille de latex et les points noirs représentent les molécules d'eau. Le trait bleu est la trajectoire typique d'une bille de latex, qui obéit à une marche aléatoire.

Transition : Si les atomes ou molécules peuvent être modélisés par des particules matérielles, pourquoi ne pas faire une approche purement mécanique ou cinématique des gaz ?

I.2 Échelles micro-, méso- et macro-scopiques

a) Une description mécanique à l'échelle microscopique impossible

Un système thermodynamique à notre échelle, c'est à dire à l'**échelle macoscopique**, typiquement de l'ordre du mètre, est constitué d'un nombre N considérable de molécules, de typiquement de l'ordre du nombre d'Avogadro. Même en connaissant précisément les interactions entre les molécules à chaque instant à l'**échelle microscopique**, la *description mécanique* d'un tel système nécessiterait de calculer la position et la vitesse de chacune des particules à chaque instant, soit $6N$ paramètres !

Malgré la puissance des ordinateurs actuels, il n'est possible de réaliser de telles modélisations que sur quelques millions de molécules pendant quelques microsecondes !

1. Il existe depuis de nombreuses autres expériences de l'aspect granulaire de la matière : on peut citer par exemple les expériences de diffraction des rayons X à travers les cristaux, ou encore les expériences de microscopie atomique réalisées à l'aide de microscope à effet tunnel (voir chapitre sur la mécanique quantique).

2. Nous reviendrons plus tard sur les détails de l'expérience dans le cours et en TD. On rappelle que le nombre d'Avogadro est le nombre d'atomes de carbone dans 12 g de carbone 12 : $\mathcal{N}_A = 6.02 \times 10^{23}$ atomes. Cette quantité est aussi appelée une *mole*.

3. On notera que cet ordre de grandeur est important, car des particules plus petites ne seraient pas observables au microscope optique au même titre que les molécules d'eau elle-mêmes, et des particules plus grosses - et donc plus massives - seraient beaucoup moins sensibles aux chocs.

b) Description statistique à l'échelle mésoscopique

Afin de décrire un système thermodynamique, on réalise alors un traitement statistique des grandeurs microscopiques.

Ainsi, comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre, la température est par exemple définie par rapport à la vitesse quadratique moyenne des particules constituant le système $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

Afin de pouvoir réaliser des moyennes, il faut considérer une échelle intermédiaire, petite à notre échelle, mais grande devant le libre parcours moyen ℓ . Celle-ci est appelée **échelle mésoscopique** et est typiquement de l'ordre du μm .

Un traitement statistique est adapté à cette échelle puisqu'un volume mésoscopique, typiquement de l'ordre de $1\ \mu\text{m}^3$, contient déjà un nombre considérable de molécules (environ 10^{10} molécules d'eau par exemple).

Comme en témoigne la figure ci-dessous, on pourra ainsi définir *localement* les grandeurs thermodynamiques et les considérer comme uniformes et à l'équilibre à cette échelle. On retrouve les hypothèses de l'**équilibre thermodynamique local** évoqué dans le chapitre sur la diffusion thermique.

L'échelle mésoscopique est donc l'échelle utilisée pour les bilans. Quand on réalise par exemple un bilan thermique sur une tranche de fluide d'épaisseur dx , dx est typiquement de l'ordre du μm .

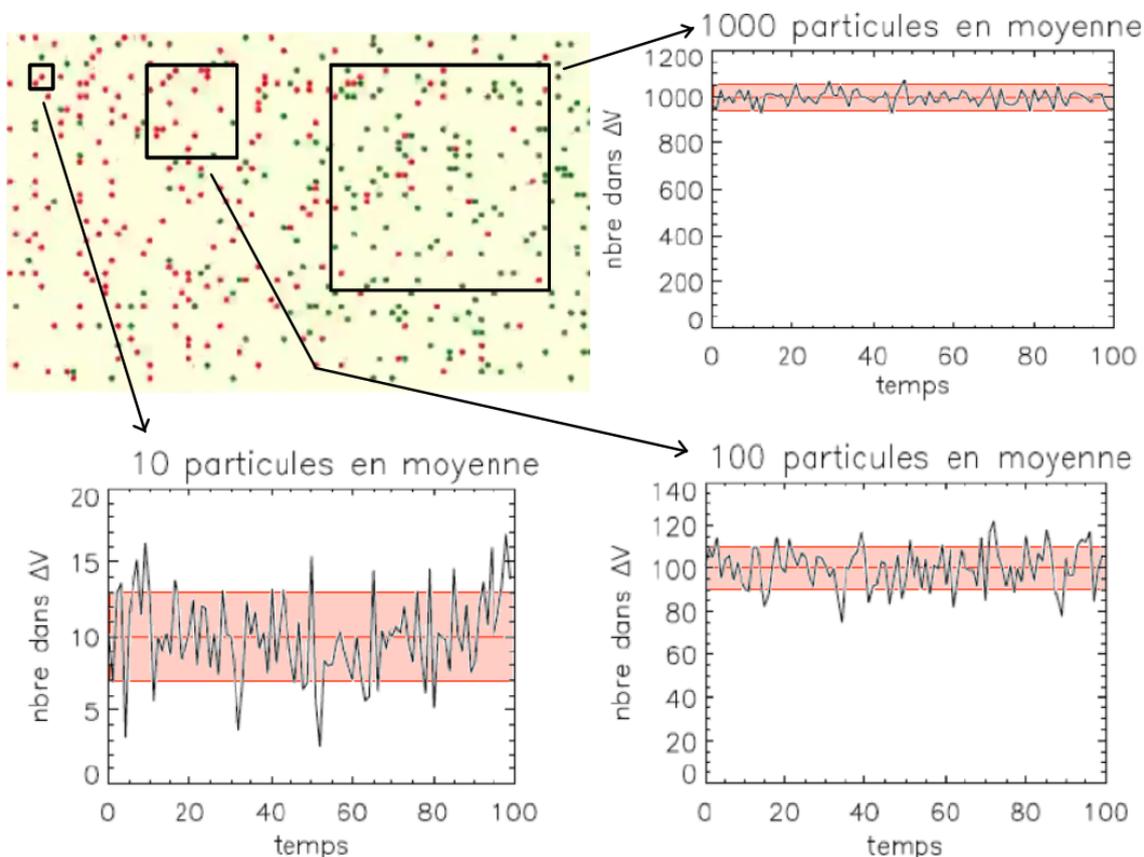


FIGURE 2 – On isole par la pensée des volumes de différentes tailles au sein du fluide et on compte le nombre de particules qu'ils contiennent au cours du temps. On constate, comme nous le montrerons par le calcul par la suite, que plus le volume est grand, plus le nombre de particules qu'il contient est évidemment important, mais plus les fluctuations relatives de ce nombre de particules sont faibles, de sorte qu'on pourra parler localement, à l'échelle mésoscopique, du nombre moyen de particule, mais aussi de température et la pression.

II Facteur de Boltzmann

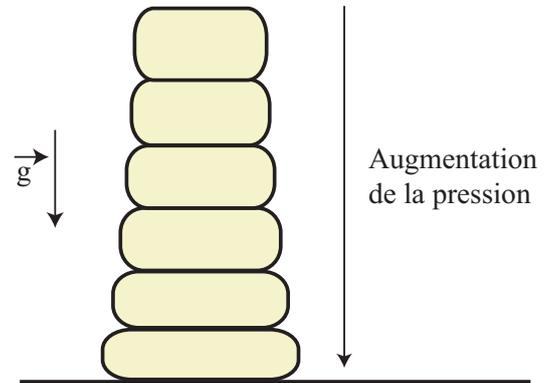
II.1 Première approche : pression dans une atmosphère isotherme

a) Loi de l'hydrostatique

Il est bien connu que la pression augmente lorsqu'on descend sous l'eau. En mer ou en piscine, descendre de quelques mètres se ressent déjà au niveau de nos oreilles.

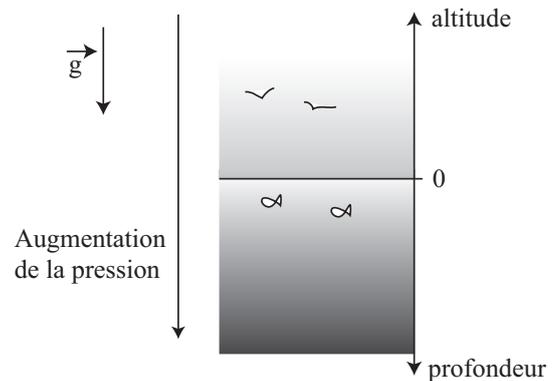
Essayons de donner une rapide explication de cette augmentation de pression avec la profondeur.

Considérons une pile de sacs de sable. Le sac situé au bas de la pile doit supporter le poids de tous les autres sacs, alors que celui situé tout en haut n'en supporte aucun. C'est à dire qu'un sac de sable ne doit supporter que le poids des sacs situés au-dessus de lui. Ramenée à la surface du sac de sable, la force s'exerçant sur le sable correspond à une pression qui est plus importante au bas du tas qu'en haut du tas.



Ceci permet d'expliquer l'augmentation de la pression avec la profondeur si l'on isole mentalement des couches d'eau horizontales. Chaque couche d'eau pèse en effet sur les couches situées au dessous d'elle.

