Physique moderne - semaine 8

21 octobre 2024 - Chimie Shanghai - 华东理工大学

Pascal Wang

email: pascal.wang.tao@ecust.edu.cn

Ce qu'on a vu la séance dernière

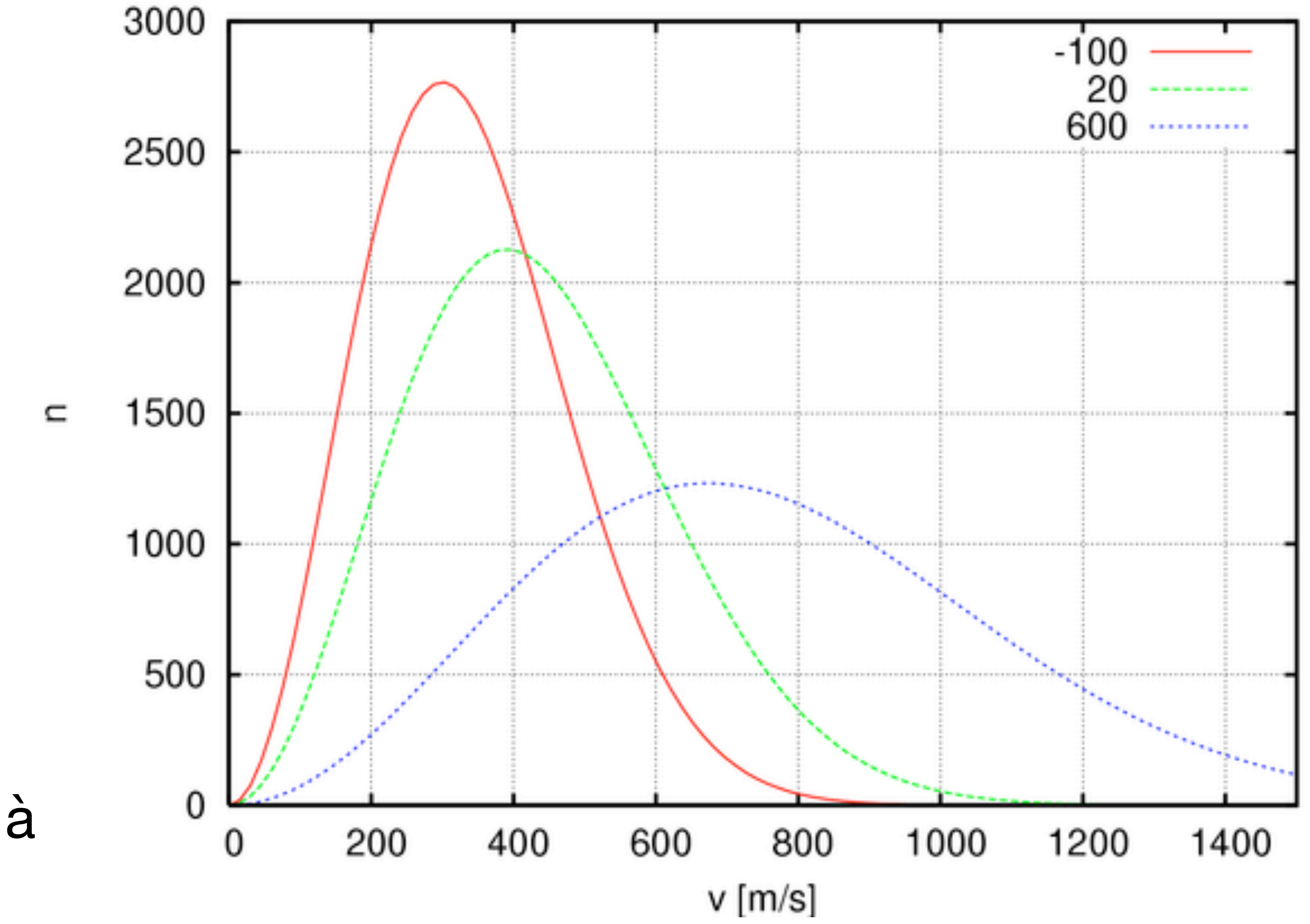
La distribution des vitesses de Maxwell (pour un gaz parfait)

