

LP 44 - Capacités thermiques : description, interprétations microscopiques
Niveau : Licence

Prérequis :

- Thermodynamique
- Statistique de Boltzmann
- Mécanique quantique
- Mécanique (oscillateurs)
- Loi de Dulong et Petit

Biblio :

Plan :

- I. Capacité thermique
 - A. Mesure expérimentale
 - B. Modèle haute température
 - C. modèle basses températures
- II. Capacité thermique du gaz parfait
 - A. Gaz monoatomique
 - B. Gaz diatomique, molécules rigides
 - C. Gaz diatomique, molécules non rigides
- III. Capacité thermique du solide

NOTES

Introduction

Capacité calorifique => capacité thermique : définie à partir de l'énergie interne.

- Volume constant

Energie interne $U(T,V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)dV$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

- Pression constante

Enthalpie $H(T,P)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)dP$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

I. Capacité thermique

- A. Mesure expérimentale
 - Matériel

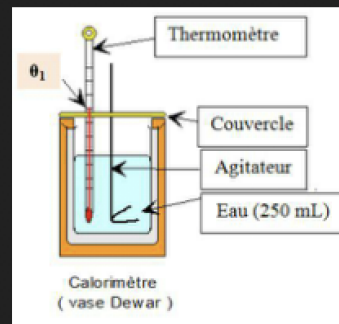
Deux calorimètres

Boîtes avec un mole de différents métaux.

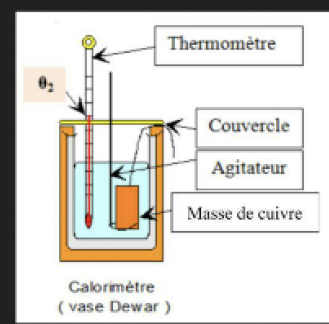
- Matériel



- Protocole



$$\theta_1 = 25^{\circ}\text{C}$$



$$\theta_2 = 80^{\circ}\text{C}$$

1 mole de métaux

1 mole de cuivre → 65,5 g

- Protocole

On met de l'eau dans le calorimètre.

On attend que ça se mette à la température d'équilibre : T1

On a un deuxième calorimètre avec de l'eau chaude + le métal .

On attend que la température se stabilise.

On transfère rapidement la masse de cuivre dans le calorimètre

Et on mesure la température finale dans le premier calorimètre dans lequel se trouve maintenant la mole de métal chaude qui va changer de température → température finale = stabilisation du système.

On calcul la température finale du système que l'on aurait pu obtenir.

$\theta_3?$

$$\Delta H_{Cu} + \Delta H_C = 0$$

avec $\Delta H_{Cu} = m_{Cu}c_{p,Cu}(\theta_3 - \theta_2)$

et $\Delta H_C = (m_e c_{p,e} + C_c)(\theta_3 - \theta_1)$

$$m_{Cu}c_{p,Cu}(\theta_3 - \theta_2) + (m_e c_{p,e} + C_c)(\theta_3 - \theta_1) = 0$$

$$\theta_3 = \frac{m_{Cu}c_{p,Cu}\theta_2 + (m_e c_{p,e} + C_c)\theta_1}{m_{Cu}c_{p,Cu} + m_e c_{p,e} + C_c} = 26,1^{\circ}\text{C}$$

Avec :

$$m_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}$$

$$c_{p,\text{Cu}} = 385 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

$$m_e = 250 \text{ g}$$

$$c_{p,e} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

$$C_c = 150 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\theta_1 = 25^\circ\text{C}$$

$$\theta_2 = 80^\circ\text{C}$$

Capacité thermique assez facile à mesurer. Mais il faut des instruments avec une grande précision → augmentation très faible.

Au dixième de degré près car sinon ça modifie de manière assez importante la valeur de la capacité.

On peut ensuite comparer la valeur obtenue avec la valeur tabulée.