Ceci reste encore valable dans l'air, même si le phénomène est moins intuitif car la masse volumique de l'air est beaucoup moins importante que celle de l'eau ($\rho_{air} \ll \rho_{eau}$) et que les variations de pression ne sont donc visibles qu'à beaucoup plus grande échelle.

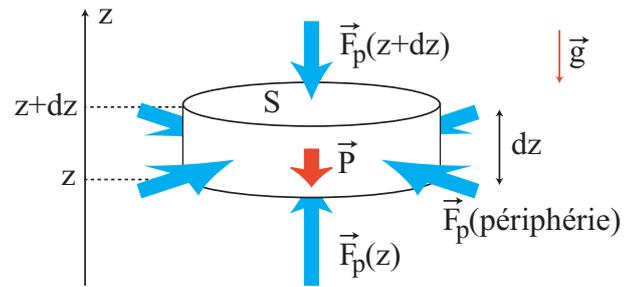


Propriété

La pression diminue avec l'altitude dans un gaz et augmente avec la profondeur dans un liquide.

Afin de déterminer l'évolution de la pression dans un fluide avec l'altitude, écrivons la condition d'équilibre d'un petit cylindre de fluide de section S horizontale et d'épaisseur infinitésimale dz , plongé dans un fluide en équilibre statique dans le champ de pesanteur terrestre.

Ce cylindre est soumis à son poids, mais il ne tombe pas car cette force est compensée par l'action des forces de pression exercées par le fluide situé à l'extérieur.



b) Pression dans un fluide incompressible (liquide)Remarque

Cette évolution de la pression permet également de comprendre pourquoi on assiste à des inondations lors du passage des ouragans. Par exemple, la pression enregistrée au passage de l'ouragan Irma en août 2017 dans les Antilles était de 914 hPa, soit environ $100 \text{ hPa} = 0,1 \text{ bar}$ en dessous de la pression atmosphérique moyenne de 1013 hPa. Cela correspond donc à une hausse locale du niveau de la mer d'environ 1m !

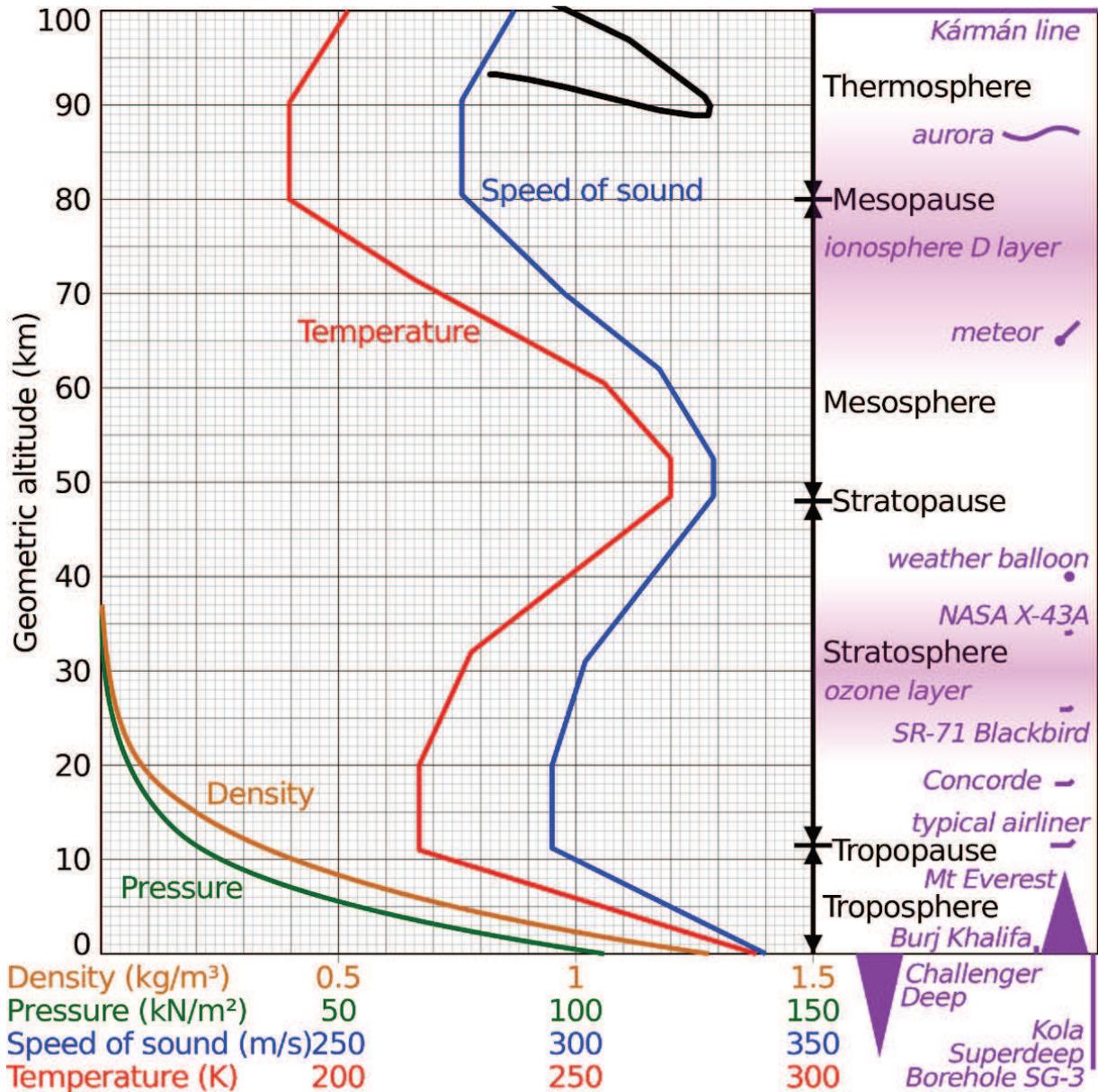


c) Pression dans un fluide compressible (gaz) $\alpha)$ Pression et densité particulaire d'un gaz parfait constituant une atmosphère isotherme

Intéressons nous maintenant à l'évolution de la pression dans l'atmosphère en fonction de l'altitude. A l'échelle microscopique, les molécules de gaz ont tendance à tomber sous l'action de leur poids. Au contraire, l'agitation thermique donne aux molécules un mouvement désordonné qui a tendance à les faire remonter de façon à occuper tout l'espace disponible.

On fera les hypothèses suivantes :

- l'atmosphère est supposée isotherme, c'est à dire que sa température est supposée uniforme (nous reviendrons sur cette hypothèse en exercice) : $T(z) = T_0$.
- l'air est assimilé à un gaz parfait de masse molaire $M_{air} = 29g.mol^{-1}$ à l'équilibre (pas de vent).
- la pesanteur est supposée constante sur la hauteur de l'atmosphère (environ 10 km d'épaisseur) car on peut négliger cette dernière par rapport au rayon terrestre ($R_T \simeq 6400km$).



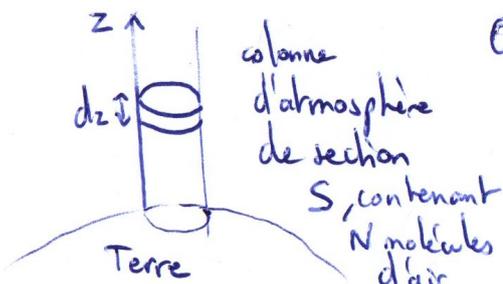
Remarque

Sur une échelle de 2 mètres, on obtient une variation de pression d'environ -20Pa entre le sol et le plafond, qui correspond à une variation relative de

$$\frac{\Delta P}{P} = -2 \times 10^{-4}$$

Cette variation est très faible, et justifie par la suite du cours qu'on puisse considérer que la pression de l'air, et donc de n'importe quel gaz, est **homogène** à l'échelle d'un laboratoire.

β) Interprétation probabiliste



On appelle dN le nombre de molécules situées entre z et $z+dz$ et

$$dN = n^*(z) S dz$$

On peut en déduire la probabilité dp qu'une molécule se trouve entre les

* **lien avec la mécanique quantique:** $P = |\psi|^2 dx dy dz$.

altitudes z et $z+dz$:

$$dp = \frac{dN}{N} = \frac{n^*(z) S dz}{\int_0^{\infty} n^*(z) S dz} = \frac{n_0 e^{-\frac{m^* g z}{k_B T}} dz}{\frac{n_0 k_B T_0}{m^* g}} = \frac{m^* g}{k_B T_0} e^{-\frac{m^* g z}{k_B T}} dz$$

$|\psi|^2 =$ densité de proba de présence

$\rho(z)$ densité de probabilité de présence entre z et $z+dz$.

$$N = \int_0^{\infty} n^*(z) S dz = S n_0 \int_0^{\infty} e^{-\frac{m^* g z}{k_B T_0}} dz = S n_0 \left[-\frac{k_B T_0}{m^* g} e^{-\frac{m^* g z}{k_B T_0}} \right]_0^{\infty}$$

$$N = \frac{S n_0 k_B T_0}{m^* g}$$

Enfin, la proba qu'une molécule se trouve entre z et $z+dz$ est proportionnelle au facteur $e^{-\frac{E_p^*(z)}{k_B T_0}}$ où $E_p^*(z) = m^* g z$ est l' E_p de pesanceur.