Dans l'ensemble canonique, la distribution des vitesses vectorielles (向量的) est proportionnelle au facteur de Boltzmann (玻尔兹曼因子)

$$g(\vec{v}) = g(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2k_B T}}$$

→ On en déduit la distribution des vitesses en norme (范数)

$$\boxed{f(v) = 4\pi v^2 g(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}}$$



$f(v)$ pour des molécules d'oxygène, à −100 °C, 20 °C et 600 °C.

Ce qu'on a vu la séance dernière

La distribution des vitesses de Maxwell

I) Le théorème d'équipartition de l'énergie (均分定理)

Dans l'ensemble canonique, chaque degré de liberté (自由度) continu, classique, quadratique (二次) en énergie et indépendant contribue pour $\frac{k_B T}{2}$ à la valeur moyenne (平均值) de l'énergie.

Exemples de degrés de liberté quadratiques

- l'énergie cinétique (动能) d'une particule $E_c = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$. Donc $\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}k_B T$
- l'oscillateur harmonique (谐振子) 1D $E_{1D} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$. Donc $\langle E_{1D} \rangle = k_B T$

Ce qu'on a vu la séance dernière

La distribution des vitesses de Maxwell

I) Le théorème d'équipartition de l'énergie (均分定理)

Preuve dans le cas simplifié de l'oscillateur harmonique (谐振子)

$$E_{1D} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

$$\langle \frac{1}{2}m\dot{x}^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dx d\dot{x}\ \frac{1}{2}m\dot{x}^2\ e^{-\frac{m\dot{x}^2 + m\omega^2 x^2}{2k_BT}}}{\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dx d\dot{x}\ e^{-\frac{m\dot{x}^2 + m\omega^2 x^2}{2k_BT}}} = \frac{\cancel{\left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx\ e^{-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_BT}}\right)}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} d\dot{x}\ \frac{1}{2}m\dot{x}^2\ e^{-\frac{m\dot{x}^2}{2k_BT}}\right)}{\cancel{\left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx\ e^{-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_BT}}\right)}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} d\dot{x}\ e^{-\frac{m\dot{x}^2}{2k_BT}}\right)}$$

$$= \frac{-\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} d\dot{x}\ e^{-\beta m\dot{x}^2/2}\right)}{\int_{-\infty}^{+\infty} d\dot{x}\ e^{-\beta m\dot{x}^2/2}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\ln\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}}\right) = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_BT}{2}$$

$$\beta = \frac{1}{k_BT}$$

Ce qu'on a vu la séance dernière

La distribution des vitesses de Maxwell

I) Le théorème d'équipartition de l'énergie (均分定理)

II) La capacité thermique (热容量) du gaz parfait

$C_{V,m}$ dépend de la température!