- Interprétation :

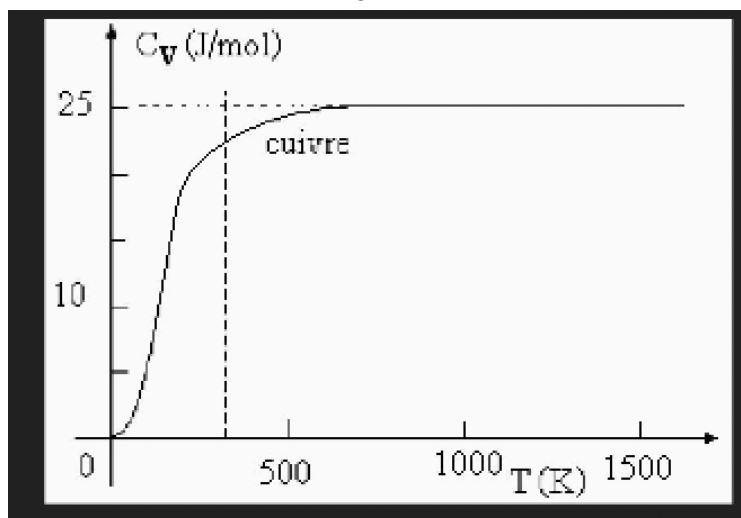
$$C_{\text{Cu}} = m_{\text{Cu}} c_{p,\text{Cu}}$$

$$C_{\text{Cu}} = 63,5 \cdot 10^{-3} * 385$$

$$C_{\text{Cu}} = 24,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$3R = 24,94 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

On retrouve la loi de Dulong et Petit → capacité thermique proche de 3R.



Palier de la capacité thermique, considéré comme constant à haute température, mais on constate des comportements différents en basse T.

B. Modèle hautes température

- Statistique de Boltzmann

Hypothèses :

- Système fermé
- Modèle canonique

$$\begin{aligned}\vec{p} &= p_x \vec{e}_x \\ E &= \frac{p_x^2}{2m} = a p_x^2 \\ \bar{E} &= \overline{a p_x^2} = \frac{\int_0^\infty a p_x^2 e^{-\beta a p_x^2} dp_x}{\int_0^\infty e^{-\beta a p_x^2} dp_x} \\ A &= \frac{1}{\int_0^\infty e^{-\beta a p_x^2} dp_x}\end{aligned}$$

Particule libre de quantité de mouvement p, selon u_x .

On prend la moyenne de l'énergie.

On enlève la constante pour simplifier le calcul (on fait juste l'ipp)

Intégrale du numérateur :

$$\begin{aligned}\int_0^\infty p_x^2 e^{-\beta a p_x^2} dp_x &? \\ u &= p_x & u' &= p_x e^{-\beta a p_x^2} \\ u' &= 1 & v &= -\frac{1}{2\beta a} e^{-\beta a p_x^2} \\ \int_0^\infty p_x^2 e^{-\beta a p_x^2} dp_x &= \underbrace{\left[p_x e^{-\beta a p_x^2} \right]_0^\infty}_=0 + \frac{1}{2\beta a} \int_0^\infty e^{-\beta a p_x^2} dp_x \\ \bar{E} &= \overline{a p_x^2} \\ &= \frac{\frac{1}{2\beta a} \int_0^\infty e^{-\beta a p_x^2} dp_x}{\int_0^\infty e^{-\beta a p_x^2} dp_x} \cdot a \\ &= \frac{1}{2\beta} \\ \bar{E} &= \frac{k_B T}{2}\end{aligned}$$

On utilise une Intégration Par Partie.

$$\text{Béta} = 1/(k_B \cdot T)$$

- Généralisation

3 DDL = 3 directions

$$C = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \right) = 3k_B$$

- Théorème d'équipartition de l'énergie
- Retrouve la Loi de Dulong et Petit

A HT on a bien la constante, le palier.

Maintenant pour les BT :

C. modèle basses températures

- Effets quantiques

DDL $\Rightarrow E_0, E_1, \dots$ de degré de dégénérescence $\omega_{m_0}, \omega_{m_1}, \dots$

Statistique de B n'est plus valable

Effet quantique \Rightarrow Différence de comportement entre les bosons et les fermions qui ne se voit pas à HT.

Z \Rightarrow fonction de partition.