II.2 Système thermodynamique à l'équilibre thermique avec un thermostat

a) Facteur de Boltzmann

L'exemple précédent obtenu pour des **particules indépendantes** - les molécules d'un gaz parfait n'interagissent pas entre elles - **en équilibre thermique à la température T_0** (hypothèse d'atmosphère isotherme) montre que la probabilité pour qu'une particule microscopique soit dans un état d'énergie E_p^* donnée est proportionnelle à un facteur exponentiel $\exp\left(-\frac{E_p^*}{k_B T_0}\right)$.

On peut généraliser ce résultat à des **particules indépendantes**, c'est à dire sans interaction, dont les énergies E_i sont quantifiées dans un système à la température T .

Propriété

Dans un système à l'équilibre thermique avec un thermostat de température T , la probabilité pour une particule microscopique indépendante (c'est à dire sans interaction) d'être dans un état défini d'énergie E_i est proportionnelle au facteur de Boltzmann $\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$.

b) Influence de la température

Le facteur de Boltzmann illustre la *compétition* entre l'agitation thermique des molécules, d'énergie $k_B T$ par molécule, qui tend à *désordonner* le système, et une énergie potentielle par molécule E_p^* qui a tendance à l'*ordonner* (dans le cas de l'énergie potentielle de pesanteur, les particules de gaz sont attirées vers le bas et $E_p^* = m^* g z$).

En fonction du rapport entre ces deux grandeurs, on obtient différents régimes représentés ci-dessous.

- **À basse température**, $k_B T \ll E_p^*$: $\exp\left(-\frac{E_p^*}{k_B T_0}\right)$ est très faible, et seuls les niveaux de basse énergie potentielle ont une probabilité non nulle d'occupation. L'énergie potentielle domine.
- **À haute température**, $k_B T \gg E_p^*$: $\exp\left(-\frac{E_p^*}{k_B T_0}\right) \simeq 1$ et la probabilité d'occupation des différents états est pratiquement indépendante de l'état considéré. L'agitation thermique domine.

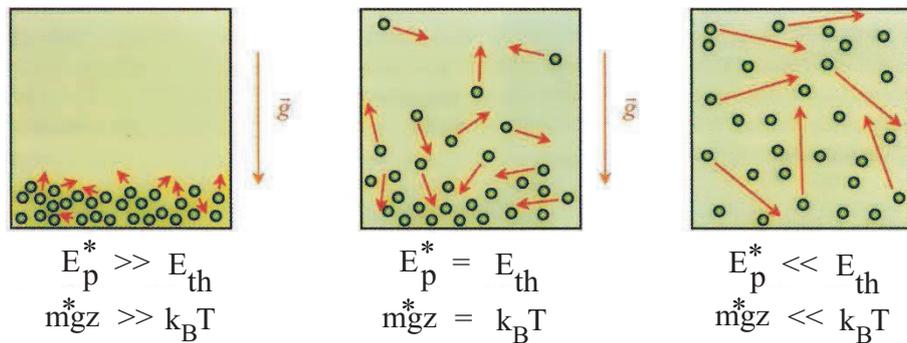


FIGURE 3 – (en haut) Facteur de Boltzmann illustré sur l'exemple de la compétition entre l'énergie potentielle de pesanteur et l'énergie d'agitation thermique. (en bas) Vérification de la loi de Boltzmann avec des billes d'acier en agitation interceptées par des paliers.

Afin de vérifier la loi de Boltzmann et d'en déduire la constante d'Avogadro (cf complément en exercice), Jean Perrin a eu l'idée de réaliser une « atmosphère isotherme » à l'aide d'une suspension de petites sphères de caoutchouc dans de l'eau. Il a ensuite fait des mesures des concentrations de grains à différents niveaux et a utilisé la loi statistique de Boltzmann, sachant que cette loi s'appliquait aussi bien aux atomes qu'aux billes de latex en suspension (cf video 4).

c) Autres exemples de distribution de Boltzmann

On retrouve la distribution de Boltzmann dès qu'un système à la température T met en jeu une compétition entre une énergie potentielle et l'agitation thermique pour des particules sans interaction :

- La probabilité qu'une molécule de l'air passe à l'état ionisé dans un éclair est proportionnelle à

$$\exp\left(-\frac{E_{\text{ionisation}}}{k_B T}\right)$$

- dans une centrifugeuse, la probabilité de trouver une molécule à une distance r de l'axe de rotation est proportionnelle à

$$\exp\left(-\frac{E_{\text{centrifuge}}}{k_B T}\right)$$

- La loi d'Arrhénius qui définit la variation de la constante de réaction en fonction de la température en cinétique chimique est également une distribution de Boltzmann :

$$k = \mathcal{A} e^{-\frac{E_a^*}{k_B T}} = \mathcal{A} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

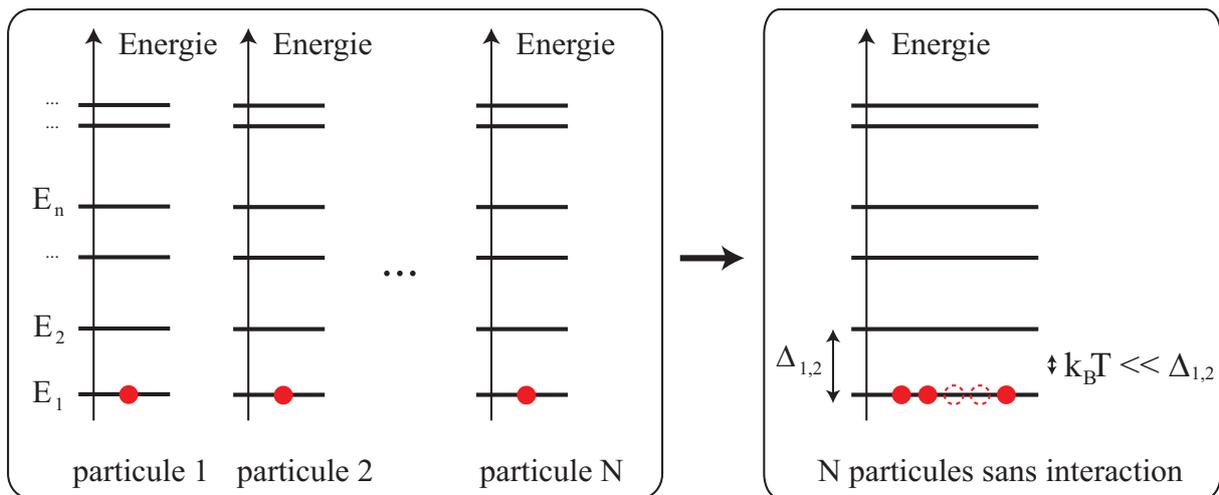
où E_a^* est ici l'énergie d'activation pour une molécule (en J) et E_a l'énergie d'activation pour une mole (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

III Systèmes à spectre discret d'énergies

Dans cette partie, on s'intéresse aux propriétés de systèmes dont les niveaux d'énergie sont quantifiés. L'énergie ne peut alors prendre que des valeurs discrètes $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$. On se limite également, dans le cadre du programme :

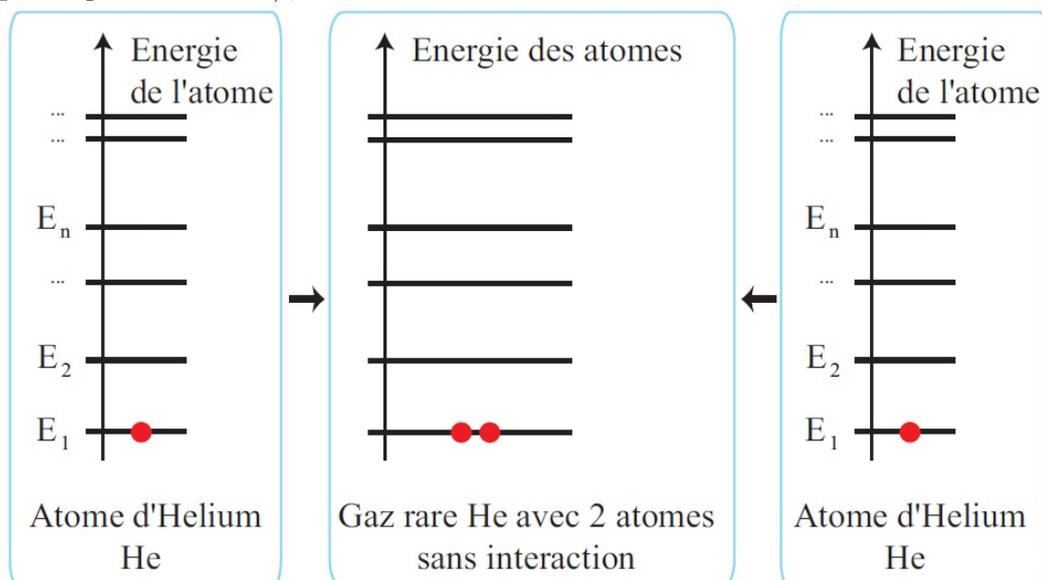
- aux systèmes correspondant à la réunion de N systèmes discrets identiques **qui n'interagissent pas entre eux** ;
- aux systèmes **sans dégénérescence des niveaux d'énergie**, c'est à dire que plusieurs états **distincts** du système ne pourront avoir la même énergie.

On peut faire une représentation graphique de tels systèmes dans la figure ci-dessous, dans laquelle les points indiquent le niveau d'énergie occupé par chacune des N particules sans interaction.