1) monoatomique

$3N$ degrés de liberté quadratiques de translation

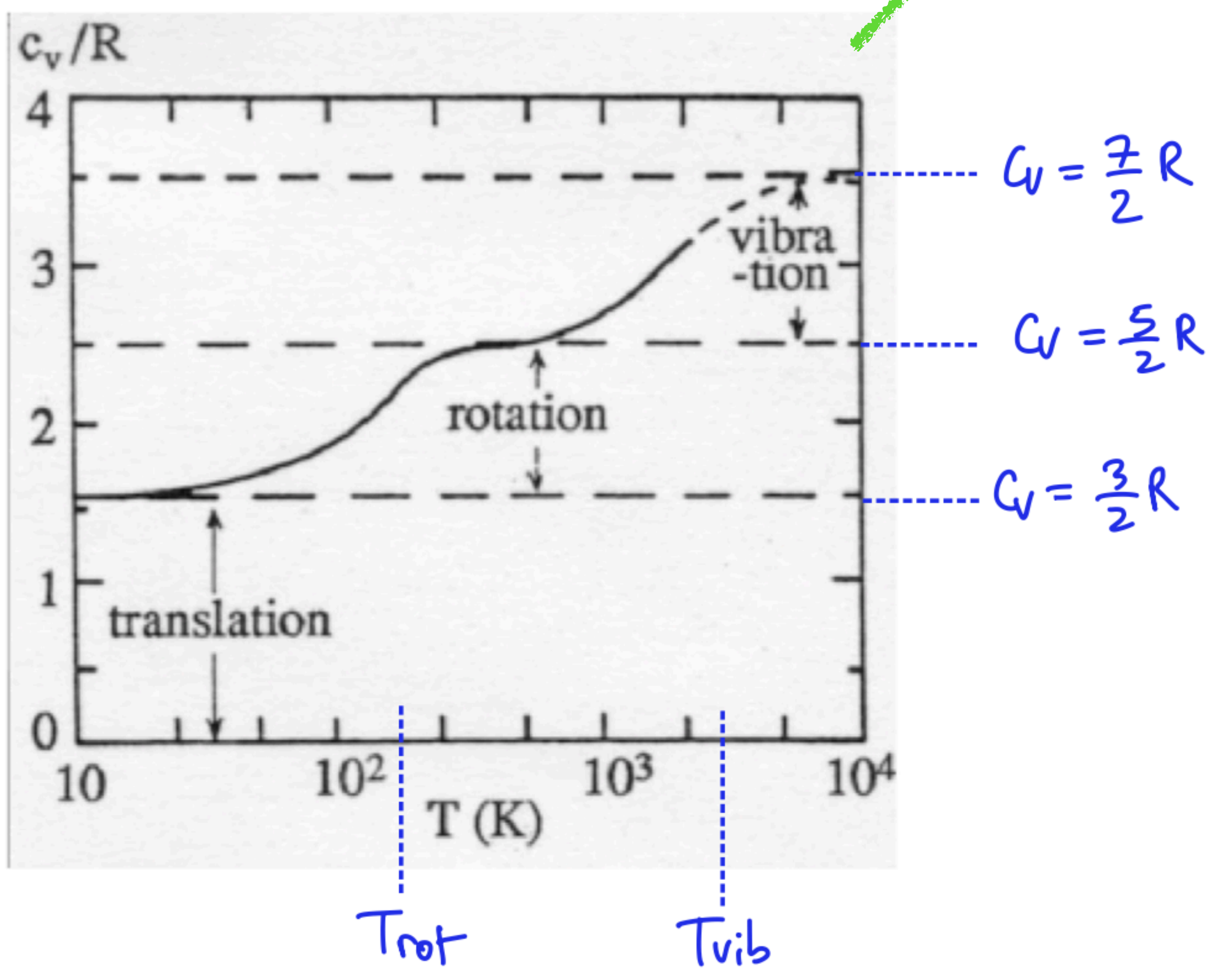
d'après le théorème d'équipartition,

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} nRT$$

d'où $C_{V,m} = \frac{1}{n} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{3}{2} R$

Gaz	He	Ne	Ar	Kr	Xe
C_v (J/K/mol)	12.48	12.42	12.48	12.63	12.73
C_v/R	1.501	1.494	1.501	1.519	1.531