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\beta E_0} + \omega_1 e^{-\beta E_1} + \dots + \omega_n e^{-\beta E_n} \\ &= e^{-\beta E_0} (1 + \omega_1 e^{-\beta (E_1 - E_0)} + \dots) \\ E_1 - E_0 &< E_i - E_0 \\ Z &\simeq e^{-\beta E_0} (1 + \omega_1 e^{-\beta \Delta}) \quad \text{avec } \Delta = E_1 - E_0 \end{aligned}$$

Énergie moyenne E ;

Selon le modèle est égale à la dérivée partielle de Z par rapport à bêta.

DL de la deuxième ligne.

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ \bar{E} &\approx E_0 + \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 + \Omega_1 e^{-\beta \Delta}) \\ &\approx E_0 + \frac{\partial}{\partial \beta} \Omega_1 e^{-\beta \Delta} \\ &\approx E_0 + \Omega_1 \Delta e^{-\beta \Delta} \\ \text{Basses températures } \frac{\Delta}{k_B T} &\gg 1 \\ \bar{E} &\approx E_0 \\ C &= \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \approx 0\end{aligned}$$

On simplifie car on est à basse température T petit.

$E_0 \Rightarrow$ constante

Donc $C=0$

Le degré de liberté dont on a parlé vient de l'agitation thermique à BT.

- Interprétation

DDL gelé \Rightarrow ne contribue pas à la capacité thermique



II. Capacité thermique du gaz parfait

A. Gaz monoatomique

Mouvement de translation \rightarrow selon x, y et z

Énergie uniquement énergie cinétique

On néglige énergies d'interaction entre les particules et des éventuels champ extérieur.

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}k_B T$$

$$U = N\bar{\varepsilon} = nN_A\bar{\varepsilon}$$

$$= nN_A \frac{3k_B T}{2} = \frac{3}{2}nRT$$

On trouve l'énergie interne du gaz monoatomique .

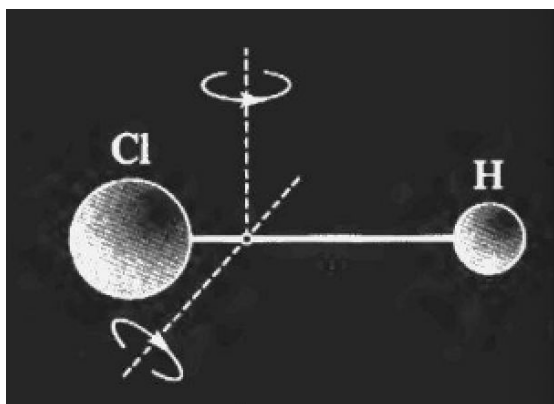
$$C_{vm} = \frac{C_v}{n} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$= \frac{3R}{2} = 12,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Pour le gaz monoatomique.

B. Gaz diatomique, molécules rigides

On a en plus des trois degré de translation, 2 degré de rotations;



L'énergie devient :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}k_B T$$

$$U = nN_A \bar{\varepsilon} = nN_A \frac{5k_B T}{2} = \frac{5}{2}nRT$$

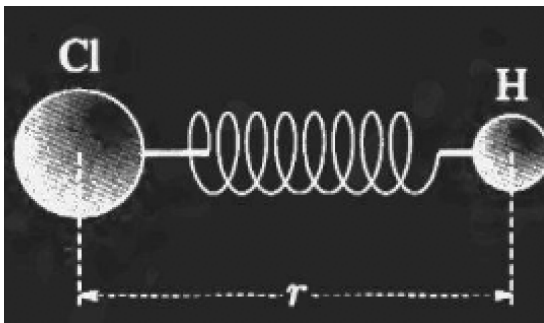
De la même façon que tout à l'heure on trouve la capacité thermique.

$$C_{vm} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{5R}{2} = 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour le Gaz diatomique, molécules rigides.

C. Gaz diatomique, molécules non rigides

On a 2 DDL en plus (degré de liberté).



Energie potentielle = ressort

$$\text{Energie cinétique : } \frac{\mu \dot{r}^2}{2} ; \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\text{Energie potentielle : } \frac{K(r-r_0)^2}{2}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{7}{2}k_B T$$

$$U = nN_A \bar{\varepsilon} = nN_A \frac{7k_B T}{2} = \frac{7}{2}nRT$$

$$C_{vm} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{7R}{2} = 29,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On rajoute deux

degrés de liberté.