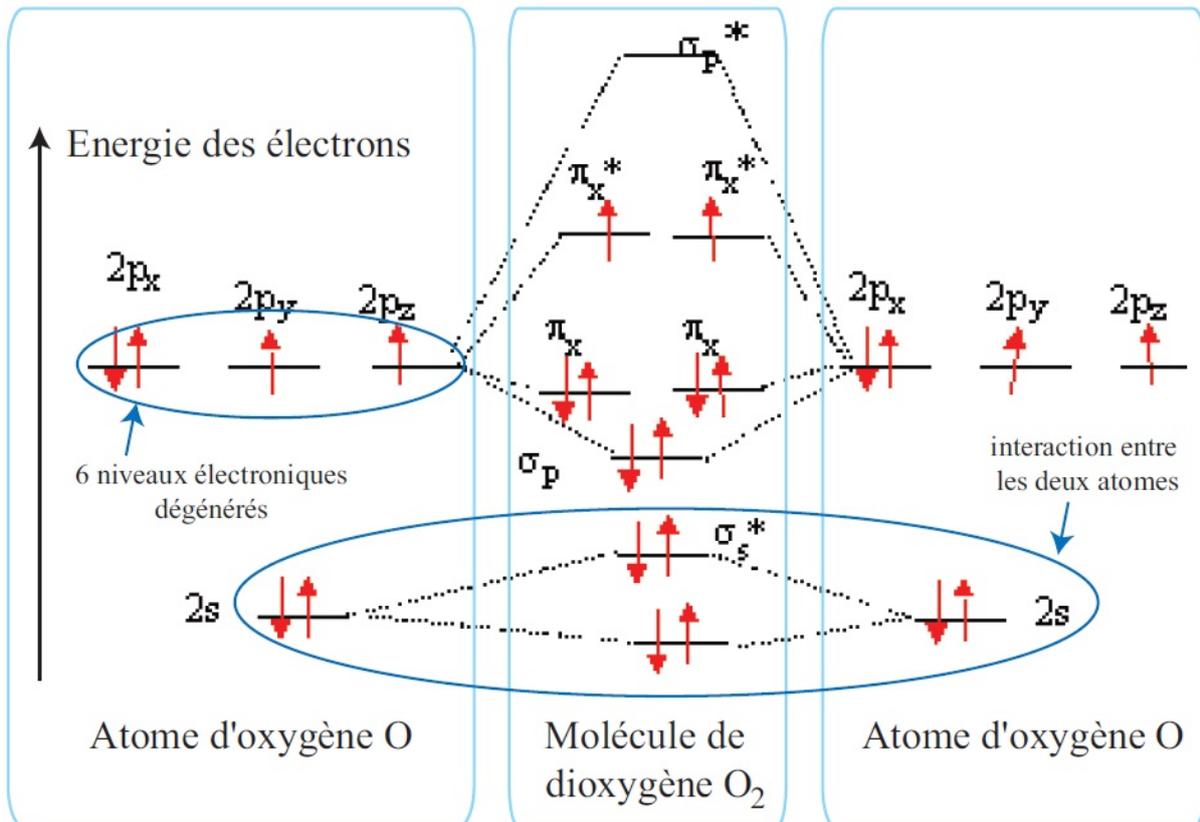
Au niveau microscopique, ce type de système :

- permet de décrire les niveaux d'énergie⁴ et l'énergie d'un gaz parfait (assemblée de N atomes d'hélium par exemple - figure ci-dessous) ;



4. Attention à ne pas confondre ce type de diagramme énergétique avec celui de la page suivante, dans lequel l'axe vertical correspond à l'énergie des **électrons**. Ici, il s'agit de l'énergie de l'**atome** d'He entier, c'est à dire l'énergie des **2 protons et 2 électrons** le constituant.

- ne permet pas de décrire l'énergie des électrons dans un atome, puisque les électrons sont dégénérés en énergie (dans un atome d'oxygène par exemple, de configuration électronique $[O] = 1s^2 2s^2 2p^4$, il existe un degré de dégénérescence de 6 pour les 4 électrons du niveau 2p - cf figure ci-dessous, représentée sans les niveaux 1s);
- permet encore moins de décrire l'énergie des électrons dans une molécule à cause de l'interaction entre niveaux d'énergie des différents atomes. On voit par exemple sur la figure ci-dessous que les niveaux de la molécule de dioxygène sont perturbés par rapport aux niveaux d'énergie de chaque atome d'oxygène pris séparément, à cause de l'interaction électrostatique entre les nuages électroniques (hors programme). On pourra noter que, grâce à cette interaction, l'énergie globale de la molécule de O_2 est plus faible que celle des deux atomes d'oxygène pris séparément, ce qui permet d'expliquer la stabilité d'une telle molécule.



III.1 Probabilité d'occupation d'un état d'énergie non dégénéré par une particule indépendante

a) Condition de normalisation

Propriété

Le facteur de normalisation est une grandeur fondamentale en physique statistique et est appelé *fonction de partition* Z :

$$Z = \frac{1}{A} = \sum_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)$$

b) Population d'un état

Dans le cas d'un système possédant un grand nombre de niveaux discrets, on retiendra les résultats du schéma ci-dessous illustrant l'occupation des niveaux d'énergie en fonction de la température.

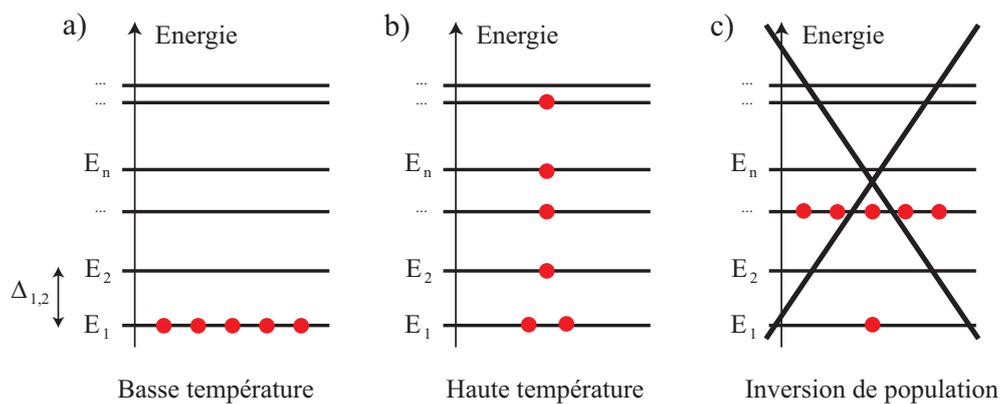


FIGURE 4 – Population d'un système à spectre discret en énergie a) à basse température, et b) à haute température. c) Cas d'une inversion de population (impossible sans apport extérieur d'énergie - cf laser).

Remarque

Attention : même dans le cas des hautes températures les niveaux inférieurs sont toujours au moins autant peuplés que les niveaux de haute énergie.

Néanmoins, en présence d'une source d'énergie extérieure, on peut réaliser une "inversion de population" comme représenté sur la figure c). Cette occupation non spontanée des niveaux d'énergie est à la base de l'effet Laser.

III.2 Distribution statistique de l'énergie

a) Énergie moyenne d'une particule

Au cours du temps, l'énergie $E_{particule}$ d'une particule donnée varie de manière aléatoire en passant par les différentes valeurs possibles E_i . Le temps pendant lequel la particule a l'énergie E_i étant proportionnel à la probabilité d'occupation $p(E_i)$, la valeur moyenne (ou l'espérance mathématique) de l'énergie s'écrit :

$$\langle E_{particule} \rangle = \sum_i p(E_i) E_i$$

énergie moyenne d'une particule

On caractérisera les fluctuations de l'énergie à l'aide de la variance (ou écart quadratique) :

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

variance pour une particule

On rappelle que l'écart type $\sigma(E_{particule})$ est défini par : $\sigma(E_{particule}) = \sqrt{V(E_{particule})}$.

b) Énergie moyenne d'un système de N particules - lien avec l'énergie interne

Pour N particules indépendantes, les énergies instantanées peuvent être différentes, mais les valeurs moyennes sont identiques, de sorte que (cf résultats montrés en maths) :

$$\langle E_{système} \rangle = N \langle E_{particule} \rangle \quad \text{énergie moyenne d'un système de } N \text{ particules indépendantes}$$

$$V(E_{système}) = NV(E_{particule}) \quad \text{variance pour } N \text{ particules indépendantes}$$

On peut en déduire que :

$$\sigma(E_{système}) = \sqrt{N} \sigma(E_{particule}) \quad \text{soit} \quad \frac{\sigma(E_{système})}{\langle E_{système} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sigma(E_{particule})}{\langle E_{particule} \rangle}$$

Propriété

Les fluctuations relatives de l'énergie d'un système diminuent lorsque la taille - ou le nombre N de particules - du système augmente.

