TD 9. Thermodynamique Statistique

Masse de l'atmosphère

La masse molaire moyenne de l'air est $M = 29.10^{-3}$ kg.mol^{-1}. La constante des gaz parfaits vaut $R = 8,31$ J.K^{-1}.mol^{-1}, l'accélération de la pesanteur à basse altitude est $g = 10$ m.s^{-2}, la pression moyenne au niveau du sol est de l'ordre de 1,0.10^5 Pa, le rayon terrestre est $R_T = 6,4.10^6$ m et on prend l'hypothèse d'une atmosphère isotherme à $T = 290$ K.

Estimer la masse totale de l'atmosphère.

Loi de Maxwell-Boltzmann

1. Considérons un gaz dans un volume V dans une situation où l'on peut négliger tout effet de la pesanteur. Exprimer la probabilité dp qu'une molécule de gaz de masse m ait une vitesse selon la composante x dans l'intervalle $[v_x; v_x + dv_x]$
2. Exprimer la probabilité dp qu'une molécule de gaz de masse m ait une vitesse $\vec{v}$ tel que $v_{x,y,z} \leq \vec{v}.\vec{e}_{x,y,z} \leq v_{x,y,z} + dv_{x,y,z}$.
3. Calculer la vitesse moyenne des particules d'un gaz.
4. Calculer la vitesse quadratique moyenne (moyenne du carré de la vitesse) des particules d'un gaz.
5. En déduire l'énergie cinétique moyenne des particules d'un gaz. Commenter le terme d'agitation thermique.

Loi d'Arrhenius

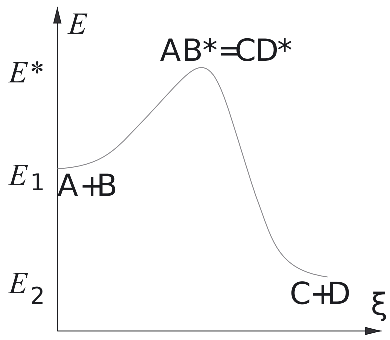
On considère la réaction chimique A+B = C+D

On propose le mécanisme réactionnel suivant

$\text{A+B} \overset{k_1\ k_{-1}}{\rightleftarrows} [AB^* = CD^*] \xrightarrow{k_2} \text{C+D}$

où AB^* est une sorte de macromolécule instable, identique à CD^*, qui se forme en liant A et B et se scinde en C et D. Le système thermodynamique formé de une molécule de A et une molécule de B possède un spectre discret d'énergies : $E(A + B) = E1$, $E([AB^* = CD^*]) = E^*$ et $E(C + D) = E2$ avec $E_2 < E_1 < E^*$

Le diagramme suivant donne le profil énergétique en fonction de l'avancement.



La vitesse de réaction se met sous la forme $v = -\dfrac{d[A]}{dt} = -\dfrac{d[B]}{dt} = k[A][B]$

La loi d'Arrhenius est une loi empirique énoncée historiquement sous la forme $\dfrac{d\ln(k)}{dT} = \dfrac{E_a}{RT^2}$ où E_a est l'énergie d'activation molaire, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

1. À une date donnée, on note d[A] la variation infinitésimale de [A] pendant la durée infinitésimale dt. Justifier qualitativement l'expression : $d[A] = -\lambda P([A+B=AB^*])dt$ où λ est une constante dont on ne déterminera pas l'expression.
2. Exprimer la probabilité $P([A+B=AB^*])$ en fonction de [A], [B] et d'un facteur de Boltzmann.
3. En déduire la loi d'Arrhenius.

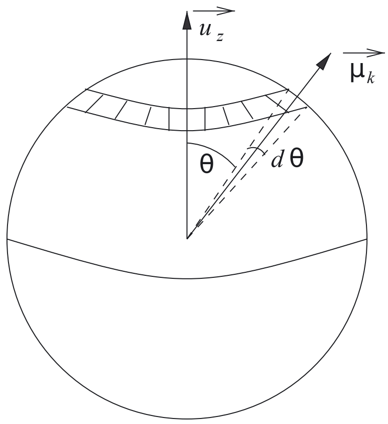
Paramagnétisme

On modélise un système thermodynamique à N particules par un ensemble de dipôles magnétiques de moment individuel $\mu_k = i_k S_k \vec{n}_k$ (intensité multipliée par vecteur surface). Le moment magnétique total est $\vec{M} = \sum_{k=1}^{N} \vec{\mu}_k$. On place ce système dans un champ magnétique extérieur $\vec{B}$ très supérieur à celui créé par les dipôles. On néglige les intercations entre les dipôles devant celles entre $\vec{B}$ et les dipôles dont l'énergie individuelle est $\epsilon_k = -\vec{\mu}_k.\vec{B}$. On constate expérimentalement la loi de Curie $\vec{M} = \dfrac{C}{T}\vec{B}$ où C est la constante de Curie.