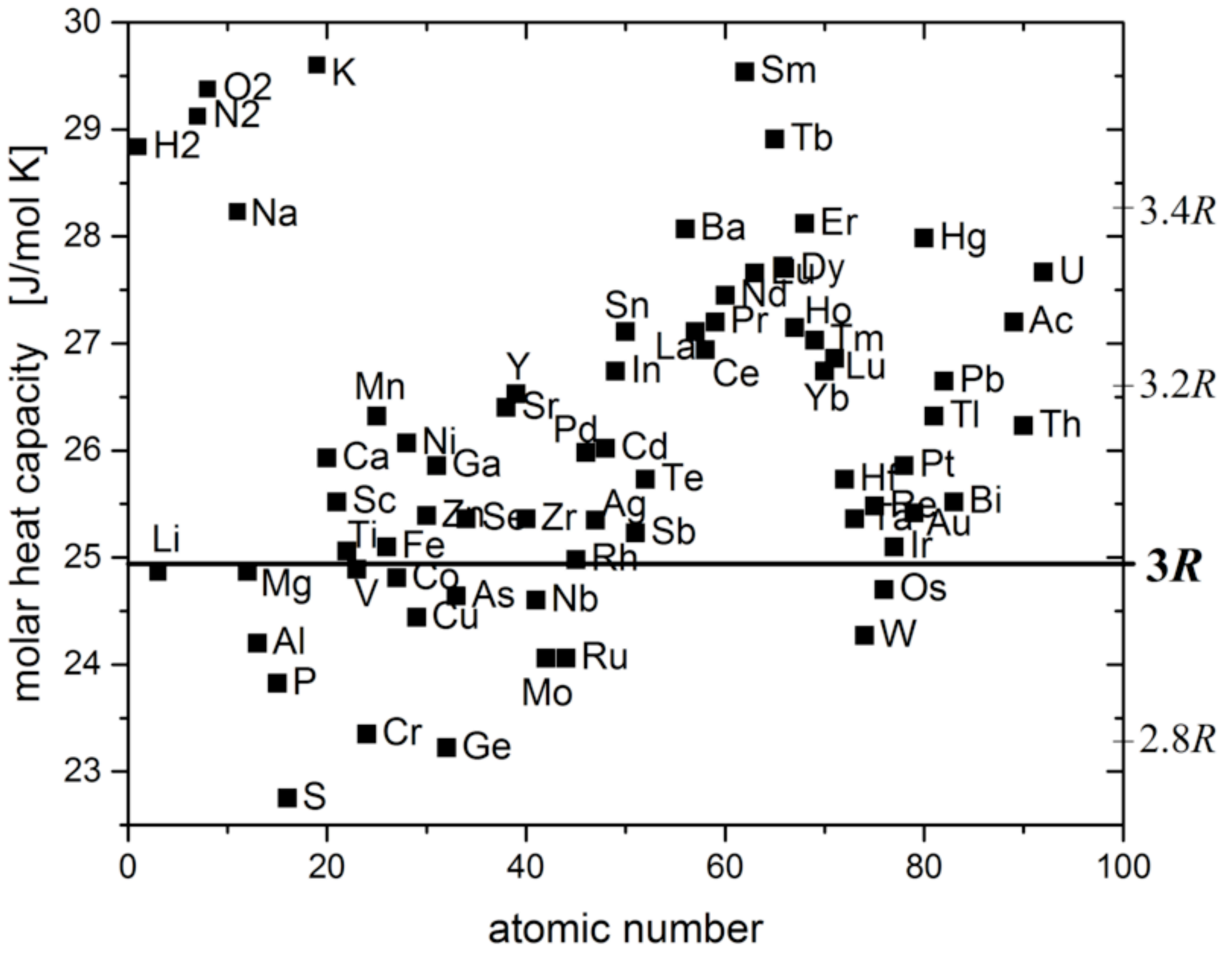
2) diatomique



II) La capacité thermique des gaz et des solides

3) Les solides

a) La loi de Dulong et Petit (杜龙和佩蒂特定律)



