

# Éléments de thermodynamique statistique

## I/ Introduction : du microscopique au macroscopique

Le but de la thermodynamique statistique est de prévoir les propriétés des systèmes macroscopiques (qui sont l'objet de la thermodynamique) en se basant sur les propriétés de leurs constituants microscopiques (atomes, molécules, électrons, ions, ...).

On pourrait croire que ceci est impossible car un système macroscopique contient énormément de constituants microscopiques. Mais *au contraire*, c'est parce qu'un système macroscopique contient un nombre gigantesque de constituants microscopiques qu'il est possible de faire le lien entre ce qu'il se passe à l'échelle microscopique et à l'échelle macroscopique! Il est en effet possible de raisonner statistiquement et en particulier de calculer des valeurs moyennes.

Un tel raisonnement est impossible pour des systèmes composés de quelques dizaines ou centaines de constituants microscopiques, ce qui rend l'étude de tels systèmes très ardu (par exemple la physique nucléaire qui étudie les nucléons dans un noyau ou la physique atomique qui s'intéresse essentiellement aux propriétés électroniques des atomes).

Pour de l'eau liquide, évaluons le nombre de molécules aux échelles macroscopiques, microscopiques et mésoscopiques (revoir EM<sub>1</sub> et  $\Theta_1$ ). Un système de taille typique  $\ell$ , donc de volume typique  $V = \ell^3$ , a une masse  $m = \rho V$  et contient  $n = \frac{\rho V}{M}$  moles, soit  $N = \frac{N_A \rho \ell^3}{M}$  molécules. Avec  $M = 18.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$ ,  $\rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$  et en se souvenant que le nombre d'AVOGADRO vaut  $N_A = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , on trouve

Échelle macroscopique	$\ell_M \sim 1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$	$N_M \sim 10^{22}$
Échelle microscopique	$\ell_\mu \sim 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$	$N_\mu \sim 1$
Échelle mésoscopique	$\ell_m = \sqrt{\ell_M \ell_\mu} \sim 1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$	$N_m \sim 10^{10}$

Rappel : les nombres mésoscopiques sont suffisamment grands pour pouvoir faire des moyennes aux échelles mésoscopiques, ce qui permet de décrire les systèmes en termes de champs (cf EM<sub>1</sub> et  $\Theta_3$ ).

La question qui se pose maintenant est : quelle est la loi de probabilité permettant de calculer les grandeurs statistiques? Bien qu'il soit possible de trouver cette loi avec des arguments généraux, ceci est HP, et nous allons nous contenter de ce qui suit.

Remarque : un des apports de LUDWIG BOLTZMANN (et plus tard de JOHN VON NEUMANN) à la physique statistique a été de donner une interprétation statistique de l'entropie :  $S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$ , mais ceci est HP et sera passé sous silence dans ce cours.

## II/ De l'atmosphère isotherme au facteur de BOLTZMANN

### 1) Pression dans le modèle de l'atmosphère isotherme

Nous avons déjà étudié ce modèle en TD EM<sub>1</sub>. On considère que l'atmosphère est un gaz parfait isotherme (i.e. T est uniforme), soumis au champ de pesanteur  $\vec{g} = -g\vec{e}_z$  supposé uniforme. La loi de l'hydrostatique des fluides fournit la relation  $\text{grad } P = \rho \vec{g}$ , dont la projection sur les axes  $x$  et  $y$  du repère cartésien donne  $\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial y} = 0$ , puis

$$\boxed{\frac{dP}{dz} = -\rho g} \text{ en projection sur } z.$$

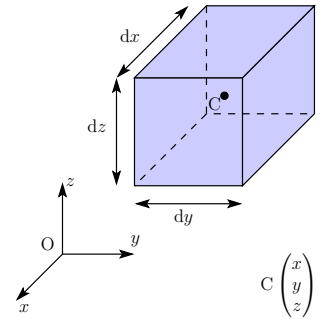
Rappelons que cette loi n'est rien d'autre que la traction du TRC, à l'équilibre, pour un système infinitésimal de volume  $d\tau = dx dy dz$ . En projection, le TRC s'écrit

$$0 = P(x - dx/2, y, z) dy dz - P(x + dx/2, y, z) dy dz$$

$$0 = P(x, y - dy/2, z) dx dz - P(x, y + dy/2, z) dx dz$$

$$0 = P(x, y, z - dz/2) dx dy - P(x, y, z + dz/2) dx dy - \rho g d\tau$$

Les deux premières équations montrent que  $P = P(z)$  et la dernière s'écrit bien  $\frac{dP}{dz} = -\rho g$ .



La loi des gaz parfaits s'écrit  $PV = nRT$  soit aussi  $P = \frac{\rho RT}{M}$ , où  $P$  et  $\rho$  dépendent de  $z$ . On trouve donc que  $\frac{dP}{dz} + \frac{P(z)}{H} = 0$  où la hauteur d'échelle est  $H = \frac{RT}{Mg} \simeq 8 \text{ km}$  en prenant  $T = 273 \text{ K}$  et  $M = M_{\text{air}} = 28,8 \text{ g.mol}^{-1}$ . L'intégration donne  $\boxed{P(z) = P_0 e^{-z/H}}$ . Cette loi du nivellement barométrique permet d'estimer la hauteur de l'atmosphère à quelques  $H$ , soit une vingtaine de kilomètres.

### 2) Interprétation probabiliste

Le raisonnement effectué précédemment est général et peut s'appliquer à n'importe quel gaz parfait isotherme. Supposons que ce gaz soit fait de molécules (ou d'atomes) de masse  $m$ . On peut réécrire l'argument de l'exponentielle sous la forme  $\frac{z}{H} = \frac{Mgz}{RT} = \frac{mgz}{k_B T}$  car  $M = mN_A$  et  $\boxed{R = N_A k_B}$  où  $\boxed{k_B = 1,381.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}}$  est la constante de BOLTZMANN.