Modèle discret. On pose $\vec{B} = B_0\vec{u}$ et on suppose que le moment dipolaire individuel ne peut prendre que deux valeurs opposées : $\vec{\mu}_k = \pm\mu_0\vec{u}$. On pose $\epsilon_0 = \mu_0 B_0$.

1. Quelles sont les hypothèses qui permettent d'utiliser le facteur de Boltzmann (ou statistique de Maxwell-Boltzmann) ?
2. Exprimez $p^+ = \text{proba}(\vec{\mu}_k = +\mu_0\vec{u})$ et $p^- = \text{proba}(\vec{\mu}_k = -\mu_0\vec{u})$
3. Exprimez $< \epsilon_k >$
4. Exprimez $< \vec{\mu}_k >$
5. En déduire $< \vec{M} >$
6. La loi de Curie est-elle vérifiée ?

Modèle continu. On pose $\vec{B} = B_0\vec{u}_z$ et $\vec{\mu}_k = \mu_0\vec{u}_r$ en coordonnées sphériques. On constate que pour un angle de latitude dans un intervalle $[\theta, \theta+d\theta]$, le nombre d'orientations possibles du moment dipolaire est proportionnel au rapport entre l'aire de la zone hachurée et celle de la sphère.

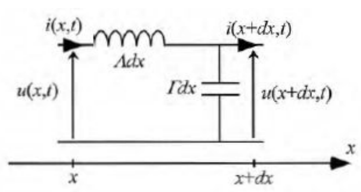


7. Justifier que la probabilité infinitésimale pour un dipôle d'avoir son moment dans l'intervalle angulaire est
   $dp_\theta = \text{proba}[\vec{\mu}_r$ pointe dans la zone $[\theta, \theta + d\theta]] = A\mathfrak{B}(\theta, T)\sin(\theta)d\theta$
   où $\mathfrak{B}(\theta, T)$ est le facteur de Boltzmann.
8. Calculer la constante de normalisation A.
9. En passant des coordonnées sphériques aux coordonnées cartésiennes, le moment dipolaire s'écrit
   $\vec{\mu}_k = \mu_0 \cos(\theta)\vec{u}_z + \mu_0 \sin(\theta)[\cos(\phi)\vec{u}_x + \sin(\phi)\vec{u}_y]$
   Les symétries du problème impliquent que $< \vec{\mu}_k >$ est selon $\vec{u}_z$. Calculer son expression.
10. En déduire $< \vec{M} >$
11. La loi de Curie est-elle vérifiée ?

Bruit de Johnson Nyquist

Les électrons de conduction dans un métal sont soumis à une agitation thermique, ce qui conduit à des fluctuations de l'intensité du courant électrique qui traverse un circuit. Dans un circuit fermé comportant une résistance, et même en l'absence de générateur, il apparaît donc à toute température non nulle une intensité $i(t)$ et une tension $u(t)$ fluctuantes. On cherche ici à établir l'expression de la valeur efficace de cette tension d'origine thermique.

Dans le but d'étudier les fluctuations de tension et d'intensité dans une résistance, on place à la suite de celle-ci une ligne électrique bifilaire. On peut modéliser une longueur infinitésimale de cette ligne, comprise entre x et $x + dx$ selon le schéma ci-dessous où l'on introduit une inductance linéique Λ et une capacité linéique Γ



1. En travaillant à l'ordre 1 en dx, établir deux équations aux dérivées partielles reliant $u(x, t)$, $i(x, t)$, Γ et Λ.

2. En déduire que la tension $u(x,t)$ vérifie une équation de propagation, et donner l'expression de la célérité c en fonction de Γ et Λ.
3. On considère des solutions harmoniques, dont les amplitudes complexes sont notées : $\underline{u}(x,t) = \underline{U}e^{i(\omega t - kx)}$ et $\underline{i}(x,t) = \underline{I}e^{i(\omega t - kx)}$. Déterminer la relation de dispersion entre ω et k.
4. On appelle résistance électrique caractéristique de la ligne bifilaire le rapport $R_c = \dfrac{\underline{U}}{\underline{I}}$. En utilisant au besoin les équations aux dérivées partielles d'ordre 1, exprimer R_c en fonction de Λ et Γ, puis exprimer Λ et Γ en fonction de c et R_c.