- Généralisation

$$C_{v,m} = \frac{DDL}{2} R$$

Expression simplifiée pour les gaz parfaits.

- Relation de Mayer

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} \quad C_p - C_v = nR$$

Pour un gaz monoatomique : $g = 5/3 = 1,67$

Pour un gaz diatomique à molécule rigide : $g = 7/5$

Pour un gaz diatomique à molécule non rigides $g=9/7=1,28$

III. Capacité thermique du solide

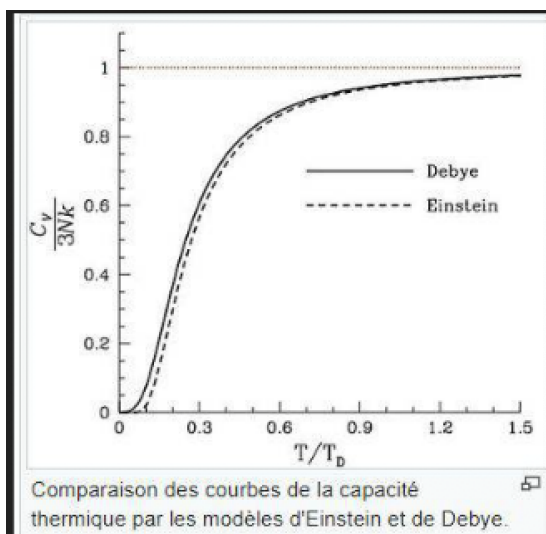
- Modèle d'Einstein : peuvent osciller dans les trois directions de l'espace avec la même pulsation ω .

S'éloigne à basse température pour les

- Modèle de Debye : s'exciter à des pulsations différentes, fréquences, énergie différentes
prend en compte l'influence de l'électronique des oscillateurs du modèle.
Ne peuvent pas osciller sur tous les modes.
Pulsation de coupure : capacité et température de Debye.

	Cu	Ag	Al	Sn	Ti	C(g)	C(d)
Θ_D (K)	343	262,2	428	199	428	420	2 230

Entre le carbone graphite et diamant écart de T. Montre que le diamant est plus dur que le graphite.



On observe l'écart entre Einstein et Debye → la courbe expérimentale = Debye

→ Décroissance de la température en T^3

A BT ; le modèle d'Einstein est un peu différent car on a pas la décroissance de la température en T^3

Conclusion

- Capacité thermique :
hautes température <-> basses températures
comportement différent
- Transition de phase → elle permet de les repérer
Importance de la capacité thermique
Facilement mesurable
intervient dans d'autres domaines comme la transition de phase
- Diffusion
Intervient aussi dans les phénomènes de diffusion.

Remarques :

Mieux expliquer certains point !

Schéma montage et bien expliquer l'expérience. = correcteur content.

Diapo 7 : bien fait

Loi Dulong et Petit → mettre dans la partie solide

Questions :

- Définition historique de C_v et C_p ?

Deux façon de définir : Directement dérivé ou expérimentale.

Exp : regarder les échange de chaleur → dQ_{rev} proportionnel à dT → coefficient de proportionnalité = C

Energie transférée à V cte produit une élévation de T . Pour une petite transformation réversible, à volume constant on l'appelle C_v .

En appliquant le premier et second principe, on a directement que $C_v = dU/dT$.

C_v :

Comme nous le disions auparavant c'est une fonction d'état. Elle est additive et extensive (c'est-à-dire qu'elle dépend de la quantité de matière). On peut se limiter à deux variables pour l'écrire : $U = U(T, P)$)

A volume constant : $dU = C_v dT$

avec C_v la capacité thermique à volume constant en $J.K^{-1}$

On peut également utiliser la capacité thermique massique $C_{v,M}$ ($J.K^{-1}.kg^{-1}$) ou molaire $C_{v,m}$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$).

On la définit telle que : $C_v = f(T)$, ainsi : $DU =$

Toutefois, elle est considérée souvent constante sur de faibles intervalles de température.

Pour C_p :

On associe comme variable à l'enthalpie T, P telle que : $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$

Ainsi en utilisant $H = U + PV$

$$\hat{U} dH = dU + PdV + VdP$$

$$\hat{U} dH = dQ - PdV + PdV + VdP$$

$$\hat{U} dQ = dH + VdP$$

On définit alors $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

A pression constante, $dH = dQ_p = C_p dT$

- Historique du calorique ?