Le nombre de particules par unité de volume  $n^* = \frac{N}{V} = \frac{nN_A}{V} = \frac{PN_A}{RT}$  suit une loi similaire  $n^*(z) = n_0^* e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$ . Un volume de gaz  $Sdz$ , entre  $z$  et  $z + dz$  contient le nombre  $dN = n_0^* S e^{-\frac{E_p(z)}{k_B T}} dz$ , en introduisant l'énergie potentielle (de pesanteur)  $E_p(z) = mgz$

d'une molécule à l'altitude  $z$  (à une constante additive près). La probabilité élémentaire qu'a une molécule de se trouver entre les altitudes  $z$  et  $z + dz$  s'écrit par conséquent  $dp = Ae^{-\frac{E_p(z)}{k_B T}} dz = \mathcal{P}(z)dz$ , où  $A$  est une constante de normalisation et où  $\mathcal{P}(z)$  est la densité de probabilité qu'a une molécule d'être à l'altitude  $z$ .

Un terme exponentiel de la forme  $e^{-\frac{E}{k_B T}}$ , où  $E$  est une énergie, est appelé un facteur de BOLTZMANN. On vient de le voir apparaître dans le modèle d'atmosphère isotherme, mais il a déjà été vu en Sup, avec la loi d'ARRHENIUS  $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$  où  $E_a$  est l'énergie (molaire!) d'activation. Il apparaît dans d'autres lois : résistivité d'un semi-conducteur, loi d'évaporation, ... et ce n'est pas fortuit.

### 3) Loi de BOLTZMANN

Pour un système thermodynamique de particules indépendantes (sans interaction) et discernables, à l'équilibre thermique avec un thermostat de température  $T$ , la probabilité pour une particule d'être dans un état d'énergie  $E$  est proportionnelle au facteur de BOLTZMANN  $e^{-\beta E}$ , où  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

Choisissons l'énergie minimale nulle. On voit que les états d'énergie  $E \ll k_B T$  sont fortement occupés, alors que les états d'énergie  $E \gg k_B T$  sont très peu peuplés. On peut aussi dire que si  $T \rightarrow \infty$ , tous les états sont occupés avec la même probabilité, alors que si  $T \rightarrow 0$ , seuls les états de plus basse énergie sont occupés. Ainsi,

$k_B T$  est l'énergie typique qu'une particule peut acquérir sous l'effet des chocs dus à l'agitation thermique, par rapport à l'énergie minimale.

Ordres de grandeur : à température ambiante,  $k_B T_a \simeq 25 \text{ meV}$  ; atteindre  $k_B T = 1 \text{ eV}$  (ordre de grandeur des énergies des électrons dans un atome) requiert  $T \simeq 12\,000 \text{ K}$ .

Pour un système quantique dont les énergies  $E_i$  sont discrètes, i.e. quantifiées (cf Q<sub>1</sub> et Q<sub>2</sub>), la probabilité d'occupation d'un état d'énergie  $E_i$  s'écrit  $p_i = Ae^{-\beta E_i}$ . La probabilité d'occupation du niveau d'énergie  $E_i$  s'écrit  $p(E_i) = g_i p_i = A g_i e^{-\beta E_i}$  si le niveau d'énergie  $E_i$  est dégénéré  $g_i$  fois (i.e. s'il existe  $g_i$  états d'énergie  $E_i$ ). Pour un niveau non dégénéré (i.e.  $g_i = 1$ ), on a simplement  $p(E_i) = p_i$ .

Pour un système dont l'énergie varie continûment, la probabilité élémentaire pour une particule d'avoir son énergie comprise dans l'intervalle élémentaire  $[E, E + dE]$  est  $dp(E) = Ae^{-\beta E} g(E) dE$ , où  $g(E) dE$  est le nombre d'états ayant une énergie appartenant à l'intervalle  $[E, E + dE]$ . C'est par exemple le cas, même pour un système quantique possédant des énergies quantifiées, si la température est suffisamment élevée, i.e. si l'énergie d'agitation thermique  $k_B T$  est grande devant l'écart  $\Delta E$  entre les niveaux d'énergie. On parle alors de limite classique. Une autre façon de dire les choses est la suivante. Si  $k_B T$  est "grande", alors beaucoup de niveaux d'énergies sont occupés, donc on atteint les grands nombres quantiques, pour lesquels la quantification de l'énergie n'est plus visible et pour lesquels le système se comporte classiquement.

## III/ Systèmes à spectre discret d'énergie

On s'intéresse à un système de volume fixé, ayant des énergies à une particule  $E_i$  discrètes et non dégénérées. La généralisation aux systèmes avec dégénérescences (HP) est facile, il suffit de changer  $e^{-\beta E_i}$  en  $g_i e^{-\beta E_i}$ . On verra des exemples en TD.

### 1) Probabilité d'occupation et fonction de partition à une particule

D'après la loi de BOLTZMANN,  $p(E_i) = Ae^{-\beta E_i}$ . Or les probabilités doivent vérifier la condition de normalisation  $\sum_i p(E_i) = 1$ . On introduit  $Z_1 = \sum_i e^{-\beta E_i}$ , somme appelée fonction de partition à une particule. Les probabilités sont normalisées si  $AZ_1 = 1$  et on peut donc écrire  $p(E_i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z_1}$  (indépendant de l'origine des énergies!).

Si le système  $\Sigma$  contient  $N$  particules en tout, le nombre moyen de particules d'énergie  $E_i$ , i.e. la population du niveau d'énergie  $E_i$ , est  $\langle N_i \rangle = Np(E_i)$ .