   La ligne bifilaire a une longueur D, et elle est fermée par un court-circuit à chacune de ses deux extrémités après avoir été alimentée par un générateur de tension.
5. On cherche des solution $u(x,t)$ harmoniques et compatibles avec les conditions aux limites, appelées modes propres, sous la forme : $u(x,t) = U(x)\cos(\omega t)$.

   Etablir l'équation différentielle régissant $U(x)$. Montrer, en précisant les conditions aux limites, que les solutions s'écrivent $U_n(x) = U_{0n}\sin(K_n x)$, où U_{n0} est une constante. Exprimer K_n en fonction de n et des autres grandeurs, et en déduire les pulsations propres ω_n en fonction de n, D et c.
6. On cherche la densité spectrale de modes. Dans un intervalle de fréquence Δf, exprimer le nombre N de modes propres (on considère Δf assez grand pour contenir un grand nombre de modes.)
7. On considère le mode propre d'ordre n. On note $u_n(x,t)$ la tension, et U_{n0} son amplitude. Exprimer l'intensité $i_n(x,t)$ du mode d'ordre n en fonction de U_{n0}, n, R_c, D et ω_n ? On considérera l'intensité nulle pour $t = 0$.
8. Donner l'expression de l'énergie $de_n(x,t)$ emmagasinée dans le tronçon de ligne entre les abscisses x et $x + dx$ pour le mode d'ordre n, en fonction de U_{n0}, Γ, Λ et R_c. Exprimer la moyenne temporelle $< de_n(x,t) >$.
9. En déduire l'énergie moyenne $< E_n >$ du mode d'ordre n dans l'ensemble de la ligne de longueur D en fonction de U_{n0}, R_c, c et D.

   On branche initialement une résistance à l'entrée de la ligne bifilaire. L'agitation thermique dans la résistance excite les modes propres de la ligne, et on remplace instantanément la résistance par un court-circuit. On utilise une résistance de valeur $R = R_c$, et on montre qu'alors on a $< E_n >= k_B T$.
10. En déduire l'expression du carré de la valeur efficace $u^2_{eff,n}(x)$ de la tension du mode d'ordre n à l'abscisse x, en fonction de R, D, c, k_B et T. Montrer que l'on a $u^2_{eff,n}(x) = U^2_{eff,n}\sin(K_n x)$ en précisant l'expression de $U^2_{eff,n}$.
11. Les carrés des valeurs efficaces des différents modes s'ajoutent. En déduire la formule de Nyquist qui donne le carré de la valeur efficace U_{eff} pour un intervalle de fréquence Δf : $U^2_{eff} = 4k_B TR\Delta f$
12. Commenter la propriété remarquable sur la dépendance en fréquence de U^2_{eff}. Quel type de filtrage faudrait-il effectuer sur la tension u pour vérifier la dépendance en fréquence précédente ?

Loi de Planck - Rayonnement du corps noir

Catastrophe ultraviolette.

1. Rappeler l'expression de la densité volumique d'énergie électromagnétique, puis écrire l'intégrale triple qui exprime l'énergie électromagnétique U stockée dans une cavité de volume V en fonction des champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$.
2. On peut décomposer le champ électromagnétique en OPPM ou modes, chacun de ces modes étant défini par un triplet $\omega, \vec{k}, \vec{\epsilon}$, de pulsation ω, de vecteur d'onde $\vec{k}$, et polarisation $\vec{\epsilon}$. Cette décomposition permet de réécrire l'énergie électromagnétique totale comme une somme de terme quadratiques, avec deux termes quadratiques, analogue à une composante électrique et une contribution magnétique, pour chaque mode. Quelle énergie moyenne aura-t-on dans chaque mode en appliquant le théorème d'équipartition de l'énergie ?
3. Pour obtenir l'énergie électromagnétique totale, il faut effectuer la somme de tous les modes du champ électromagnétique (qui représentent en quelques sorte les degré de liberté du système). On se ramène à une simple intégrale sur les pulsations en admettant ici l'expression de la densité de modes par unité de pulsation, c'est-à-dire la fonction $\omega \mapsto \rho(\omega)$ telle que $\rho(\omega)d\omega$ représente le nombre de modes dont la pulsation est contenue entre ω et $\omega + d\omega$:
   $\rho(\omega) = \dfrac{V}{\pi^2 c^3}\omega^2$
   Exprimer sous la forme d'une intégrale l'énergie électromagnétique prédite par cette approche classique. Conclure que la combinaison des équations de Maxwell et du théorème d'équipartition de l'énergie conduisent à une énergie infinie stockée dans la cavité, et que la divergence vient des hautes fréquences (d'où l'appellation de catastrophe ultraviolette).

