2.4. Énergie d'agitation thermique

Le facteur de Boltzmann, $\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$, montre qu'il faut comparer l'énergie E d'un micro-état avec $k_B T$ pour savoir s'il est probable ou pas:

- si $E \leqslant k_B T$ alors $p(\mathrm{micro-état}) \lesssim 1$
- si $E \gg k_B T$ alors $p(\mathrm{micro-état}) \ll 1$

On appelle $k_B T$: **l'énergie d'agitation thermique**. C'est l'énergie que le système macroscopique peut acquérir lorsqu'il est en équilibre avec un thermostat à la température T.

Applications au calcul d'ordre de grandeur :

- A température ambiante, que vaut l'énergie d'agitation thermique en Joule ? Puis en eV?
- Pourquoi la poussière finit toujours par tomber ? (indice la masse des poussière $m \simeq 0,1$ mg).
- Dans un atome d'hydrogène, l'électron occupe des niveaux d'énergie quantifié $E_n = -\frac{E_I}{n^2}$ avec $E_I = 13,6$ eV. A quelle température faut-il porter un gaz de di-hydrogène pour le ioniser complètement ?
- A température ambiante, quelle doit être la taille du puits de potentiel pour qu'un électron confiné soit uniquement dans le niveau de plus basse énergie ?

3. Système à spectre discret d'énergie

3.1 Quantification

En physique classique, les grandeurs sont généralement continue: altitude, vitesse, orientation, ... elles peuvent prendre toutes les valeurs réelles.

$\Rightarrow$ l'énergie d'une particule varie continument, E réel, on parle de spectre d'énergie continu.

En physique quantique, on a montrer que l'énergie d'un état stationnaire confiné était quantifié par un entier.

$\Rightarrow$ l'énergie d'une particule ne prend que certaines valeurs discrètes, E_n, on parle de spectre discret d'énergie.

3.2 Probabilité d'occupation et fonction de partition

Dans le cas d'un spectre discret,

le facteur de Boltzmann nous indique que la probabilité d'une particule d'avoir une énergie E_n est:

$$p(E_n) = A \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

On parle de **spectre non dégénéré** quand deux états différent ont des énergies différentes $\boxed{(n \neq m) \Rightarrow (E_n \neq E_m)}$ d'où :

$$p(\text{état } n) = p(E_n) = A \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

La particule est bien quelque part, on a donc **une condition de normalisation** :

$$\boxed{\sum_n p(\text{état } n) = 1}$$

Cette condition de normalisation permet de déterminer A par :

$\sum_n p\,(\text{état } n) = 1 \Rightarrow A \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}$

On appelle **fonction de partition**, notée Z, la somme introduite :

$$\boxed{Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}$$

Le facteur de Boltzmann dépend de l'agitation thermique, et la fonction de partition dépend l'ensemble des états possibles. Ils déterminent **la probabilité d'occupation** par :

$$\boxed{p\,(\text{état } n) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}$$

exercice:

- Au niveau de la mer l'air est constitué de N_2 et de O_2 en proportion molaire de $x(N_2) = 4x(O_2)$. Comment varie ce rapport $x(N_2)/x(O_2)$ en haut du Mont-blanc ?
- Soit une particule dans un oscillateur harmonique quantique 1D de spectre d'énergie $E_n = \hbar\omega\left(n + \dfrac{1}{2}\right)$, calculez la fonction de partition du système.

3.3 Moyenne et fluctuation d'énergie

A partir de la loi de probabilité d'occupation des différents état de la particule, on peut calculer des grandeurs macroscopiques en s'appuyant sur l'hypothèse ergodique.

Hypothèse ergodique : à l'équilibre, la valeur moyenne d'une grandeur calculée de manière statistique est égale à la moyenne d'un très grand nombre de mesures prises dans le temps.