Le rapport des probabilités d'occupation de deux niveaux d'énergie  $E_i$  et  $E_j$  s'écrit  $\frac{p(E_i)}{p(E_j)} = \frac{\langle N_i \rangle}{\langle N_j \rangle} = e^{-\beta(E_i - E_j)}$ . Il est indépendant de  $Z_1$  et dépend fortement de la température. Si  $k_B T \gg |E_i - E_j|$ , les deux niveaux sont également peuplés, alors que si  $k_B T \ll |E_i - E_j|$ , le niveau de plus haute énergie est beaucoup moins peuplé que celui de plus basse énergie.

### 2) Énergie moyenne d'une particule – fluctuations

Par définition, l'énergie moyenne d'une particule s'écrit

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i p(E_i) = \frac{1}{Z_1} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

L'intérêt d'avoir introduit  $Z_1 = \sum_i e^{-\beta E_i}$  apparaît maintenant. La quantité  $Z_1$  peut être considérée comme une fonction de  $\beta$  (et des autres paramètres du système). On a alors  $\sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{\partial Z_1}{\partial \beta}$ , ce qui permet d'écrire  $\langle E \rangle = -\frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}$ .

L'amplitude des fluctuations de l'énergie moyenne peut être estimée par l'écart type aussi appelé écart quadratique moyen  $\Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} = \sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}$ .

La première expression donne  $(\Delta E)^2 = \sum_i E_i^2 p(E_i) - \left[ \sum_i E_i p(E_i) \right]^2$ . La fonction de partition permet d'écrire  $(\Delta E)^2 = \frac{1}{Z_1} \frac{\partial^2 Z_1}{\partial \beta^2} - \left[ \frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} \right]^2 = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial^2 \ln Z_1}{\partial \beta^2}$ . No-

tons enfin que comme  $\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} = -\frac{1}{k_B \beta^2} \frac{\partial}{\partial T} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}$ , car  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  ou de manière équivalente  $T = \frac{1}{k_B \beta}$ , on peut encore écrire  $(\Delta E)^2 = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$ .

### 3) Énergie interne – fluctuations et capacité thermique

Par définition, l'énergie interne  $U$  est l'énergie moyenne du système  $\Sigma$  de  $N$  particules. En numérotant les particules avec l'indice  $\alpha$ , on a donc

$$U = \langle E_\Sigma \rangle = \left\langle \sum_{\alpha=1}^N E_\alpha \right\rangle = \sum_{\alpha=1}^N \langle E_\alpha \rangle = \sum_{\alpha=1}^N \langle E \rangle = N \langle E \rangle. \quad \text{Ainsi } U = \langle E_\Sigma \rangle = N \langle E \rangle.$$

On pourrait de même démontrer que  $(\Delta U)^2 = (\Delta E_\Sigma)^2 = N(\Delta E)^2$ . Cette identité est simplement l'expression du fait que la variance d'une somme de variables aléatoires indépendantes est égale à la somme de leurs variances (cf Maths). Ici les énergies sont bien aléatoires et indépendantes car les particules sont supposées indépendantes, et les fluctuations aléatoires sont dues à l'agitation thermique.

Une première information qu'on peut tirer des deux égalités précédentes est que  $\frac{\Delta U}{U} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ . Avec  $N \sim 10^{22}$ , on trouve que  $\frac{\Delta U}{U}$  est extrêmement faible : l'énergie du système ne fluctue quasiment pas ! On peut donc considérer que  $U = \langle E_\Sigma \rangle \simeq E_\Sigma$ .

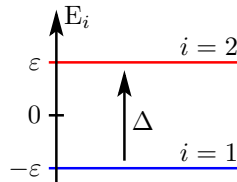
Une deuxième information peut être obtenue grâce au dernier résultat de 2), en le multipliant par  $N$  :  $N(\Delta E)^2 = k_B T^2 \frac{\partial (N \langle E \rangle)}{\partial T}$ , soit  $(\Delta U)^2 = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T}$ . Or  $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$  (à  $V$  fixé, ce qui est le cas ici), donc on obtient la relation  $(\Delta U)^2 = k_B T^2 C_V$ , qu'on

peut aussi écrire  $(\Delta E)^2 = \frac{(\Delta U)^2}{N} = (k_B T)^2 \frac{C_{V,m}}{R}$ . La capacité thermique à volume constant d'un système est donc reliée à l'amplitude des fluctuations énergétiques.

## 4) Application au système à deux niveaux

### a. Présentation du système – exemple du paramagnétisme

Illustrons ce que nous venons de voir pour un système à deux niveaux non dégénérés : un état fondamental d'énergie  $E_1 = -\varepsilon$  (ce qui fixe l'origine des énergies) et un état excité d'énergie  $E_2 = \varepsilon$ . L'écart entre les deux niveaux d'énergie (i.e. le gap) vaut  $\Delta = E_2 - E_1 = 2\varepsilon$ . Un système à deux niveaux peut être une modélisation d'un système à  $N > 2$  niveaux, dans lequel seuls les deux premiers niveaux ont des populations non négligeables.