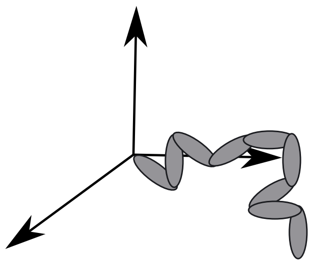
   Loi de Planck Max Planck a obtenu une relation pour la distribution d'énergie électromagnétique stockée dans une cavité qui reste bornée à haute fréquence et qui rend bien compte des observations expérimentales. Il est souvent considéré comme le père de la physique quantique.
4. A chaque mode du champ électromagnétique classique (définit par un triplet ω, $\vec{k}$, $\vec{\epsilon}$), on associe un photon. Rappeler l'expression de l'énergie d'un photon associé à une onde de pulsation ω.
5. Statistique de Bose-Einstein. L'énergie moyenne contenue dans un mode ω, $\vec{k}$, $\vec{\epsilon}$ est simplement le produit de l'énergie d'un photon par le nombre moyen de photons dans ce mode. En utilisant le facteur de Boltzmann avec une température T pour les probabilités des différents niveaux d'énergie (associés à 0, 1, 2, ... n photons dans le mode), établir une expression de l'énergie moyenne dans un mode donné (ou de façon équivalente le nombre de photon dans ce mode).
6. En rassemblant les résultats précédents, exprimer l'énergie volumique par unité de pulsation $\dfrac{1}{V}\dfrac{dU}{d\omega}$ et retrouver la loi de Planck : $\dfrac{1}{V}\dfrac{dU}{d\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 (e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)}$

Élasticité d'un ploymère

On peut modéliser, à l'aide de la thermodynamique statistique, le comportement d'un élastique que l'on étire. Supposons en effet que cet élastique soit composé de N maillons indépendants de longueur l, indicés par un entier $i \in [1, N]$, pouvant s'orienter aléatoirement : ils peuvent tourner librement. On note la force $\vec{F} = F\vec{e}_z$ et $\vec{r}_i$ la position de chaque maillon. Sachant que la force se transmet de proche en proche, cette dernière va forcer les maillon à se diriger selon elle.

1. Quelle est l'énergie associée à l'application de cette force ? En déduire le facteur de Boltzmann associé à chaque maillon et à l'ensemble de l'élastique.

2. Du fait de la symétrie du problème la position de chaque maillon est paramétrée par deux angles sphériques θ_i et ϕ_i. On montre que la probabilité de trouver un maillon dans la position (θ_i, ϕ_i) à $d\theta_i$ et $d\phi_i$ près est proportionnelle au facteur de Boltzmann et au facteur $d\Omega = \sin(\theta_i) d\theta_i d\phi_i$.



   En déduire l'expression de cette probabilité en introduisant la fonction de partition pour un maillon.

3. Le calcul de cette fonction de partition est un peu délicat, car chaque maillon peut prendre une infinité de positions : il faut donc faire une intégration sur les angles au lieu d'une somme. Après avoir donnée l'expression de la fonction de partition en fonction d'une intégrale double, effectuer l'intégration. On introduira la fonction sinus hyperbolique.
4. Calculer ainsi la fonction de partition pour l'élastique entier.
5. Quelle est la longueur moyenne de l'élastique selon la direction de la force, notée z ? On montrera en particulier que $< z >= k_B T \dfrac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$ et on exprimera le résultat en fonction de la fonction de Langevin : $\mathfrak{L}(x) = \coth(x) - \dfrac{1}{x}$.
6. Tracer la longueur moyenne et interpréter. On fera en particulier un développement limité pour des forces petites (à définir petite devant quoi ...). On donne $\coth(x) \sim \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$ quand $x \to 0$.
7. Quel est le comportement élastique avec la température ? Est-ce surprenant pour un matériau de type polymère ?