

Chapitre 1

Éléments de thermodynamique statistique

Introduction

I Du microscopique au macroscopique

L'étude de tout phénomène physique peut se faire à trois niveaux d'échelle :

Échelle macroscopique : pour des problèmes d'échelle caractéristique $\ell \sim 1 \text{ mm}$ à 1 m

Échelle mésoscopique : pour des problèmes d'échelle caractéristique $\ell \sim 1 \mu\text{m}$ à 0.1 mm

Échelle microscopique : c'est l'échelle d'analyse locale dans laquelle on approche le système en étudiant le comportement de ses particules individuellement.

L'échelle mésoscopique est considérée petite devant l'échelle macroscopique et grande devant l'échelle microscopique. Il s'agit d'une échelle de longueur intermédiaire.

À l'échelle microscopique, le nombre de constituants d'un système physique est gigantesque ce qui impose une approche statistique (*i.e.* probabiliste) pour une étude à une telle échelle.

Exemple :

Un gaz parfait de volume molaire $V_M = 24 \text{ L.mol}^{-1}$ occupant une boîte de volume $V = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ L}$ contient un nombre gigantesque N_{at} d'atomes tel que :

$$N_{at} = \frac{\mathcal{N}_A \cdot 10^{-3}}{24} \sim 10^{20} \text{ atomes}$$

où $\mathcal{N}_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ désigne le nombre d'Avogadro.

II Éléments de statique des fluides. Facteur de Boltzmann

II.1 Relation de la statique des fluides

Considérons un fluide de masse volumique ρ , plongé dans le champ de pesanteur terrestre.

La force de gravité s'exerçant sur un élément de fluide de masse dm et de volume dV s'écrit :

$$\vec{dF}_g = dm \cdot \vec{g} = \rho dV \vec{g} \quad (1.1)$$

D'un autre coté, on admet que la force élémentaire de pression s'exerçant sur l'élément de fluide de volume dV est donnée par :

$$\vec{dF}_p = -\vec{\text{grad}} P(M) \cdot dV \quad (1.2)$$

L'application du principe fondamental de la dynamique à l'élément de fluide supposé au repos donne :

$$\begin{aligned} dm \cdot \vec{a} = \vec{0} &= \vec{dF}_g + \vec{dF}_p \\ &= \rho dV \vec{g} - \vec{\text{grad}} P(M) \cdot dV \end{aligned}$$

on établit alors, la relation de la statique des fluides suivante :

$$\boxed{\vec{\text{grad}} P(M) = \rho \cdot \vec{g}} \quad (1.3)$$

La projection de la relation (1.3) précédente sur les trois axes du système de coordonnées cartésiennes permet d'écrire :

$$\frac{\partial P(x, y, z)}{\partial x} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial P(x, y, z)}{\partial y} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial P(x, y, z)}{\partial z} = -\rho(x, y, z) \cdot g$$

ce qui conduit enfin à une valeur de la pression $P(M)$ ne dépendant que de la variable z telle que :

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\rho(x, y, z) \cdot g \quad (1.4)$$

Remarque :

Le fluide est dit incompressible si sa masse volumique est constante $\rho = \text{cte}$. Dans ce cas, l'intégration de l'équation (1.4) précédente permet d'obtenir :

$$P(z) = -\rho g \cdot z + Cte$$

Or à $z = 0$ on a $P(z = 0) = P_0 = 10^5 \text{ Pa}$ (*i.e.* pression atmosphérique), d'où :

$$P(z) = P_0 - \rho g \cdot z \quad (1.5)$$

Exemple :

La masse volumique de l'eau est $\rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. À 10 m de profondeur la pression augmente de 1 bar.

II.2 Modèle de l'atmosphère isotherme

II.2.1 Loi de nivellement barométrique

On cherche à déterminer la loi d'évolution de la pression dans un fluide compressible comme le gaz de l'atmosphère terrestre. Pour ce faire, on se place dans le cadre des hypothèses suivantes : le gaz atmosphérique est supposé un gaz parfait en équilibre thermique (*i.e.* système isotherme de température $T_0 = \text{cte}$) et en équilibre mécanique (*i.e.* la statique des fluides est applicable). On suppose en plus que le problème est à une dimension, c'est-à-dire qu'il ne dépend que de la variable spatiale z et que l'accélération de la pesanteur est constante $g = \text{cte}$.