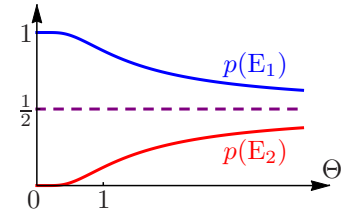
Des systèmes avec uniquement deux niveaux existent aussi. Par exemple, un cristal paramagnétique contient des atomes ou des ions de spin 1/2, qui possèdent donc des moments magnétiques  $\vec{m}$  (cf EM<sub>3</sub>). Le paramagnétisme désigne le comportement d'un milieu matériel qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation dirigée dans le même sens que ce champ. On peut comprendre le paramagnétisme de la façon suivante. Si on néglige les interactions entre les moments magnétiques, chaque spin a une énergie quantifiée  $E_p = -\vec{m} \cdot \vec{B} = \mp mB$ , car le moment magnétique, comme le spin, ne peut prendre que deux valeurs  $\pm m$ . On identifie donc  $\varepsilon = mB$ . L'état 1 (2) est tel que le moment magnétique est dans le sens (opposé) du champ. L'état 1 est énergétiquement favorisé, d'où l'aimantation. Mais les fluctuations thermiques tendent à désordonner le système. C'est le modèle du paramagnétisme de BRILLOUIN, qui sera étudié en TD.

### b. De la fonction de partition à la capacité thermique

La fonction de partition à une particule s'écrit ici  $Z_1 = e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon} = 2 \cosh(\beta\varepsilon)$ . Les probabilités et les populations moyennes des deux états sont

$$p(E_1) = \frac{\langle N_1 \rangle}{N} = \frac{e^{\beta\varepsilon}}{Z_1} \quad \text{et} \quad p(E_2) = \frac{\langle N_2 \rangle}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{Z_1}.$$

Elles sont représentées ci-contre en fonction de la température adimensionnée  $\Theta = \frac{k_B T}{\varepsilon} = \frac{1}{\beta\varepsilon}$ .



À basse température  $\Theta \ll 1$ ,  $\langle N_2 \rangle \ll \langle N_1 \rangle \simeq N$ , i.e. l'état excité n'est quasiment pas peuplé. À haute température  $\Theta \gg 1$ , les deux états sont à peu près également peuplés :  $\langle N_2 \rangle \lesssim \frac{N}{2} \lesssim \langle N_1 \rangle$ .

L'énergie moyenne d'une particule se calcule directement et simplement

$$\frac{U}{N} = \langle E \rangle = \frac{1}{Z_1} (-\varepsilon e^{\beta\varepsilon} + \varepsilon e^{-\beta\varepsilon}) = -\frac{2\varepsilon \sinh(\beta\varepsilon)}{Z_1} = -\varepsilon \tanh(\beta\varepsilon).$$

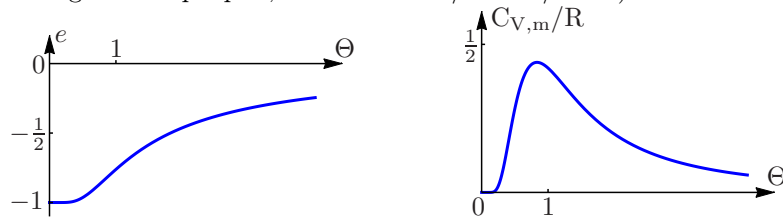
La capacité thermique à volume constant s'en déduit facilement

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = N \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = N \left( -\frac{1}{k_B T^2} \right) \left[ -\varepsilon^2 (1 - \tanh^2(\beta\varepsilon)) \right],$$

soit finalement  $C_V = N k_B (\beta\varepsilon)^2 (1 - \tanh^2(\beta\varepsilon))$  ou  $\frac{C_{V,m}}{R} = (\beta\varepsilon)^2 (1 - \tanh^2(\beta\varepsilon))$ .

Les courbes ci-après représentent l'énergie moyenne par particule adimensionnée  $e = \frac{\langle E \rangle}{\varepsilon}$  et  $\frac{C_{V,m}}{R}$  en fonction de la température adimensionnée  $\Theta = \frac{k_B T}{\varepsilon} = \frac{1}{\beta\varepsilon}$ . L'énergie adimensionnée  $e$  est négative puisque le niveau d'énergie négatif est toujours plus peuplé que celui d'énergie positive. C'est une fonction croissante de la température, qui part de  $-1$  à basse température  $\Theta \ll 1$  ( $U = -N\varepsilon$  si toutes les particules dans

l'état de basse énergie) et tend vers 0 à haute température  $\Theta \gg 1$  (limite où les deux niveaux sont également peuplés, avec  $U = -\varepsilon N/2 + \varepsilon N/2 = 0$ ).



La capacité thermique molaire adimensionnée  $C_{V,m}/R$  tend vers 0 à haute et basse température. C'est normal car à basse et haute températures, l'énergie interne est quasiment indépendante de la température. La capacité thermique étant positive, elle admet donc forcément un maximum. On trouve numériquement pour ce maximum que  $C_{V,m}/R \simeq 0,44$  pour  $\Theta \simeq 0,83 \sim 1$ . C'est donc pour cette température que les fluctuations d'énergie du système sont les plus importantes, d'après III/3).

**Exercice 1 :** Calculer directement  $\Delta E$  et retrouver ainsi le dernier résultat de III/3). Montrer que  $\Delta E_{\max} \simeq 0,55\varepsilon$ .

## IV/ Capacité thermique des solides

### 1) Système étudié – modèle d'EINSTEIN

La capacité thermique d'un solide est la somme des capacités thermiques du réseau cristallin, des électrons de conduction dans le cas d'un métal, des moments magnétiques dans le cas d'un solide magnétique.