Pour un système thermodynamique de $N \simeq 10^{22}$ particules, la fluctuation relative est divisée par 10^{11} par rapport à ce qu'elle est pour une particule unique. Dans ce cas, la valeur de l'énergie du système $E_{système}$ ne varie pratiquement pas autour de sa valeur moyenne et on peut écrire :

$$E_{système} \simeq \langle E_{système} \rangle$$

On peut alors définir l'énergie interne utilisée en thermodynamique de la façon suivante :

$$U = \langle E_{système} \rangle \simeq E_{système} \quad \text{énergie interne d'un système thermodynamique}$$

III.3 Étude du cas d'un système à deux niveaux non dégénérés

a) Hypothèses

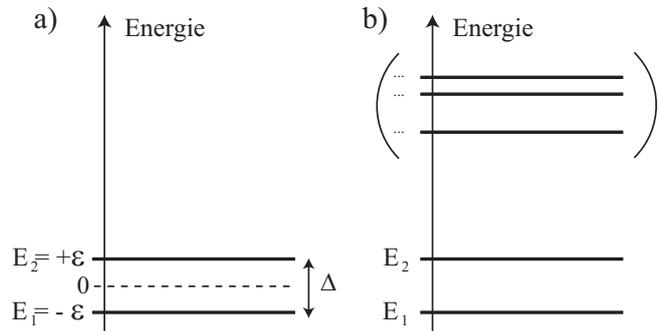
On s'intéresse maintenant au cas particulier d'un système ne présentant que deux niveaux quantiques non dégénérés. Afin de simplifier les notations, nous poserons $E_1 = -\mathcal{E}$ et $E_2 = +\mathcal{E}$ et $\Delta = E_2 - E_1 = 2\mathcal{E}$.

Cette étude s'appliquera également aux systèmes pour lesquels la température est suffisamment faible pour que seuls les deux premiers niveaux soient occupés (cas b).

Nous supposons que le système thermodynamique comprend N particules indépendantes et qu'il est en contact avec un thermostat à la température T .

Nous illustrerons en détail cette partie avec l'exemple du paramagnétisme de Langevin plus tard.

b) Probabilités et populations moyennes des deux états



c) Énergie moyenne

d) Capacité thermique

Définition

La capacité thermique - aussi appelée *capacité calorifique* ou *chaleur spécifique* - d'un système caractérise sa variation d'énergie en fonction de la température et est définie par :

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{d\langle E_{\text{système}} \rangle}{dT}$$

Remarque

On notera que le fait que la capacité thermique ne soit pas une constante ou une fonction croissante de la température (cas des gaz et des solides comme nous le verrons à la fin de ce chapitre) peut paraître surprenant. La décroissance de C avec la température pour un système à deux niveaux est parfois appelée anomalie de Schottky et provient du nombre limité de niveaux accessibles.

e) Fluctuations de l'énergie et lien avec la capacité thermique

f) Exemple d'application au paramagnétisme de Langevin - loi de Curie

Le **paramagnétisme** représente la capacité d'un matériau à s'aimanter lorsqu'il est placé dans un champ magnétique extérieur \vec{B} . Il décrit toute une classe de matériaux⁵ : (ex : O₂, Al, Na) dont les molécules ou atomes possèdent un moment magnétique permanent (spin électronique + moment magnétique orbital important) assimilable à un petit aimant, qui interagissent faiblement entre eux.

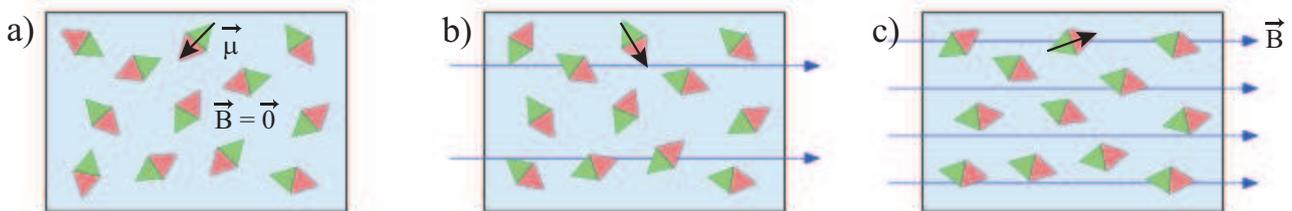


FIGURE 5 – Orientation des dipôles magnétiques d'un matériau paramagnétique a) sans champ magnétique, b) en présence d'un champ magnétique faible, et c) en présence d'un champ magnétique fort.

- À haute température ou faible champ magnétique, ces aimants sont désorientés en moyenne par l'agitation thermique, car les interactions entre eux sont très faibles.
- À basse température ou fort champ magnétique, les aimants s'alignent avec le champ \vec{B} ; le matériau acquiert alors une aimantation macroscopique.

5. Par exemple, $[Na] = [Ne] 3s^1$ est paramagnétique de par son spin seulement, et est donc moins paramagnétique que $[Al] = [Ne] 3s^2 3p^1$ qui possède un moment magnétique de spin et un moment magnétique orbital car l'électron non apparié est sur la sous-couche p (soit $l = 1$) et non sur la sous-couche s (soit $l = 0$). Voir DM sur Stern et Gerlach.

On distingue les matériaux **paramagnétiques** des matériaux :

- **diamagnétiques** (N_2 par exemple), dont les atomes ne possèdent pas de moment magnétique permanent, et dont l'aimantation est nulle ou très faible⁶ (cf vidéo 5 montrant la différence de comportement entre $O_{2,liq}$ paramagnétique et $N_{2,liq}$ diamagnétique dans l'entrefer d'un aimant) ;

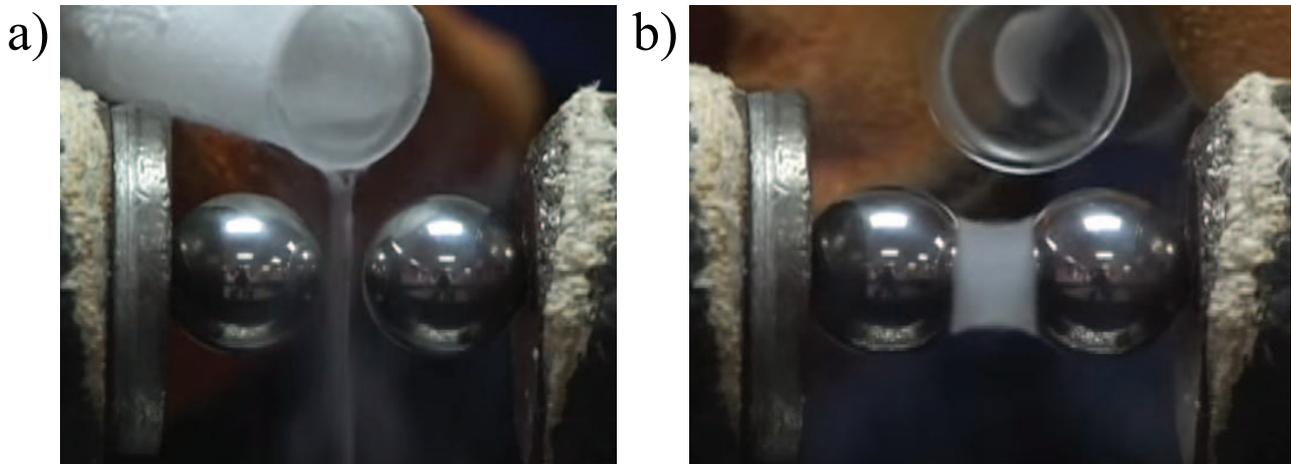


FIGURE 6 – Mise en évidence dans l'entrefer d'un aimant du comportement a) diamagnétique du diazote liquide, et b) paramagnétique du dioxygène liquide.

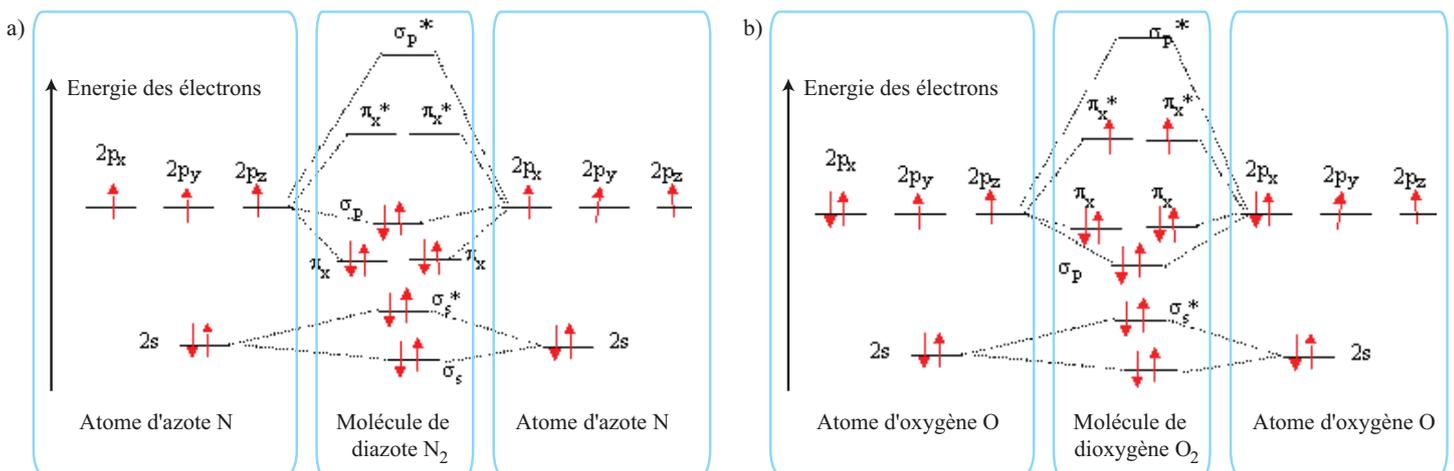


FIGURE 7 – Interprétation de l'expérience précédente grâce au remplissage des niveaux d'énergie des molécules de a) N_2 , pour laquelle tous les électrons sont appariés et b) O_2 , pour laquelle il reste deux électrons non appariés, et pour laquelle $S = 1$. C'est donc le moment magnétique de spin qui s'oriente dans le champ magnétique extérieur dans le cas du dioxygène (on admettra que le moment magnétique orbital de N_2 et O_2 est nul).