On en déduit que la valeur moyenne observée expérimentalement d'une grandeur physique G est donnée par :

$$\boxed{< G >= \sum_n G_n p\,(\text{état } n) = \frac{1}{Z} \sum_n G_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}$$

Appliquée à l'énergie moyenne d'une particule :

$$< E >= \frac{1}{Z} \sum_n E_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

et si on pose $\beta = \frac{1}{k_B T}$ alors on remarque que :

$$< E >= \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$\boxed{< E >= -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}}$$

L'énergie moyenne est une propriété macroscopique du système qui dépend de la fonction de partition et de la température.

exercice :

- Quelle est l'énergie moyenne d'une particule dans un oscillateur harmonique quantique 1D ?
- Quelle est sa limite classique HT et quantique BT ?

Appliquée à la fluctuation d'énergie d'une particule :

La **variance** ou écart quadratique moyen donne une information sur l'écart des valeurs à la valeur moyenne. Elle est définie comme:

$$\boxed{\sigma_G^2 =< (G- < G >)^2 >= \sum_n (G_n- < G >)^2 p(\text{état } n)}$$

Remarques:

- La variance est aussi la moyenne d'une grandeur physique, elle vérifie l'hypothèse ergodique.
- L'expression de la variance peut se simplifier avec $\sigma_G^2 =< (G- < G >)^2 >=< G^2 - 2G < G > + < G >^2>$ $=< G^2 > -2 < G >< G > + < G >^2$ donc $\boxed{\sigma_G^2 =< G^2 > - < G >^2}$

Pour l'énergie on obtient :

$$< E^2 >= \frac{1}{Z}\sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \text{ et } < E >^2 = \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2$$

$$\text{donc } \sigma_E^2 = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 = \frac{1}{Z^2}\left[Z\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2\right]$$

$$\text{donc } \sigma_E^2 = \frac{\partial}{\partial \beta}\left[\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right] = \frac{\partial}{\partial \beta}\left[\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}\right]$$

$$\text{soit } \boxed{\sigma_E^2 = \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial < E >}{\partial \beta}}$$

Remarques :

- les fluctuations sont reliées à la fonction de partition et donc aussi à l'énergie moyenne à l'équilibre thermique.
- une variance est toujours positive, donc l'énergie moyenne est toujours décroissante avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$ donc croissante avec T.

exercice :

- Calculez les fluctuations d'énergie pour un oscillateur harmonique à 1D.
- Discuter de la limite classique HT et quantique BT du rapport $\frac{\sigma_E}{k_B T}$

3.4 Système à N particules

Si le système est constitué de N particules, on fait l'hypothèse de particules indépendantes (gaz parfait, mélange idéaux, ...) il n'y a pas d'interaction entre particules.

Donc l'énergie totale est la somme des énergies de chaque particule k: $E_{tot} = \sum_k E(\text{particule } k)$

donc $< E_{tot} >=< \sum_k E(\text{part. } k) >= \sum_k < E(\text{part. } k) >$

or pour toutes les particules à l'équilibre $< E(\text{part. } k) >=< E >$

donc $\boxed{< E_{tot} >= N < E >}$

Pour les fluctuations

$\sigma^2_{E_{tot}} = -\frac{\partial < E_{tot} >}{\partial \beta} = -N \frac{\partial < E >}{\partial \beta} = N\sigma^2_E$

donc $\boxed{\sigma_{E_{tot}} = \sqrt{N}\sigma_E}$

d'où $\boxed{\dfrac{\sigma_{E_{tot}}}{< E_{tot} >} = \dfrac{1}{\sqrt{N}} \dfrac{\sigma_E}{< E >}}$

les fluctuations relatives diminuent avec la taille du système N

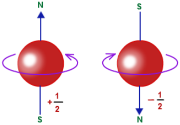
et les grandeurs thermodynamiques sont constantes car

$N \sim nN_A \sim 10^{23}$ est un grand nombre.

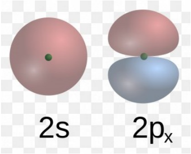
3.5 Système à 2 niveaux

Exemples :

- le dipole magnétique intrinsèque d'un proton, appelé spin, n'a que deux états $+\mu_B \vec{e}_z$ et $-\mu_B \vec{e}_z$.