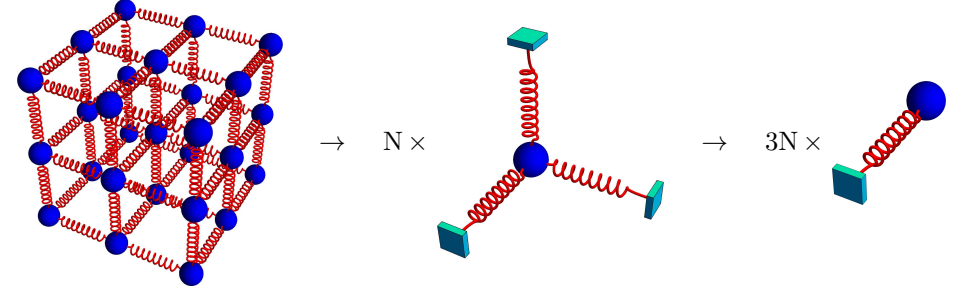
On s'intéresse ici uniquement à la contribution du réseau, donc les résultats ne sont valables a priori que pour des solides isolants non magnétiques. Mais la contribution des électrons ne devient dominante qu'à très basse température. Les résultats trouvés ici pourront donc être appliqués avec succès à différents métaux. Notons qu'on se limite à des solides monoatomiques.

Les atomes d'un solide occupent, en moyenne, des positions précises correspondant à la structure cristallographique. Sous l'effet de l'agitation thermique, ils oscillent autour de ces positions, avec des amplitudes faibles si la température n'est pas trop élevée (si la température devient trop grande, les amplitudes augmentent énormément, jusqu'à atteindre la fusion du solide). Dans ces conditions, on peut considérer que les interactions entre atomes sont modélisables par des forces élastiques. Les oscillations d'un atome influencent celles des autres, de proche en proche, ce qui peut donner naissance à des ondes sonores (cf chaîne unidimensionnelle masses-ressorts vue en TD EM<sub>8</sub>). Si la température est assez élevée, les mouvements des atomes sont suffisamment désordonnés pour supposer que les différents atomes oscillent indépendamment les uns des autres. Comme un atome peut se déplacer dans les trois directions de l'espace, on peut considérer qu'un atome est équivalent à un oscillateur harmonique tri-dimensionnel, et donc à trois oscillateurs harmoniques uni-dimensionnels (dont on appelle  $x$  la direction

d'oscillation) avec, classiquement, une énergie mécanique

$$E_{1\text{ oscillateur}} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2 \quad \text{et} \quad U = \langle E_{\Sigma} \rangle = 3N \langle E_{1\text{ oscillateur}} \rangle.$$

On a supposé que les trois constantes de rappel (dans les trois directions d'espace  $x, y, z$ ) sont égales et permettent de décrire ce qui se passe en moyenne. Ce modèle est dû à EINSTEIN (1907). Un résumé graphique du modèle est montré ci-dessous.



Les vibrations peuvent être décrites de manière classique ou quantique. Bien que le modèle quantique soit HP, nous allons commencer par celui-ci car, d'une certaine façon, il est plus simple à étudier que le modèle classique associé.

### 2) Modèle quantique (HP)

On admet qu'un oscillateur harmonique quantique unidimensionnel, de masse  $m$  et d'énergie potentielle  $V(x) = \frac{1}{2}kx^2 + C^{\text{te}}$  a un spectre  $E_i = \left(i + \frac{1}{2}\right)h\nu + C^{\text{te}}$  où  $i \in \mathbb{N}$ ,

$h$  est la constante de PLANCK et  $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$  est la fréquence propre de l'oscillateur.

On choisit  $C^{\text{te}} = -\frac{1}{2}h\nu$  afin d'annuler l'énergie de point zéro et avoir  $E_i = i\varepsilon$ , avec  $\varepsilon = h\nu$ . On calcule alors facilement  $Z_1$  (fonction de partition à un oscillateur) puis  $U$

$$Z_1 = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon i} = \sum_{i=0}^{\infty} (e^{-\beta\varepsilon})^i = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}}, \quad \text{et}$$

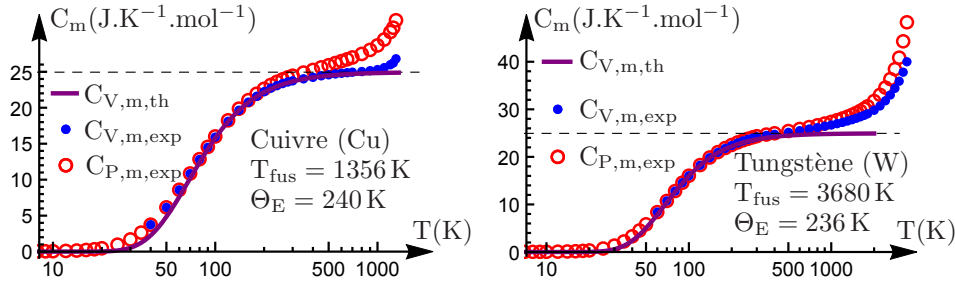
$$U = 3N \langle E_{1\text{ oscillateur}} \rangle = -3N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = 3N\varepsilon \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} = 3N\varepsilon \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$$

On en déduit la capacité thermique

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial \beta} = 3N \left( -\frac{1}{k_B T^2} \right) \left[ -\varepsilon^2 \frac{e^{\beta\varepsilon}}{(e^{\beta\varepsilon} - 1)^2} \right] = \frac{3N\varepsilon^2}{k_B T^2} \frac{1}{4 \text{sh}^2(\beta\varepsilon/2)},$$

qui après simplification donne finalement

$$C_V = 3Nk_B \left( \frac{\beta\varepsilon/2}{\text{sh}(\beta\varepsilon/2)} \right)^2 \quad \text{et} \quad C_{V,m} = 3R \left( \frac{\beta\varepsilon/2}{\text{sh}(\beta\varepsilon/2)} \right)^2.$$