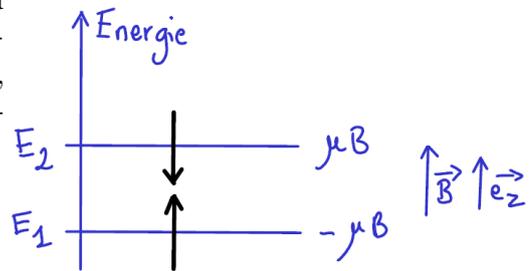
- **ferromagnétiques** (comme le fer doux, l'acier..), dont l'aimantation est beaucoup plus forte (cf cours sur les dipôles magnétiques), et pour lesquels il y a interaction entre les différents dipôles, qui ne jouent donc plus le rôle de particules indépendantes, ce qui complique considérablement la modélisation et sort du cadre de ce cours.

6. L'aimantation est très faible et par ailleurs orientée dans le sens opposé à \vec{B} . Un supraconducteur correspond ainsi à un diamagnétique parfait dont l'aimantation est telle qu'elle produit un champ magnétique opposé au champ appliqué de sorte que le champ magnétique total intérieur est nul ; c'est l'effet Meissner, déjà évoqué en électromagnétisme.

Afin de modéliser un matériau paramagnétique, considérons une assemblée de N atomes dans un solide, placés aux nœuds d'un réseau cristallin, ou N atomes dans un gaz possédant un moment magnétique permanent. On suppose que les atomes sont suffisamment éloignés pour ne pas avoir à prendre en compte d'interaction magnétique entre atomes (on néglige par exemple les interactions entre spins dans un gaz de O_2). En présence d'un champ magnétique extérieur porté par \vec{e}_z , les moments ne peuvent prendre en mécanique quantique que certains niveaux d'énergie bien définis, associés à l'énergie magnétique.

Afin de simplifier les calculs, on considère que les atomes du milieu paramagnétique n'ont que deux états, la particule alignant son moment magnétique avec le champ \vec{B} ($\vec{\mu} = +\mu\vec{e}_z$), ou s'y opposant ($\vec{\mu} = -\mu\vec{e}_z$). La particule a donc deux énergies possibles, sachant que $E = -\vec{M} \cdot \vec{B}$:

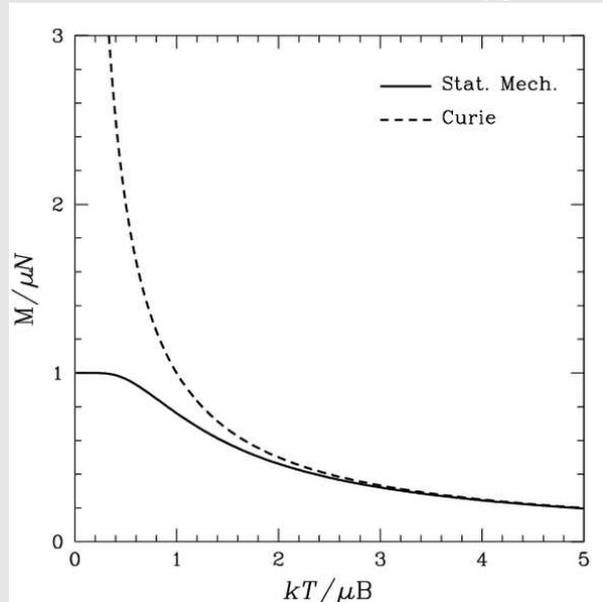
$$\begin{cases} E_1 = -\mu B \\ E_2 = \mu B \end{cases}$$



et tout le problème est ramené à un problème unidimensionnel.

Exemple

1. Déterminer la probabilité d'observer un atome dans l'une ou l'autre des configurations.
2. En déduire la valeur moyenne du moment magnétique $\langle \mu \rangle$ pour une particule.
3. Conclure en donnant le moment magnétique de l'échantillon M en fonction de N, μ, B, k_B, T (équation paramagnétique de LANGEVIN).
4. Trouver une relation simple entre M et T à haute température et faible champ magnétique : c'est la loi expérimentale de CURIE.
5. Interpréter la courbe ci-contre :

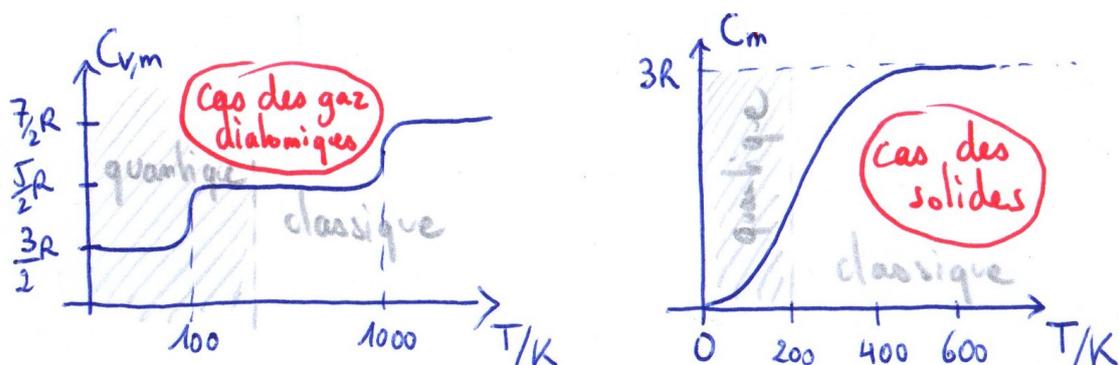


Transition : utilisons maintenant les notions introduites afin d'interpréter la valeur des capacités calorifiques à température ambiante.

IV Capacités thermiques classiques des gaz et des solides

IV.1 Valeurs expérimentales des capacités thermiques

Dans cette partie, nous allons utiliser les résultats précédents afin de rendre compte de l'évolution des valeurs expérimentales des capacités thermiques en fonction de la température T , en particulier pour un gaz diatomique et pour des solides.



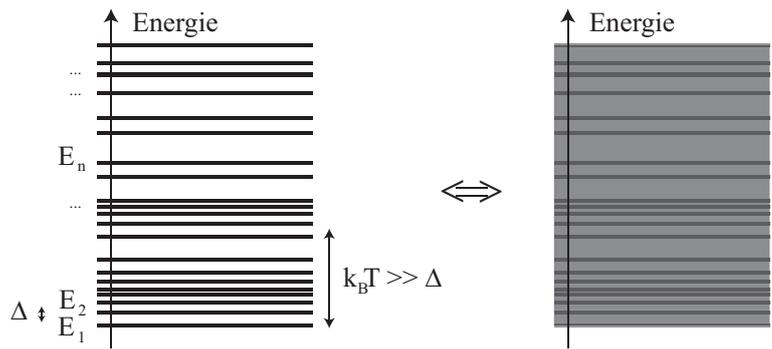
Nous allons détailler en particulier comment retrouver les valeurs "classiques"⁷ obtenues à température ambiante ($T \simeq 300$ K)

7. Par opposition aux valeurs "quantiques", observées à très basse température.

IV.2 Cadre de l'approximation classique

À haute température, les niveaux d'énergie des atomes et molécules sont très serrés à l'échelle de $k_B T$, c'est à dire que l'écart entre deux niveaux est toujours très faible devant l'énergie d'agitation thermique $k_B T$.

On peut alors négliger la quantification de l'énergie et considérer que l'énergie varie de manière *continue*. Il s'agit de l'approximation classique.



IV.3 Théorème d'équipartition de l'énergie

Dans le cadre de l'approximation classique définie ci-dessus, on peut appliquer le théorème suivant :

Th. d'équipartition

Dans un système composé de particules indépendantes à l'équilibre à la température T , l'énergie moyenne par molécule associée à chaque degré de liberté quadratique est égale à $\frac{1}{2}k_B T$

IV.4 Théorie classique de la capacité thermique des gaz parfaits

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

Considérons l'exemple d'un gaz rare monoatomique : il est constitué uniquement d'atomes dont l'énergie n'est composée que de l'énergie cinétique due à leur mouvement de translation puisque les atomes n'interagissent pas entre eux (pas d'énergie potentielle).

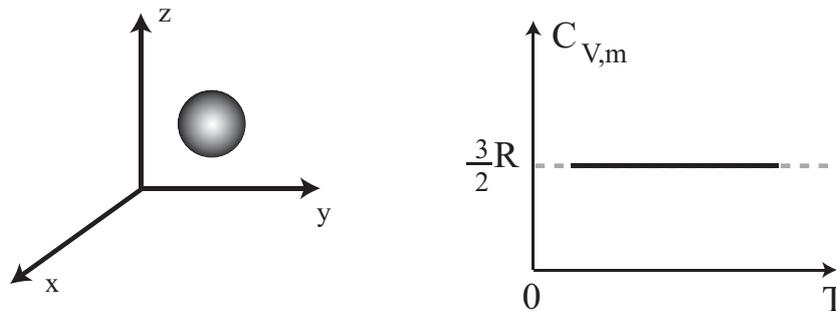


FIGURE 8 – a) Atome d'un gaz monoatomique et b) capacité thermique molaire à volume constant.