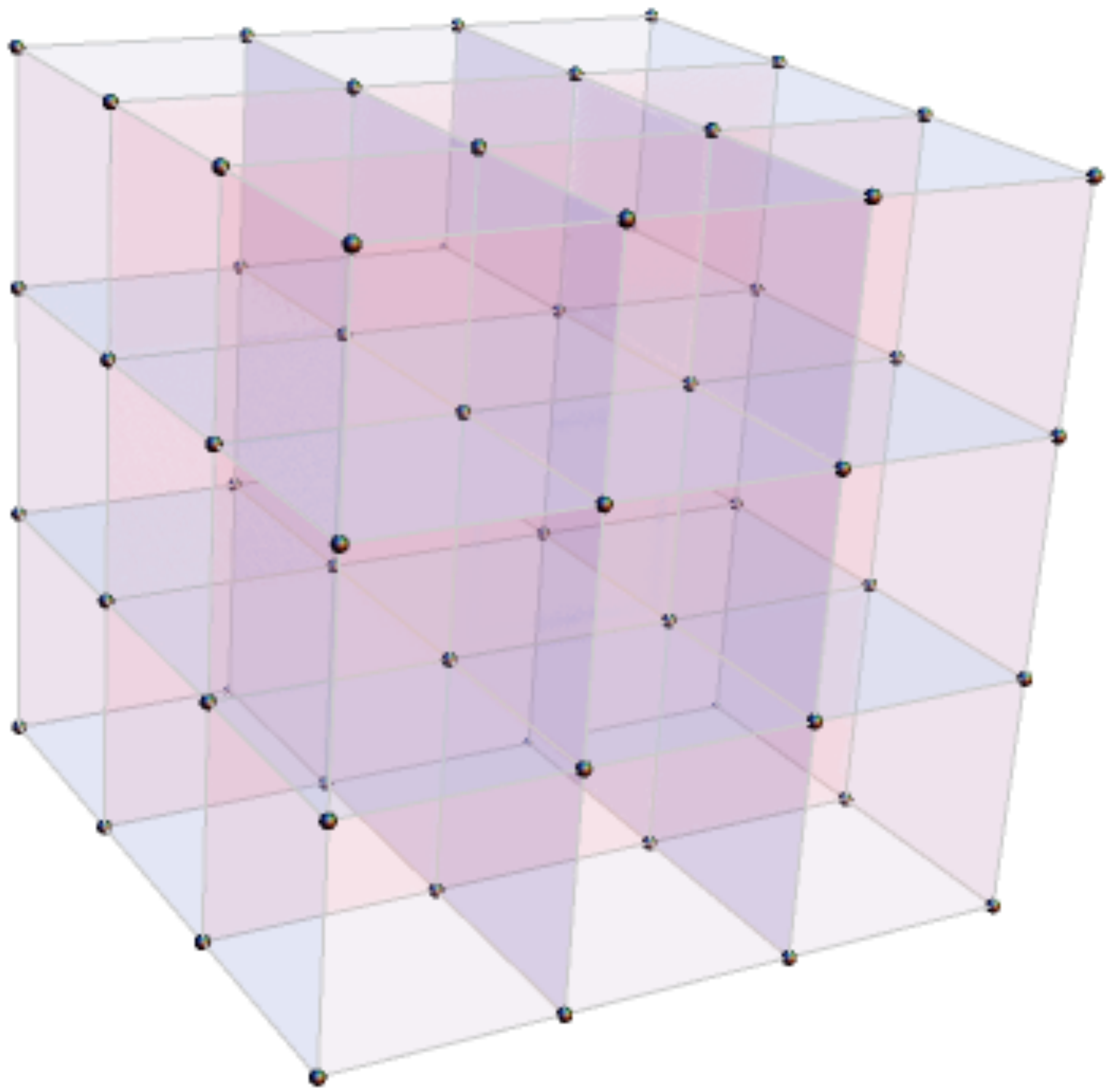
Capacité thermique molaire à 25°C.