Sur les figures ci-dessus, la théorie est confrontée aux résultats expérimentaux pour deux métaux, le cuivre et le tungstène (métal au plus haut point de fusion). On a aussi représenté  $C_{P,m}$  expérimental, pour voir qu'il n'est pas très différent de  $C_{V,m}$  en phase solide. Les températures d'EINSTEIN  $\Theta_E = \varepsilon/k_B$  données dans les figures sont ajustées pour obtenir un bon accord entre théorie et expérience. On remarque plusieurs choses :

- L'accord général entre théorie et expérience est bon, et même très bon à des températures ni trop "petites" ni trop "grandes".
- À très haute température, le désaccord vu entre théorie et expérience est le précurseur de la fusion du métal : les oscillations des atomes deviennent anharmoniques, car de grande amplitude.
- À très basse température, le modèle d'EINSTEIN montre sa limite. On ne peut pas négliger le fait que les mouvements des atomes sont corrélés, et qu'il existe des ondes sonores dans le milieu. À ces ondes sont associées des particules appelées phonons. Un calcul prenant en compte ces phonons, dû à DEBYE, donne un bien meilleur accord à basse température (tant que les électrons de conduction ne contribuent quasiment pas à la capacité thermique).
- On voit, surtout pour le cuivre, qu'il existe un domaine de température où existe quasiment un palier à la valeur  $C_{V,m} = 3R \simeq 24,94 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . Ce palier est bien prédit par la formule théorique, et c'en est même la limite haute température, i.e  $\beta \rightarrow 0$  (puisque  $\text{sh}(x) \sim x$  quand  $x \rightarrow 0$ ). Dans cette limite, on a  $U \simeq 3Nk_B T = 3nRT$ . Comme la limite  $T \rightarrow \infty$  du modèle est la limite classique, on doit pouvoir trouver ces résultats en utilisant la physique classique et non quantique. Pour cela, on a besoin d'un théorème de portée générale.

### 3) Théorème d'équipartition de l'énergie – loi de DULONG et PETIT

On considère un système classique de particules indépendantes, dont l'énergie à une particule s'écrit, à une constante additive près,  $E_{1 \text{ particule}} = E = \sum_j E_j = \frac{1}{2} \sum_j \alpha_j \xi_j^2$ , où les  $\alpha_j$  sont des constantes. Les  $\xi_j$  sont les degrés de liberté de la particule, terminologie qui en physique statistique désigne une coordonnée permettant de positionner la particule dans l'espace (par exemple une abscisse  $x$  ou un angle  $\theta$ ) ou la dérivée temporelle d'une telle coordonnée (par exemple  $\dot{x}$  ou  $\dot{\theta}$ ). Lorsque l'énergie est une fonction quadratique d'un degré de liberté, on parle de degré de liberté quadratique (ddlq).

Le théorème d'équipartition de l'énergie stipule que :

À la limite classique, pour un système de particules indépendantes au contact avec un thermostat, l'énergie moyenne associée à un degré de liberté quadratique d'une molécule vaut  $\frac{k_B T}{2}$ .

Pour le modèle de solide d'EINSTEIN, il y a  $3N$  oscillateurs. Pour chacun d'eux, il y a deux degrés de liberté quadratiques :  $x$  et  $\dot{x}$ , ce qui fait en tout  $6N$  degrés de liberté quadratiques. On en déduit que  $U = \langle E_\Sigma \rangle = 6N \frac{k_B T}{2} = 3Nk_B T = 3nRT$ , puis  $C_V = 3nR$  et enfin  $C_{V,m} = 3R$  : loi de DULONG et PETIT (déjà mentionnée en  $\Theta_1$ ).

On va maintenant donner quelques éléments de démonstration du théorème d'équipartition de l'énergie. On admet que pour les degrés de liberté quadratiques, le nombre d'états ayant une énergie appartenant à l'intervalle  $[E, E + dE]$  est tel que  $g(E)dE \propto \prod_j d\xi_j$ . Ainsi, d'après II/3) la probabilité pour que la particule ait une énergie dans l'intervalle  $[E, E + dE]$  s'écrit  $dp(E) \propto e^{-\beta E} \prod_j d\xi_j \propto \prod_j e^{-\frac{1}{2}\beta \alpha_j \xi_j^2} d\xi_j$ . Elle est donc égale au produit des probabilités  $dp_j = \frac{1}{z_j} e^{-\frac{1}{2}\beta \alpha_j \xi_j^2} d\xi_j$  que  $\xi_j$  appartienne à  $[\xi_j, \xi_j + d\xi_j]$ , i.e.  $dp(E) = \prod_j dp_j$  (on a noté  $z_j$  les facteurs de normalisation).

Les différents degrés de liberté sont par conséquent indépendants les uns des autres et  $\langle E \rangle = \sum_j \langle E_j \rangle$  avec  $\langle E_j \rangle = \int E_j dp_j$ . Considérons un degré de liberté  $\xi$  donné. La condition de normalisation de la probabilité associée s'écrit  $1 = \int dp = \frac{1}{z} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta \alpha \xi^2} d\xi$ .

Le changement de variable  $u = \sqrt{\frac{\beta \alpha}{2}} \xi$  fait apparaître l'intégrale (de GAUSS) bien connue  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2} du = \sqrt{\pi}$ . Ainsi  $z = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta \alpha \xi^2} d\xi = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta \alpha}}$ . On peut enfin calculer la moyenne de l'énergie associée au degré de liberté  $\xi$

$$\left\langle \frac{1}{2} \alpha \xi^2 \right\rangle = \frac{1}{z} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} \alpha \xi^2 e^{-\frac{1}{2}\beta \alpha \xi^2} d\xi = -\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2}.$$

Ce théorème est général et ne s'applique pas uniquement au modèle d'EINSTEIN des solides. Nous allons maintenant voir comment il permet de calculer l'énergie interne et donc la capacité thermique des gaz parfaits, à la limite classique.