La projection de la relation (1.3) de la statique des fluides permet d'écrire :

$$dP(z) = -\rho(z)g \cdot dz$$

comme le gaz est parfait : $PV = nRT_0 = \frac{m}{M}RT_0 \Rightarrow \rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT_0}$, soit alors en remplaçant

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT_0} \cdot dz$$

dont l'intégration entre 0 (où la pression vaut P_0) et une position z quelconque (où la pression vaut $P(z)$) donne : $\ln(P(z)/P_0) = -Mgz/RT_0$.

On obtient ainsi la loi de nivellement barométrique suivante :

$$P(z) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{Mg}{RT_0} \cdot z\right) \quad (1.6)$$

Remarque :

- En introduisant la quantité $z_0 = \frac{RT_0}{Mg}$ appelée *hauteur d'échelle* de l'atmosphère terrestre, la loi de nivellement barométrique peut aussi s'écrire :

$$P(z) = P_0 \cdot \exp(-z/z_0)$$

- L'atmosphère terrestre est composée essentiellement de dioxygène O_2 (environ 20% de masse molaire $M(O_2) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$) et de diazote N_2 (environ 80% de masse molaire $M(N_2) = 28 \text{ g.mol}^{-1}$), soit alors, la masse molaire de l'atmosphère est d'environ $M_{\text{atmosphère}} = 28,8 \text{ g.mol}^{-1}$.

À $T = 280 \text{ K}$ ceci donne une valeur de la hauteur d'échelle de l'ordre de $z_0 = 8240 \text{ m}$.

II.2.2 Facteur de Boltzmann

Si on désigne par m la masse d'une molécule d'air, sa masse molaire s'écrit alors $M = m \cdot \mathcal{N}_A$ ($\mathcal{N}_A$ étant le nombre d'Avogadro). D'où la loi de nivellement barométrique (1.6) peut se donner par :

$$P(z) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{m \mathcal{N}_A g}{RT_0} \cdot z\right) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{\frac{R}{\mathcal{N}_A} T_0}\right)$$

soit, en introduisant la constante de Boltzmann $k_b = \frac{R}{\mathcal{N}_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$:

$$P(z) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{mgz}{k_b T_0}\right) \quad (1.7)$$

On note ici que le facteur « mgz » qui figure dans la relation précédente correspond à l'énergie potentielle de pesanteur de la molécule d'air à l'altitude z : $E_p(z) = mgz$, de sorte que :

$$P(z) = P_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_p(z)}{k_b T_0}\right)$$

Dans le cadre isotherme, la densité volumique de particules, qu'on note n_v , est proportionnelle à la pression. En effet, si on désigne par N le nombre de molécules d'air et par $n = \frac{N}{\mathcal{N}_A}$ le nombre de moles d'air, il vient que :

$$P(z) = \frac{nRT_0}{V} = \frac{NRT_0}{\mathcal{N}_A V} = \frac{n_v RT_0}{\mathcal{N}_A} = \text{cste} \cdot n_v$$

Par conséquent, la densité volumique particulaire varie en fonction de l'altitude z suivant la loi :

$$n_v(z) = n_v(0) \cdot \exp\left(\frac{-E_p(z)}{k_b T_0}\right)$$

En admettant enfin que la probabilité $p(z)$ de trouver une molécule d'air (d'énergie potentielle $E_p(z)$) à l'altitude z est proportionnelle à la densité particulaire à cette altitude, il vient alors que cette probabilité s'écrit :

$$p(z) = K \cdot \exp\left(\frac{-E_p(z)}{k_b T_0}\right) \quad (1.8)$$

où $K = \text{cte.}$

La quantité « $\exp\left(\frac{-E_p(z)}{k_b T_0}\right)$ » est appelée facteur de Boltzmann.

III Systèmes à spectre discret d'énergie

III.1 Cas d'une seule particule

III.1.1 Probabilité d'occupation d'un état

On considère une particule à spectre discret d'énergie E_i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) (où $E_i = E_c + E_p$) en contact avec un thermostat de température T .

La probabilité pour que cette particule soit dans l'état d'énergie E_i est donnée par :

$$p(E_i) = K \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{k_b T}\right)$$

où K est une constante qui se donne par la condition de normalisation suivante :

$$\sum_{i=1}^n p(E_i) = K \cdot \sum_{i=1}^n \exp\left(\frac{-E_i}{k_b T}\right) = 1$$

ce qui donne :

$$K = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \exp\left(\frac{-E_i}{k_b T}\right)} = \frac{1}{Z}$$

Où « $Z = \sum_{i=1}^n \exp\left(\frac{-E_i}{k_b T}\right)$ » est appelée fonction de partition de la particule.