La thermodynamique est une science loin d'être récente. Bien que l'invention du mot en lui-même est apparu en 1849, une théorie voit le jour à la fin du 17^{ème} siècle par JJ Becher et Georg Ernst Stahl comme quoi il existerait un fluide « le phlogistique ». Ce fluide serait présent dans tous les corps combustibles (les animaux, les végétaux,...) et permettrait à ces corps de s'enflammer. Cette théorie se base sur les fondements de la théorie des quatre éléments d'Empédocle (5^{ème} siècle avant JC).

Antoine Lavoisier la réfuta dans la moitié du 18^{ème} siècle pour la remplacer par la théorie du calorique impondérable dans laquelle la chaleur est un fluide élastique qui s'écoule des corps chauds vers les corps froids. Ainsi un corps est plus chaud s'il est combiné au calorique.

Très vite, on veut définir une quantité qui se conserve, et de manière à vérifier ce principe, à chaque nouveau phénomène qui apparaît, on lui définit une énergie associée. Ainsi, au cours d'une transformation qui met en jeu ce phénomène, l'énergie totale est conservée en changeant simplement de forme.

Il faut attendre 1850 pour que Rudolph Clausius énonce le premier principe de la thermodynamique en tant que tel.

- Pourquoi elle refroidit vite ?

Calorimètre → air ou vide

Couvercle → les plus grosses pertes

Problème de l'eau à 80°C → proche de l'ébullition → beaucoup d'évaporation

- Comment on pourrait améliorer la manip pour avoir une meilleure précision ? (avec la même température)?

En mettant de l'eau plus froide → plus grand écart de température

On change le calorimètre.

on change pas de métal puisque la capacité thermique est constante pour les métaux. (à HT)

Eau froide au départ, masse de cuivre, ça va chauffer l'eau.

pas mettre beaucoup d'eau ! Comme ça ça change bcp de T.

Plus la masse d'eau est importante, sur une moyenne pondérée, si on veut que l'élévation de T soit importante → meilleur précision

- Expérience avec un métal, mais qu'est ce qui est intéressant dans cette expérience ?
Comparer les capacités thermiques
Utiliser un autre métal → montrer que la capacité thermiques sont les mêmes

- Le fil conducteur de la leçon?
Différence de comportement de la Capacité thermique à haute et basse T.
comportement de la Capacité thermique en fonction de la T qui a le même comportement generale pour les liquides solides gaz
Expliquer cela à partir des aspects microscopiques

- Aspect de la capa thermique du gaz monoatomique ?
Courbe diapo 6 → Même comportement si on suppose que l'on a un gaz à basse température.

même chose gaz et solide

- Définition : Théorème de l'équipartition de l'énergie ?
chaque degré de liberté rajoute $\frac{1}{2} k_B T$ à l'énergie d'une particule.

Le théorème d'équipartition affirme : à l'équilibre thermodynamique, l'énergie moyenne d'un système dont le hamiltonien H s'écrit comme la somme de fonctions quadratiques de ses coordonnées est répartie également entre toutes ses composantes et vaut

$\frac{1}{2} f k_B T$ où f est le nombre de termes de la somme. On peut l'écrire :

$$\langle H \rangle = \left\langle \sum_k a_k q_k^2 + \sum_k b_k p_k^2 \right\rangle = \frac{1}{2} f k_B T$$

Ce nombre f est souvent désigné comme le nombre de « degrés de liberté » du système, mais c'est un raccourci qui peut être trompeur. Ce nombre compte en réalité le nombre de termes quadratiques du hamiltonien ; il ne correspond pas à la définition habituelle d'un [degré de liberté](#) en physique

L'équipartition de l'énergie, malgré sa grande généralité, est un résultat valable sous certaines hypothèses (ergodicité, équilibre thermodynamique) et dans certaines limites (effets quantiques négligeables).

- Toujours vrai? Combien de degré de liberté pour l'argon?
On néglige rotation du noyau pour l'argon.

- DDL comment on le définit en statistique ou en mécanique, mathématiquement?