Les valeurs se situent autour de $C_{v,m} = 3R$

II) La capacité thermique des gaz et des solides

3) Les solides

a) La loi de Dulong et Petit (杜龙和佩蒂特定律)

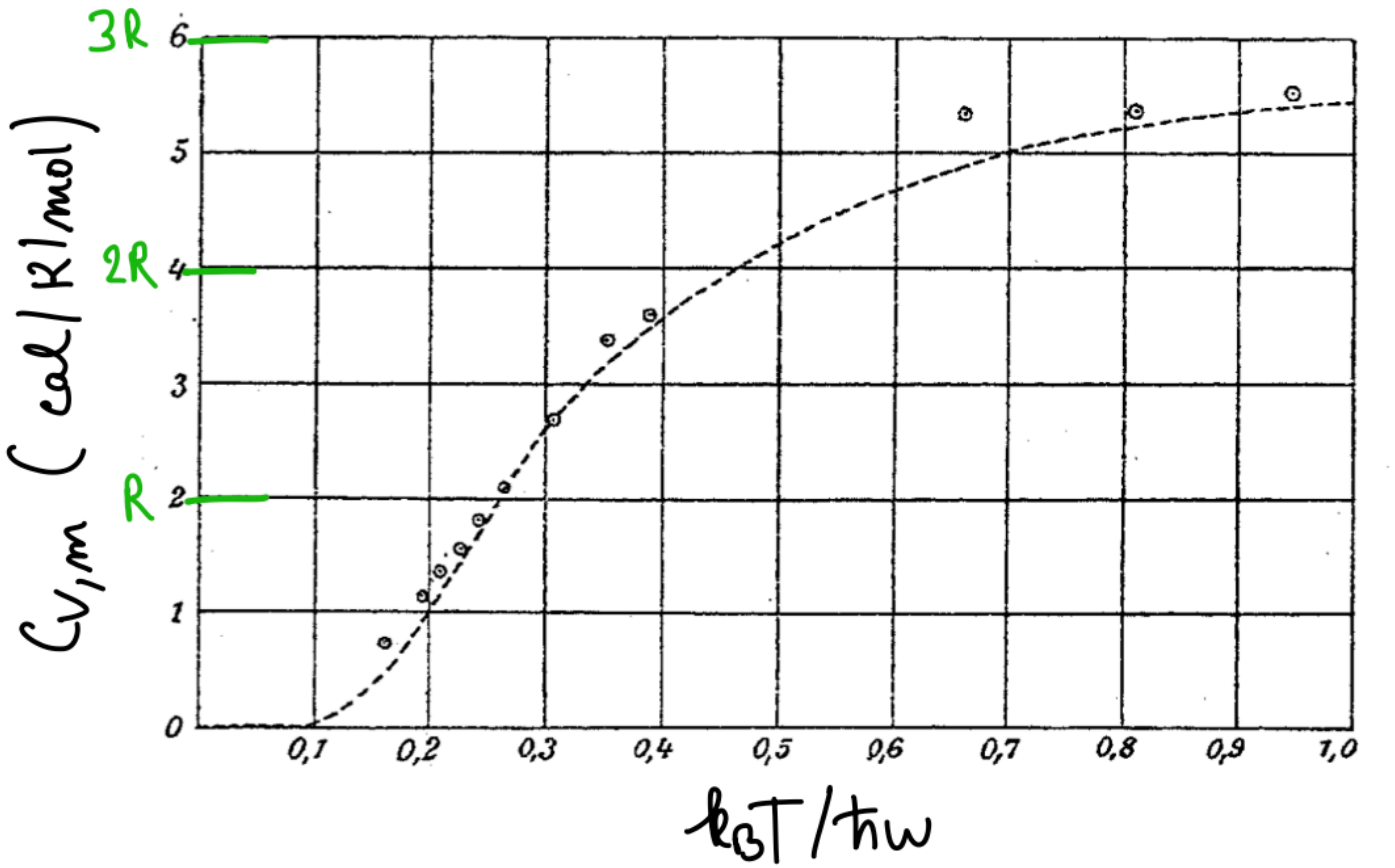


En première approche, on peut modéliser le comportement des molécules d’un solide, comme celui d’oscillateurs harmoniques (谐振子) classiques

II) La capacité thermique des gaz et des solides

3) Les solides

a) La loi de Dulong et Petit (杜龙和佩蒂特定律)