## V/ Thermodynamique statistique des gaz parfaits

### 1) Gaz parfait monoatomique

#### a. Modélisation – capacité thermique à volume constant

On considère un gaz monoatomique, i.e. typiquement un gaz rare. Les énergies d'excitations électroniques des gaz rares sont de l'ordre de  $E_e \simeq 10 - 20 \text{ eV}$ , ce qui correspond à une température  $\Theta_e = E_e/k_B \simeq 1 - 2 \cdot 10^5 \text{ K}$ . Les électrons sont par conséquent dans leur état fondamental à des températures  $T \ll \Theta_e$ . Il en va de même du noyau atomique. De plus, si le gaz est suffisamment raréfié, les atomes sont "loin" les uns des autres et les interactions entre atomes peuvent être négligées. Ainsi, tout se passe comme si on a  $N$  atomes libres, chacun d'énergie  $E_{1 \text{ atome}} = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ . Ces atomes peuvent être traités classiquement. En effet on a vu en Q<sub>1</sub> que l'énergie d'excitation d'une particule libre s'écrit typiquement  $\mathcal{E} \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}$ . Pour un atome d'argon ( $m \simeq 6,6 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ ) dans un récipient de taille  $a \simeq 10 \text{ cm}$ , on trouve  $\mathcal{E} \sim 10^{-41} \text{ J}$  ce qui correspond à une température  $\Theta_t = \mathcal{E}/k_B \sim 10^{-18} \text{ K}$  ! On est donc à la limite classique quand l'argon est sous forme gazeuse ( $T \geq T_{\text{éb}} \simeq 87 \text{ K}$  à  $P \simeq 1 \text{ bar}$ ).

On peut par conséquent appliquer le théorème d'équipartition de l'énergie, avec trois degrés de liberté quadratiques par atome :

$$U = 3N \frac{k_B T}{2} = \frac{3}{2} nRT \text{ et } C_{V,m} = \frac{3}{2} R.$$

D'après le théorème d'équipartition, on a  $\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = 3 \frac{k_B T}{2}$ , dont on déduit  $\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$ . La vitesse quadratique moyenne d'un atome de gaz parfait s'écrit donc  $v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ , qui donne un ordre de grandeur de la vitesse moyenne due à l'agitation thermique.

Remarque : on peut appliquer cette formule à des "neutrons thermiques", i.e. des neutrons ayant une vitesse moyenne de l'ordre de  $\sqrt{3k_B T/m}$  avec  $T = T_a \simeq 300 \text{ K}$  (température ambiante). On trouve que  $v^* \simeq 3 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$ , et donc une longueur d'onde de DE BROGLIE  $\lambda = \frac{h}{mv^*} \simeq 1 \text{ \AA}$ . Les neutrons thermiques sont par conséquent diffractés par la matière condensée, et peuvent ainsi servir à sonder ses propriétés !

#### b. Complément HP : distribution de MAXWELL-BOLTZMANN

La probabilité qu'un atome ait une vitesse  $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$  à  $(dv_x, dv_y, dv_z)$  près s'écrit, d'après ce qu'on a vu à la fin IV/3) avec  $\alpha = m$ ,  $\xi_j = v_x, v_y, v_z$

et avec  $E_{1 \text{ atome}} = \frac{1}{2}mv^2$ ,  $dp(\vec{v}) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}\beta mv^2} dv_x dv_y dv_z$  qui est appelée

distribution des vitesses de MAXWELL-BOLTZMANN.

En coordonnées sphériques, on a vu que  $\vec{r}$  a pour coordonnées  $(r, \theta, \varphi)$  et que  $dx dy dz = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$ . On peut de même paramétrer le vecteur vitesse  $\vec{v}$  par des coordonnées sphériques  $(v, \eta, \gamma)$  et écrire  $dv_x dv_y dv_z = v^2 dv \sin \eta d\eta d\gamma$ . La probabilité que la norme  $v$  de la vitesse soit dans l'intervalle  $[v, v + dv]$ , (quelles que soient les valeurs de  $\eta$  et  $\gamma$ ) vaut alors

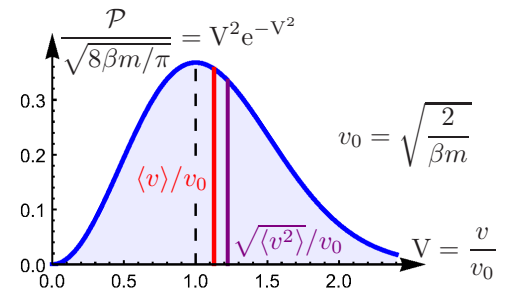
$$dp(v) = \int_{\eta=0}^{\pi} \int_{\gamma=0}^{2\pi} dp(\vec{v}) = 4\pi \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}\beta mv^2} v^2 dv = \mathcal{P}(v) dv.$$

Grâce à cette distribution de probabilité, représentée ci-contre, on peut calculer toutes les valeurs moyennes

$$\langle v^k \rangle = \int_0^{\infty} v^k dp(v).$$

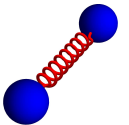
On trouve en particulier  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$ .

On retrouve de plus  $\langle v^2 \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$  (et évidemment  $\langle v^0 \rangle = 1$ ).