Chaque atome dispose de trois degrés de liberté associés aux trois composantes de la vitesse, c'est-à-dire aux trois directions de l'espace, notée v_x , v_y et v_z . En notant m^* la masse d'un atome du gaz, l'énergie cinétique s'écrit comme une somme de trois termes quadratiques indépendants dont chacun correspond à un degré de liberté :

Remarque

On prévoit donc que l'ordre de grandeur des capacités thermiques des gaz monoatomiques soit :

$$C_{V,m} = \frac{3}{2} \times 8.314 = 12.47 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

Expérimentalement, les valeurs mesurées sont en très bon accord avec cette valeur : $C_{V,m}^{\text{exp}}(\text{He}) = 12.4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $C_{V,m}^{\text{exp}}(\text{Ar}) = 12.6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ sur de larges gammes de température.

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

Dans le cas d'un gaz diatomique constitué de molécules rigides telles que H_2 , N_2 ou O_2 , on constate expérimentalement la variation suivante avec la température :

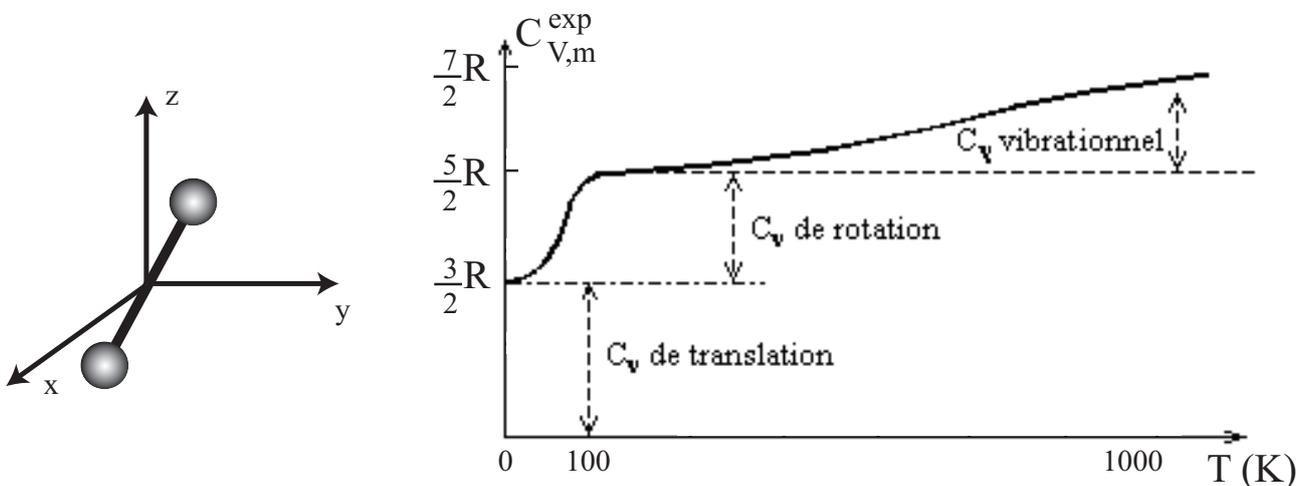


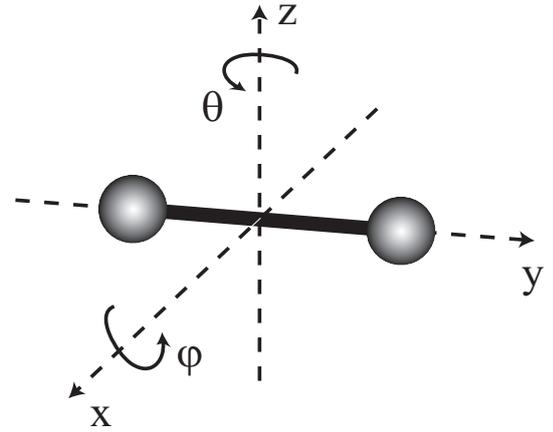
FIGURE 9 – a) Molécule d'un gaz diatomique et b) variation expérimentale de la capacité thermique molaire à volume constant en fonction de la température.

▷ **À très basse température** ($T < 100 \text{ K}$), on retrouve le cas des gaz monoatomiques, i.e. $C_{V,m} = 3R/2$, et on peut supposer que le fait que les molécules soient diatomiques n'a pas d'influence sur les propriétés énergétiques de celles-ci à très basse température.

▷ À "basse" température ($100\text{ K} < T \ll 1000\text{ K}$), l'énergie est encore purement cinétique mais comprend maintenant 5 termes quadratiques :

- 3 termes pour les translations indépendantes suivant x , y et z
- 2 termes pour les rotations indépendantes repérées ci-contre par les angles θ et φ .

Son expression est donnée par :

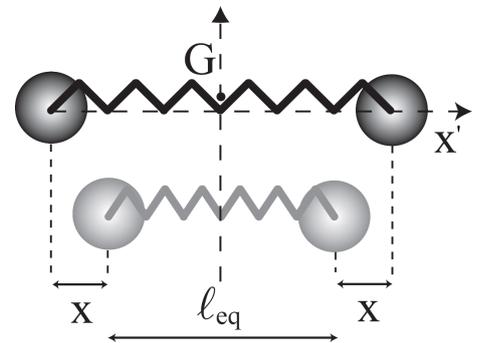


où J_φ et J_θ sont les moments d'inertie de la molécule pour les rotations correspondantes.

On peut en déduire la capacité thermique molaire à volume constant :

▷ À haute température ($T > 1000\text{ K}$), il faut tenir compte de la **vibration** de la molécule, rajoutant ainsi 2 termes quadratiques :

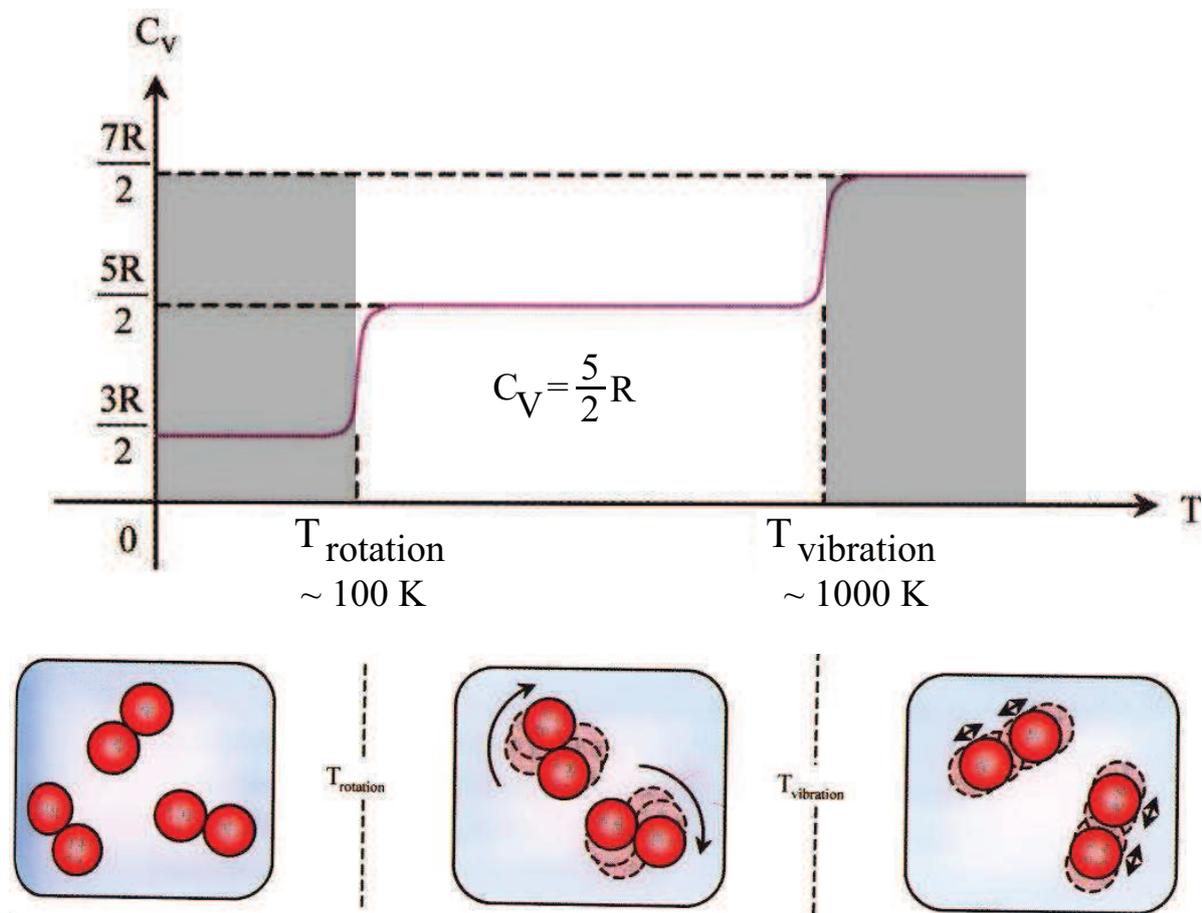
- 1 terme d'énergie cinétique dans le référentiel barycentrique \mathcal{R}^* qu'on peut par exemple calculer dans le cas simple de la figure ci-contre où le ressort est allongé d'une longueur $2x$ par rapport à sa position d'équilibre dans \mathcal{R}^* :