Finalement, la probabilité $p(E_i)$ de trouver la particule dans l'état d'énergie E_i se donne par la distribution de Boltzmann:

$$p(E_i) = \frac{1}{Z} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{k_b T}\right) \quad (1.9)$$

Remarques :

- $p(E_i)$ diminue si E_i augmente : les états de plus basse énergie sont statistiquement plus peuplés que ceux de haute énergie.
- Considérons deux niveaux d'énergie d'une particule E_1 et $E_2 > E_1$. Les probabilités d'accès à ces deux niveaux d'énergie sont respectivement $p(E_1)$ et $p(E_2)$.

Le rapport de peuplement de ces deux niveaux, noté $\alpha_{2/1}$, s'écrit :

$$\alpha_{2/1} = \frac{p(E_2)}{p(E_1)} = \exp\left(\frac{-(E_2 - E_1)}{k_b T}\right)$$

- Si $T \gg \frac{E_2 - E_1}{k_b}$: $\alpha_{2/1} \sim 1 \rightarrow$ la probabilité d'occupation des deux états est la même.
 $\Rightarrow$ La forte agitation thermique permet d'accéder à tous les niveaux d'énergie de manière équiprobable.
- Si $T \ll \frac{E_2 - E_1}{k_b}$: $\alpha_{2/1} \sim 0 \rightarrow$ la probabilité d'occupation des deux états varie notablement.
 $\Rightarrow$ La faible agitation thermique fait que seuls les niveaux de basse énergie sont fortement peuplés.

III.1.2 Énergie moyenne et écart quadratique moyen

L'énergie moyenne $\langle E \rangle$ d'une particule à spectre discret d'énergie s'écrit :

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^n E_i \cdot p(E_i) \quad (1.10)$$

On caractérise les écarts de la distribution d'énergie autour de cette valeur moyenne grâce à l'écart quadratique moyen. Il est donné par :

$$\Delta E = \sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (E_i - \langle E \rangle)^2 \cdot p(E_i)} \quad (1.11)$$

On peut montrer que l'écart quadratique moyen peut aussi s'écrire : $\Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$

III.2 Cas d'un système de N particules

Pour un système composé de N particules identiques et indépendantes (c'est-à-dire sans interaction), l'énergie totale est la somme des énergies des différentes particules :

$$E_{tot} = E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)} + \dots + E^{(N)} = \sum_{p=1}^N E^{(p)}$$

L'énergie moyenne du système s'écrit alors :

$$\langle E_{tot} \rangle = \sum_{p=1}^N \langle E^{(p)} \rangle = N \cdot \langle E \rangle \quad (1.12)$$

On admet que l'écart quadratique moyen ΔE_{tot} sur l'énergie totale d'un tel système est relié à l'écart quadratique moyen ΔE sur l'énergie d'une seule particule par :

$$\Delta E_{tot} = \sqrt{N} \cdot \Delta E \quad (1.13)$$

Remarque :

$\frac{\Delta E_{tot}}{\langle E_{tot} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \Rightarrow \frac{\Delta E_{tot}}{\langle E_{tot} \rangle} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$ d'où on retient que pour les systèmes macroscopiques ($N \sim \mathcal{N}_A$) les fluctuations d'énergie sont quasi nulles.

IV Capacités thermiques des gaz et des solides

IV.1 Théorème d'équipartition de l'énergie

Énoncé :

« Tout degré de liberté énergétique quadratique d'une particule contribue (équitablement) de $\frac{1}{2}k_bT$ à son énergie moyenne. »

Exemples :

- Une particule libre en mouvement possède une énergie purement cinétique donnée par :

$$e_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

son énergie cinétique moyenne s'écrit selon le théorème d'équipartition de l'énergie :

$$\begin{aligned} \langle e_c \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle &= \underbrace{\frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_z^2 \rangle}_{3 \text{ degrés de liberté quadratique}} \\ &= 3 \times \frac{1}{2}k_bT \\ &= \frac{3}{2}k_bT \end{aligned}$$