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

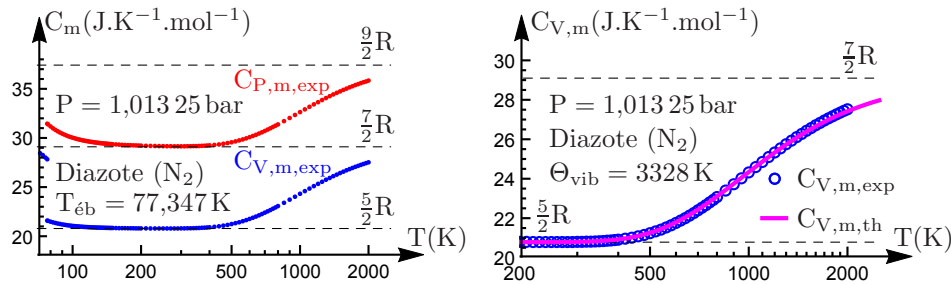
Intéressons-nous maintenant aux gaz parfaits diatomiques, en prenant comme exemple le diazote  $N_2$  (suffisamment raréfié). Pour des amplitudes de vibration faibles, une molécule de diazote peut être modélisée par deux masses ponctuelles reliées par un ressort.



On admet que l'énergie  $E_{1 \text{ molécule}}$  de chacune des  $N$  molécules de diazote est la somme de

- l'énergie cinétique de translation du centre de masse, qui s'écrit ( $m \simeq 2,3 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$  étant la masse d'un atome d'azote)  $E_{c,t} = \frac{1}{2} m_{\text{tot}} v(G)^2 = mv(G)^2$ , comme pour le gaz parfait monoatomique. Cette énergie met en jeu 3 ddlq  $v_x(G)$ ,  $v_y(G)$ ,  $v_z(G)$  ;
- l'énergie de vibration  $E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2} k r^2$ , où  $\mu = \frac{m}{2}$  est appelée masse réduite,  $r$  est la distance entre les deux atomes d'azote et  $k$  la constante de rappel du ressort modélisant les interactions entre les deux atomes d'azote. Cette énergie fait donc intervenir les 2 ddlq  $r$  et  $\dot{r}$  ;
- l'énergie cinétique de rotation  $E_{\text{rot}} = \frac{\vec{L}^2}{2I}$ , où  $\vec{L}$  est le moment cinétique de la molécule et  $I$  son moment d'inertie. On admet qu'elle est en bonne approximation donnée par une forme quadratique faisant intervenir 2 ddlq qui sont deux vitesses angulaires de rotation (la rotation autour de l'axe de la molécule n'intervient pas).

Classiquement, on devrait donc avoir  $C_{V,m,\text{cl}} = \frac{7}{2} R$  (et  $C_{P,m,\text{cl}} = C_{V,m,\text{cl}} + R = \frac{9}{2} R$ ).



Or comme on le voit sur la figure de gauche ci-dessus, la valeur  $C_{V,m,cl}$  n'est atteinte qu'à haute température. Mais en fait, la molécule se dissocie avant que la capacité thermique n'atteigne la valeur  $C_{V,m,cl}$ . Sur une grande plage de température, la capacité thermique ne vaut que  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ , comme on l'a vu dans le cours de thermodynamique (cf  $\Theta_1$ ). Il semble donc que deux degrés de liberté ne contribuent pas à basse température (on dit qu'ils sont "gelés"). La mécanique classique est donc mise en défaut et il faut raisonner quantiquement.

On a déjà vu que les degrés de liberté de translation sont dégelés pour une température  $\Theta_t$  très faible, cf  $V/1$ a, et donc que la mécanique classique permet de décrire ces degrés de liberté ( $\Theta_t$  varie typiquement entre  $10^{-20}$  K et  $10^{-14}$  K). Ils contribuent pour  $\frac{3}{2}R$  à  $C_{V,m}$ .

Les degrés de liberté de rotation ne sont pas gelés non plus. On admet que le gap entre le niveau fondamental et le premier état excité (pour les états de rotation) vaut  $\Delta = \frac{\hbar^2}{I}$ , gap auquel correspond une température  $\Theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{Ik_B}$ . Or la distance entre les deux atomes est de l'ordre de  $r \simeq 1 \text{ \AA}$  donc typiquement  $I = mr^2$  et on trouve que  $\Theta_{rot} \simeq 3 \text{ K}$  ( $\Theta_{rot}$  varie typiquement entre 1 K et 100 K). Donc les degrés de liberté de rotation ne sont pas gelés pour  $T \geq T_{éb} \simeq 77 \text{ K}$ . Ils contribuent pour  $\frac{2}{2}R = R$  à  $C_{V,m}$ .

Les degrés de liberté de vibration sont donc ceux qui doivent être traités quantiquement, et ne sont dégelés qu'au-delà de températures caractéristiques  $\Theta_{vib}$  de l'ordre de quelques centaines à quelques milliers de kelvins. L'énergie de vibration étant celle d'un oscillateur harmonique, on peut recycler le calcul fait en IV/2), avec cette fois autant d'oscillateurs que de molécules. Ils contribuent donc pour  $C_{V,m} = R \left( \frac{\beta\varepsilon/2}{\text{sh}(\beta\varepsilon/2)} \right)^2$  où  $\varepsilon = h\nu = k_B\Theta_{vib}$  avec  $\nu$  la fréquence propre de vibration de la molécule.

Théoriquement, on trouve ainsi  $C_{V,m,th} = R \left[ \frac{5}{2} + \left( \frac{\beta\varepsilon/2}{\text{sh}(\beta\varepsilon/2)} \right)^2 \right]$ , où la valeur de  $\varepsilon = k_B\Theta_{vib}$  est ajustée pour obtenir le meilleur accord possible avec les résultats expérimentaux. On voit sur la figure de droite ci-dessus que l'accord est extrêmement bon !

C'est une bonne façon de finir le cours de physique de l'année de Spé MP...

Nous vous remercions d'avoir voyagé avec Air Dudu ✈

et espérons ne pas vous revoir à bord prochainement



# THE END !

Enfin, il reste quand même la préparation aux oraux...