- 1 terme d'énergie potentielle élastique (oscillation harmonique autour de la position d'équilibre) :

Finalement, en utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie, pour une mole de gaz :

gaz diatomique
haute température



Bilan : on obtient un bon accord entre théorie et expérience dans le cas des capacités calorifiques des gaz dans le cadre de l'approximation classique à température moyenne, et on interprète bien la variation à très basse et très haute température qualitativement (voir figure ci-dessus).

c) Vitesse quadratique moyenne des particules dans les gaz

Remarque

On obtient par exemple pour le dioxygène à température ambiante :

$$v_{\text{qm}}(\text{O}_2) = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{O}_2}}} \simeq 650 \text{ m.s}^{-1}$$

Cette valeur très importante permet de comprendre pourquoi la Lune, de même que les comètes et les astéroïdes, sont privés d'atmosphère. La gravité qui règne à sa surface n'est pas suffisamment importante pour lui permettre de conserver les gaz tels que l'azote ou l'oxygène. En effet, une partie importante des molécules peut échapper à l'attraction de l'astre en dépassant la vitesse de libération de la Lune de masse M_L et de rayon R_L dont on rappelle l'expression :

$$v_{\text{lib,Lune}} = \sqrt{\frac{2GM_L}{R_L}} \simeq 2.4 \text{ km.s}^{-1}$$

À titre de comparaison, pour la Terre, $v_{\text{lib,Terre}} \simeq 11.2 \text{ km.s}^{-1}$ et pour la comète sur laquelle le module Philae s'est posé en 2014 : $v_{\text{lib,comète}} \simeq 2 \text{ m.s}^{-1}$. Cette valeur explique la difficulté pour rester sous l'influence gravitationnelle de l'astre lors de l'"atterrissage".



IV.5 Théorie classique de la capacité thermique à volume constant d'un solide

a) Modèle classique - Loi de Dulong et Petit

On rappelle qu'on peut modéliser les interactions entre les différents atomes d'un solide cristallin par des oscillateurs harmoniques vibrant autour de leur position d'équilibre d'après l'**approximation harmonique**.

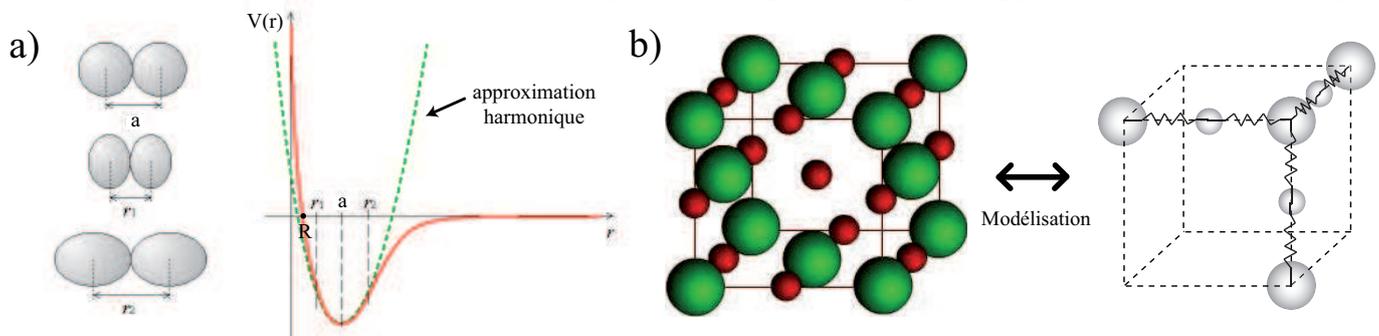


FIGURE 10 – a) Modélisation de l'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes voisins dans un cristal en fonction de la distance r qui les sépare. L'énergie potentielle représentée est appelée "potentiel de Lennard-Jones" et permet de rendre compte de l'attraction à longue portée et de la répulsion à courte portée. Le minimum du potentiel correspond à une position d'équilibre stable. b) Approximation harmonique : au voisinage de sa position d'équilibre, la force électromagnétique exercée par les plus proches voisins d'un édifice atomique sur un atome peut être modélisée par une force de rappel.

On peut ainsi écrire l'énergie potentielle de chaque atome du réseau dans le référentiel barycentrique du solide sous la forme suivante autour de sa position d'équilibre, sachant que l'atome subit une force élastique suivant les trois directions indépendantes de l'espace :

$$E_{\text{pot,atome}} = \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 + \frac{1}{2}k_z z^2$$

Dans le cas d'un solide au repos, l'énergie cinétique de chaque atome vibrant autour de sa position d'équilibre

vaut :

$$E_{c,atome} = \frac{1}{2}m^*v_x^2 + \frac{1}{2}m^*v_y^2 + \frac{1}{2}m^*v_z^2$$

L'énergie totale d'un atome du réseau est finalement donnée par :

$$E_{m,atome} = E_{c,atome} + E_{pot,atome} = \frac{1}{2}m^*v_x^2 + \frac{1}{2}m^*v_y^2 + \frac{1}{2}m^*v_z^2 + \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 + \frac{1}{2}k_z z^2$$

Elle comprend donc 6 termes quadratiques. On peut donc encore en déduire l'expression classique de la capacité thermique à l'aide du théorème d'équipartition :

C'est ce qui constitue la **loi de Dulong et Petit**, encore appelée **modèle classique d'Einstein**.

Loi de Dulong et Petit

La capacité thermique d'un solide est donnée par :

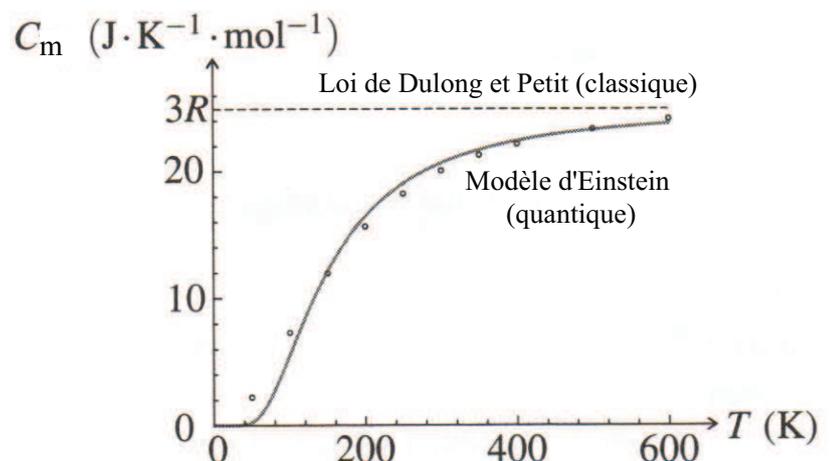
$$C_m = \underbrace{3 \times \frac{1}{2}R}_{\text{translation}} + \underbrace{3 \times \frac{1}{2}R}_{\text{vibration}} = 3R \quad \text{solide}$$

Remarque

La théorie classique prédit donc une valeur de capacité thermique de l'ordre de $C_m = 3 \times 8.314 = 24.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui est en très bon accord avec la valeur expérimentale mesurée à température ambiante pour les métaux courants comme Fe, Cu, Si, Au...

b) Comparaison avec la loi expérimentale : nécessité du modèle quantique d'Einstein à basse température

La courbe ci-contre montre la variation expérimentale de C_m avec la température dans le cas du Silicium. On vérifie bien un accord approximatif au delà de 300 K avec la loi de Dulong et Petit, néanmoins, la théorie classique ne permet pas de modéliser précisément la décroissance de C_m^{exp} aux basses températures (bien qu'on comprenne aisément que les degrés de liberté soient "gelés" à très basse température, comme dans le cas des gaz).



Pour rendre compte de cette observation, il faut tenir compte de la quantification de l'énergie des atomes du solide (niveaux discrets). C'est Einstein qui a proposé en 1907 un modèle quantique consistant à assimiler les atomes du solide à des oscillateurs harmoniques quantiques indépendants de même fréquence. On se reportera à l'exercice correspondant pour le détail de ce modèle. On notera qu'il existe un modèle encore plus complet, qui permet de prédire encore mieux le comportement des solides à très basses températures : le modèle de Debye (1912).

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre qu'une approche statistique mettant en jeu la distribution de Boltzmann, encore appelée statistique de Maxwell-Boltzmann, permettait en particulier de prévoir de manière quantitative, au moins à haute température, les capacités calorifiques des gaz et des solides.

Cette approche classique a cependant chaque fois montré ses limites à basse température, c'est à dire lorsque $k_B T$ n'est plus très supérieur à la différence entre les niveaux d'énergie.

Dans ce cas, un modèle quantique prenant en compte les différents niveaux d'énergie est nécessaire.

On notera que la statistique de Maxwell-Boltzmann doit être remplacée à très basse température (typiquement en dessous de 1 K) par deux lois qui dépendent de la nature des particules considérées :

- La **statistique quantique de Bose-Einstein** pour les bosons (particules de spin entier, comme les photons, les phonons), qui permet d'interpréter notamment le phénomène de *condensation de Bose-Einstein*, de *superfluidité de l'Helium 4*, de *supraconductivité* et de l'émission thermique des corps (spectre du corps noir), et le modèle de Debye cité plus haut.
- La **statistique quantique de Fermi-Dirac** pour les fermions (particules de spin demi-entier comme les électrons).