Points : mesure expérimentale (实验测量) de la capacité thermique molaire du diamant (钻) en fonction de la température (温度) réduite $k_BT/\hbar\omega$

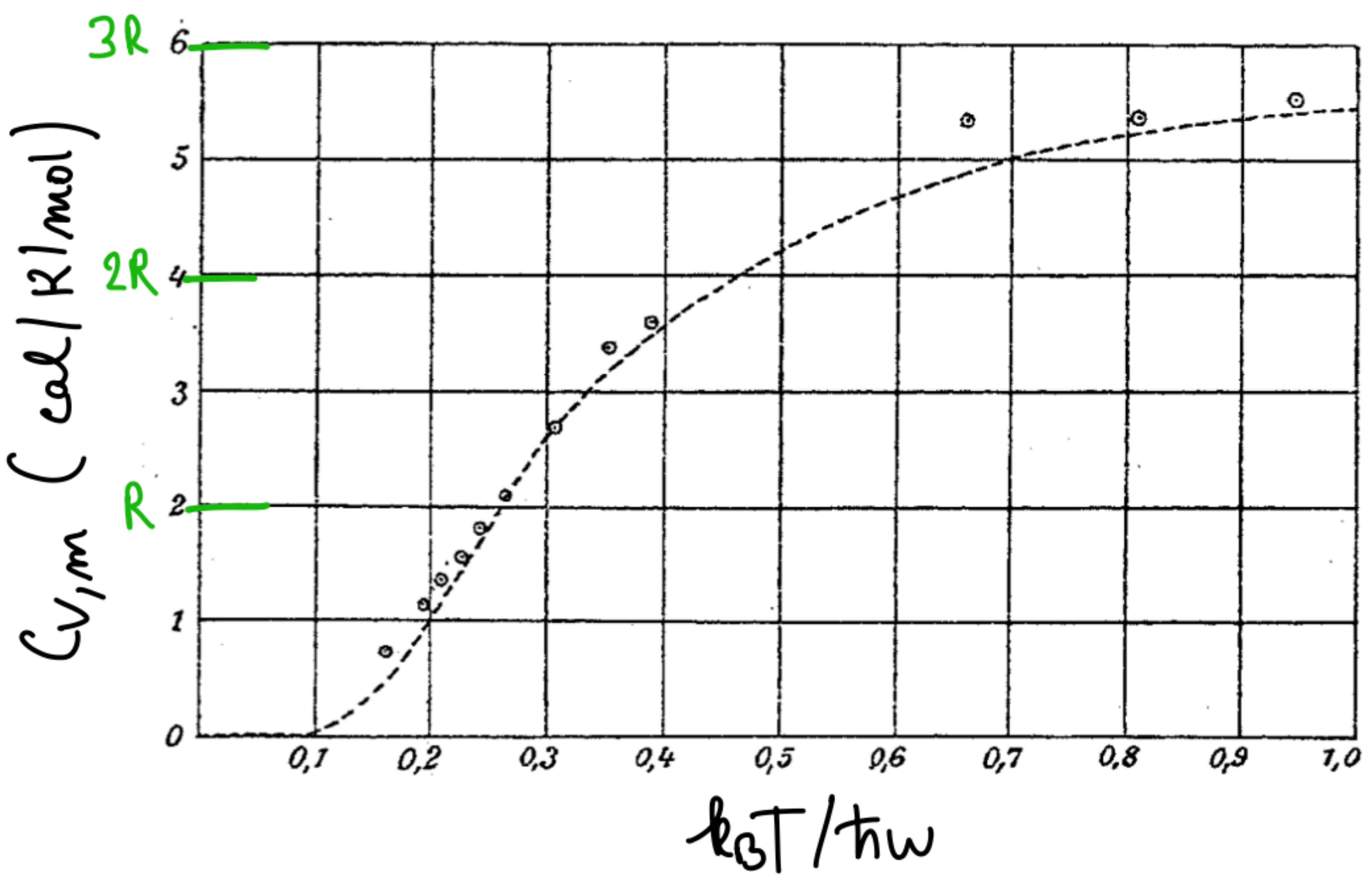
La loi de Dulong et Petit n'est pas vérifiée à basse température (低温) !