En physique, un **degré de liberté** (abrégé *ddl* ou *DDL*) est un paramètre indépendant dans la description formelle de l'état d'un système physique, ou peut-être plus précisément d'un système dynamique. Le terme *paramètre* est à prendre ici au sens large, comme un élément d'information, généralement un nombre, identifié à une grandeur physique. De manière cruciale, ce paramètre doit avoir la **liberté** d'évoluer sans contraintes.

En physique statistique, un *degré de liberté* est un nombre unique décrivant un micro-état d'un système. La spécification de tous les micro-états d'un système est un point dans l'espace de phase du système.

Mécanique : masse ponctuelle m qui chute.

paramètres qui décrivent le système : vitesse initiale et la position initiale.

PFD et on trouve la trajectoire

Combien de degré de liberté pour la trajectoire en mécanique en 3D ?

3 positions 3 pour les conditions initiales.

x, y, z

V_x, V_y, V_z

=> 6 DDL

Diapo 8

qd on fait le théorème d'équipartition de l'énergie, pb

DDL pour une particule ?

pq on prend pas en compte la position?

On s'en fiche de la position de la particule → pas d'influence sur l'énergie.

A une dimension, ses degrés de liberté sont positions et vitesse, donc qu'un degré de liberté pour l'énergie pour la particule.

DDL de position n'intervient pas dans l'énergie

- Quand est ce qu'on attribue un demi de liberté au système ?

- Est ce que le calcul se fait tout le temps? (diapo 7)

IPP marche bien

Théorème d'équipartition : chaque degré de liberté qui stocke une énergie quadratique contribue en moyenne pour $k_B T$

anharmonicité des photons, pas tt a fait constante à HT.

Pas jolie oscillateur ?

Ca aurait été bien d'écrire l'énoncé.

tangente horizontale → zéro

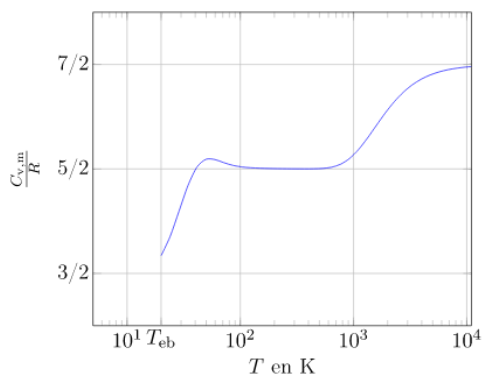
important pour bien montrer que c tend vers 0.
 Echelle de T qui est du au domaine quantique.
 excitation quantique \rightarrow échelle verticale

\rightarrow utiliser le théorème de l'équipartition de l'énergie pour le gaz monoatomique

Capacité thermique du GP : deux types de gaz molécules rigides et molécules non rigides :

- Y a t-il vraiment deux types de gaz différent ?
 non ???

- Allure de la Capa therm d'un gaz diatomique ?



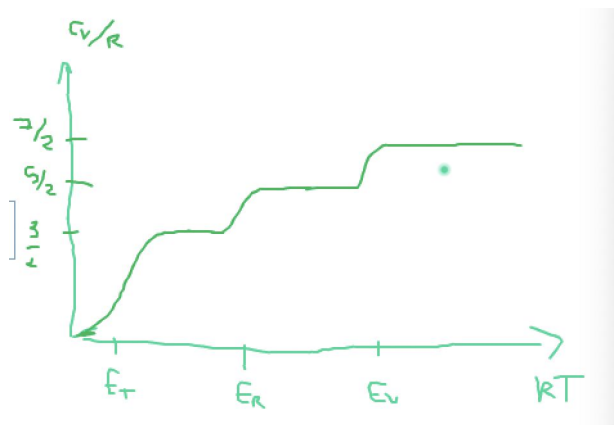
- Est-ce que l'énergie quantique pour degré de translation et de rotation sont les mêmes ?

Non

Tracer C_v en fonction de kT
 on place les trois énergies quantique

$E_{\text{translation}}, E_{\text{rotation}}, E_{\text{vibration}}$

En dessous des trois degrés on est à 0.



A T ambiante on est entre E_r et E_v donc les molécules ne vibrent pas mais elles tournent.