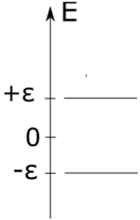
- un électron célibataire entre deux orbitales, par exemple lithium $[H_e]2s^1$ et $[H_e]2p^1$



Niveaux d'énergie :

Les deux états sont dits non dégénérés et non pas la même énergie, à cause d'un champ magnétique extérieur B pour le spin $E = \mp \mu_B B_z$, ou du moment cinétique pour l'électron.

L'énergie potentielle étant définie à une constante près, on la choisie telle que les deux niveaux ait pour énergie $\pm \epsilon$:



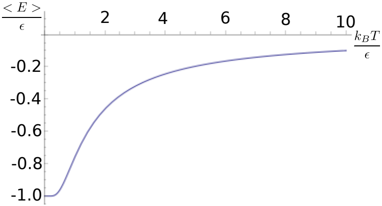
Fonction de partition :

$$Z = e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon} = 2\cosh\left(\beta\epsilon\right)$$

Energie moyenne :

$$< E >= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{2\epsilon \sinh(\beta\epsilon)}{2\cosh(\beta\epsilon)} = -\epsilon \tanh(\beta\epsilon)$$

- Limite basse température $\beta\epsilon \gg 1$ donc $< E >= -\epsilon$. C'est cohérent avec la probabilité d'occupation, le seul niveau occupé est le fondamental.
- Limite haute énergie $\beta\epsilon \ll 1$ donc $< E >\sim -\beta\epsilon^2 \to 0$. L'agitation thermique est grande devant l'écart en énergie des deux niveaux, ils sont équiprobables.

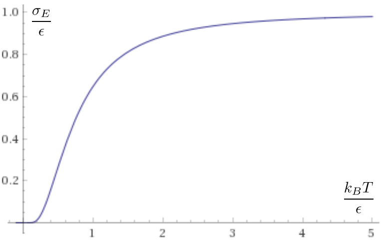


Fluctuations d'énergie :

$$\sigma_E^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\epsilon \frac{\partial \tanh(\beta\epsilon)}{\partial \beta} = \left(\frac{\epsilon}{\cosh(\beta\epsilon)}\right)^2$$

donc $\sigma_E = \dfrac{\epsilon}{\cosh(\beta\epsilon)}$

- Limite basse température $\beta\epsilon \gg 1$ donc $\sigma_E \sim 2\epsilon e^{-\beta\epsilon} \to 0$. Il n'y a pas de fluctuation le système est dans l'état fondamental.
- Limite haute énergie $\beta\epsilon \ll 1$ donc $\sigma_E = \epsilon$. Les deux niveaux sont équiprobables donc l'énergie fluctue entre les deux niveaux.



Capacité thermique :

$$C = \frac{d < E >}{dT} = -\epsilon \frac{d\left(\tanh\left(\beta\epsilon\right)\right)}{dT} = \frac{\epsilon}{\cosh\left(\beta\epsilon\right)^2}\frac{d\left(\beta\epsilon\right)}{dT}$$

$$\text{donc } C = \frac{1}{k_B}\left(\frac{\epsilon}{T\cosh\left(\beta\epsilon\right)}\right)^2 = \frac{\sigma_E^2}{k_B T^2}$$

de manière générale $C = \dfrac{d < E >}{dT} = \dfrac{\partial < E >}{\partial \beta} \times \dfrac{d\beta}{dT} = \dfrac{\sigma_E^2}{k_B T^2}$

c'est le théorème de fluctuation dissipation $\boxed{\sigma_E^2 = k_B T^2 C}$

- Limite basse température $\beta\epsilon \gg 1$ donc $C \sim 4k_B(\beta\epsilon)^2 e^{-2\beta\epsilon} \to 0$. Il n'y a pas de fluctuation le système est dans l'état fondamental.
- Limite haute énergie $\beta\epsilon \ll 1$ donc $C \sim 4k_B(\beta\epsilon)^2 \to 0$. Les deux niveaux sont déjà équiprobables donc l'énergie n'augmente plus avec la température.