Figure extraite de l'article de 1907 d'Einstein

II) La capacité thermique des gaz et des solides

3) Les solides

b) Le modèle d'Einstein



Points : mesure expérimentale (实验测量) de la capacité thermique molaire du diamant (钻) en fonction de la température (温度) réduite $k_B T/\hbar\omega$

Pointillés : le modèle d'Einstein, qui considère des oscillateurs harmoniques quantiques

Figure extraite de l'article de 1907 d'Einstein

Méthode dans l'ensemble canonique

Etape 1 : Déterminer l'ensemble statistique pertinent. Ici on se place dans l'ensemble canonique (正则系综) i.e. température (温度) T et nombre de particules N fixés

Etape 2 : Déterminer les micro-états (微观状态) et éventuellement leur dégénérescence $W(E)$ (简并度) ou la densité d'états $\rho(E)$ (状态密度)

Etape 3 : Calculer la fonction de partition (配分函数) Z en sommant sur les micro-états

Etape 4 : On déduit toutes les grandeurs thermodynamiques (热力学量) avec Z et ses dérivées (导数).

énergie (能量) $\langle E \rangle = -\dfrac{\partial}{\partial \beta}(\ln Z)$

énergie libre (自由能) $F = -k_B T \ln Z$

entropie (熵) $S = (\langle E \rangle - F)/T$

pression (压力) $P = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$

capacité thermique (热容量) $C_V = \left.\dfrac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}\right)_{V,N}$

potentiel chimique (化学势) $\mu = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$

etc.

Résumé de cours

I) Théorème d'équipartition de l'énergie (均分定理)

Chaque degré de liberté continu, classique, quadratique (二次) en énergie et indépendant contribue pour $\frac{1}{2}k_BT$ à la valeur moyenne (平均值) de l'énergie.

II) Les capacités thermiques (热容量) du gaz parfait et des solides

1) Gaz parfait monoatomique $\quad C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ translation (3)

2) Gaz parfait diatomique $\quad$ degrés de liberté supplémentaires : rotation (2) et vibration (2) typiquement, à température ambiante $T_{amb} \sim 300K$, la rotation est activée et la vibration est gelée

3) Les solides

   a) Loi de Dulong et Petit à haute température : oscillateurs classiques $\rightarrow C_{V,m} = 3R$

   b) Modèle d'Einstein : en considérant des oscillateurs quantiques $\rightarrow C_{V,m}$ diminue à basse température T

Prochain chapitre : l'ensemble grand canonique (巨正则系综)

Pour vous tester

Savez-vous?

- Identifier l'ensemble statistique correspondant à des paramètres fixés
- Tracer l'allure de la distribution des vitesses de Maxwell
  - Expliquer l'effet de la température sur la vitesse moyenne et la dispersion des vitesses
  - Calculer la distribution des vitesses de Maxwell (en vecteur et en norme)
- Ecrire la fonction de partition pour un système donné
- Enoncer le théorème d'équipartition de l'énergie, avec ses hypothèses (démonstration non requise)
  - Donner des exemples de degré de liberté quadratiques
- Donner et justifier la capacité thermique d'un gaz monoatomique
- Expliquer la dépendance en température de la capacité thermique d'un gaz diatomique
- Enoncer la loi de Dulong et Petit
  - Justifier la loi de Dulong et Petit avec le théorème d'équipartition
  - Discuter des limites de validité de la loi de Dulong et Petit
- Enoncer les hypothèses du modèle de Einstein
  - Expliquer ce qu'apporte le modèle de Einstein par rapport à la loi de Dulong et Petit
  - Tracer l'allure de la capacité thermique en fonction de la température dans le modèle de Einstein