Diapo 15 → ajouter Dulong et Petit

Modèle d'Einstein → oscillateur quantique indépendant en chaîne

Un atome est quasiment isolé et c'est comme s'il était retenu par des ressorts dans les trois dimensions. → valable qu'à haute température

Ce qui ne va pas c'est que la décroissance n'est pas en T^3 et à basse température on doit prendre en compte les atomes voisins → la chaîne d'oscillateur doit être couplée.

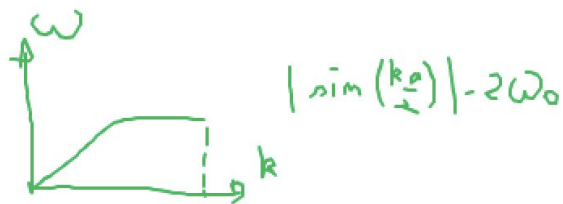
Loi de D et P → on part d'Einstein : 6 DDL → énergie dans E → $3R$

- Température d'Einstein et Debye ?

T de Debye → pulsation de coupure : nombre max de mode de vibration des atomes est atteint.

T d'Einstein → $h \bar{\omega} = kT_E$ = Énergie entre deux niveaux quantiques

Valeur absolue de $\sin(ka/2) \cdot 2\omega_0$ → courbe de l'oscillateur



fréquence différente avec les atomes non isolés → debye

avec le modèle d'Einstein chercher les fréquences sur tout les ω des modes → trop long alors il a considéré que c'était une droite et on s'arrête pour conserver le bon nombre de modes → pulsation de coupure, de Debye.

Approximation → oscillateur d'atome couplé.

- Pourquoi est ce que Debye a utiliser le diamant pour fitter les courbes des capacités thermiques ?

car la température de Debye est très élevée donc DDL sont encore gelé à T ambiant.

- pourquoi T du diamant est très grand ?

Solide covalent (moléculaire) → Liaison covalente (liaison très forte)

→ donc ressort avec constante de rappel très forte

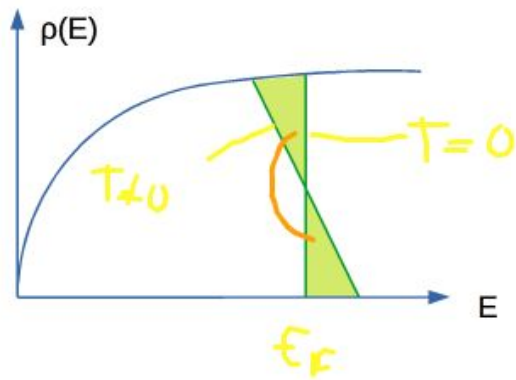
Etain est très mou → T debye moyenne

- Vibration des atomes, quand est-il des électrons ? est-ce qu'ils contribuent à la capacité thermique ?

On n'en tient pas compte. Les électrons sur une liaison ne bouge pas.

Raison pour laquelle les électrons ne vont pas bouger si on les chauffe ?

Structure de bande



Remplissage jusqu'à l'énergie de fermi

Verticale pour $T = 0$ et pente pour T différent de 0

Exciter uniquement les électrons du niveau de fermi \rightarrow largeur est d'environ kT

En la décalant on a ajouter $+kT$

Donc la différence d'énergie :

$$\Delta E = m_F kT \times kT$$

proportionnel à $n_F T^2$

Avec n_F la densité molaire de fermi

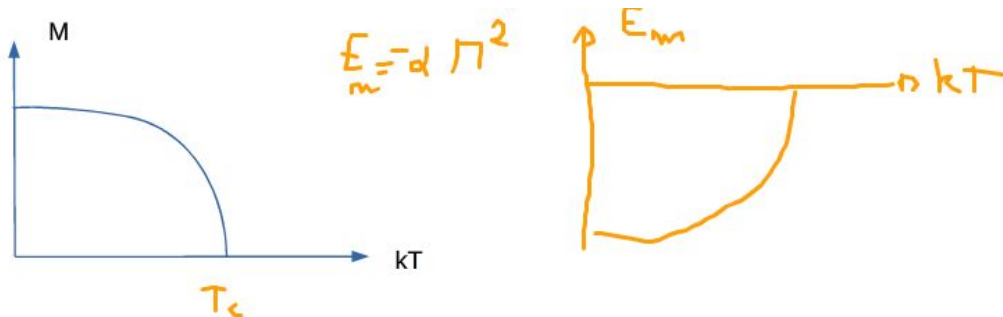
Donc :

$$C_V \sim m_F T$$

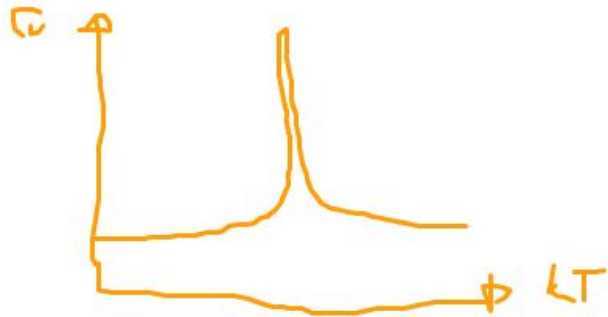
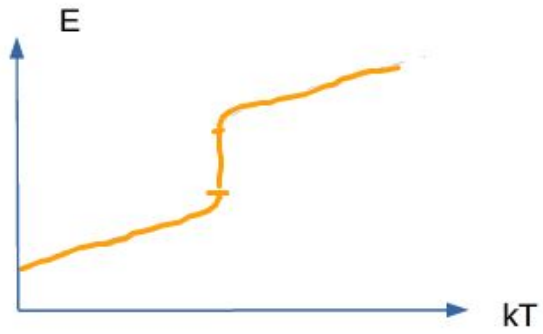
- Lien entre capacité thermique et transition de phase ?

Capacité thermique au moment de la transition de phase \rightarrow va permettre de déterminer l'ordre de la transition

Transition du second ordre :



Premier ordre :



la dérivée d'une marche est un dirac.

→ Enthalpie de changement d'état
 $L d(T-T_c)$ avec L chaleur latente

Programme de MP

7. Eléments de thermodynamique statistique

Notions et contenus	Capacités exigibles
7.1. Monde microscopique, monde macroscopique	
Échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique.	Définir chacune de ces échelles et en expliquer la pertinence.
7.2. Facteur de Boltzmann	
Modèle de l'atmosphère isotherme.	Établir la variation de la pression avec l'altitude dans l'hypothèse d'une atmosphère isotherme.
Poids de Boltzmann d'une particule indépendante à l'équilibre avec un thermostat.	Interpréter la loi du nivellement barométrique avec le poids de Boltzmann. Reconnaître un facteur de Boltzmann. Comparer $k_B T$ à des écarts d'énergie et estimer les conséquences d'une variation de température.
7.3. Systèmes à spectre discret d'énergies	
Probabilité d'occupation d'un état d'énergie non dégénéré par une particule indépendante.	Exprimer la probabilité d'occupation d'un état d'énergie en utilisant la condition de normalisation. Exploiter un rapport de probabilités entre deux états.
Énergie moyenne et écart quadratique moyen.	Exprimer sous forme d'une somme sur ses états l'énergie moyenne et l'écart-quadratique énergétique d'un système.
Cas d'un système à N particules indépendantes.	Expliquer pourquoi les fluctuations relatives d'énergie régressent quand la taille du système augmente et associer cette régression au caractère
	quasi-certain des grandeurs thermodynamiques.
Système à deux niveaux non dégénérés d'énergies $\pm \epsilon$.	Citer des exemples de systèmes modélisables par un système à deux niveaux. Déterminer l'énergie moyenne et la capacité thermique de ce système. Interpréter l'évolution de l'énergie moyenne avec la température, notamment les limites basse et haute température. Relier les fluctuations d'énergies à la capacité thermique.
7.4. Capacités thermiques classiques des gaz et des solides	
Théorème d'équipartition pour un degré de liberté énergétique indépendant quadratique.	Connaître et exploiter la contribution $k_B T/2$ par degré quadratique à l'énergie moyenne.
Capacité thermique molaire des gaz classiques dilués monoatomiques et diatomiques. Capacité thermique molaire des solides dans le modèle d'Einstein classique : loi de Dulong et Petit.	Dénombrer de degrés de libertés énergétiques quadratiques indépendants et en déduire la capacité thermique molaire d'un système.