- L'énergie totale d'une particule en mouvement sous l'action d'une force de rappel élastique (de coefficient de rappel k) s'écrit :

$$e = e_c + e_p = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kr^2$$

son énergie totale moyenne se donne alors par :

$$\begin{aligned}
 \langle e \rangle = \langle e_c \rangle + \langle e_p \rangle &= \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle + \frac{1}{2}k\langle r^2 \rangle = \underbrace{\frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_z^2 \rangle + \frac{1}{2}k\langle x^2 \rangle + \frac{1}{2}k\langle y^2 \rangle + \frac{1}{2}k\langle z^2 \rangle}_{6 \text{ degrés de liberté quadratique}} \\
 &= 6 \times \frac{1}{2}k_bT \\
 &= 3k_bT
 \end{aligned}$$

IV.2 Applications

IV.2.1 Capacités thermiques molaires des gaz parfaits

On considère une mole de gaz parfait contenant $\mathcal{N}_A$ particules possédant chacune un nombre de degrés de libertés quadratiques égal à n_d et, par conséquent, une énergie cinétique moyenne qui s'écrit :

$$\langle e_c \rangle = n_d \times \frac{1}{2}k_bT$$

Il s'en suit que l'énergie cinétique de la mole (*i.e.* énergie propre), qui n'est autre que son énergie interne, se donne par :

$$\langle E_c \rangle = U = \mathcal{N}_A \cdot \langle e_c \rangle = \mathcal{N}_A \cdot n_d \times \frac{1}{2}k_bT$$

comme $\mathcal{N}_A \cdot k_b = R$ (la constante des gaz parfaits), on retient enfin que l'énergie interne d'une mole de gaz parfait constituée de particules identiques (possédant chacune n_d degrés de liberté quadratique) s'écrit :

$$\boxed{\langle U \rangle = n_d \times \frac{1}{2}RT} \quad (1.14)$$

La capacité thermique de cette mole (*i.e.* capacité thermique molaire du gaz à volume constant) s'écrit finalement :

$$\boxed{C_{V,m} \equiv c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = n_d \times \frac{R}{2}} \quad (1.15)$$

- Cas d'un gaz parfait monoatomique :

Dans ce cas, la particule possède 3 degrés de liberté attachées à ses 3 mouvements de translation possibles $\rightarrow n_d = 3$, soit alors :

$$\boxed{\langle U \rangle = \frac{3}{2}RT \quad \text{et} \quad C_{V,m}^{\text{monoat.}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3R}{2}} \quad (1.16)$$

- Cas d'un gaz parfait diatomique :

Dans le cas d'un gaz diatomique ($N_2, H_2, O_2 \dots$), on doit ajouter aux 3 degrés de liberté

de translation du centre de masse, les 2 degrés de liberté attachés aux possibilités de rotation de la molécule, d'où $n_d = 5$. Il s'en suit donc que :

$$\langle U \rangle = \frac{5}{2}RT \quad \text{et} \quad C_{V,m}^{\text{diat.}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{5R}{2} \quad (1.17)$$

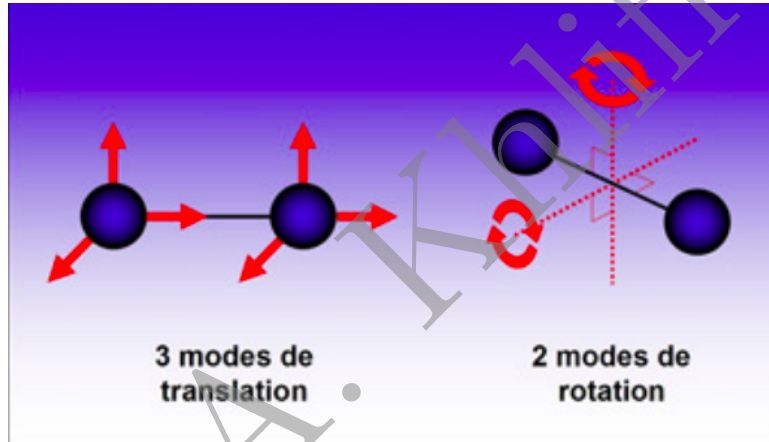


Figure 1.1: Degrés de liberté d'une molécule d'un gaz diatomique.

IV.2.2 Capacités thermiques molaires des solides

Dans le modèle d'Einstein, un solide est modélisé par un réseau 3D d'atomes liés entre eux par une force de rappel de type élastique $\vec{F} = -k.\vec{r}$ qui dérive d'une énergie potentielle $E_p = \frac{1}{2}k.r^2$. L'énergie totale d'un atome du réseau s'écrit alors :

$$E = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2)$$

ce qui correspond à 6 degrés de liberté quadratique.

Il vient alors que, pour un solide on a :

$$\langle U \rangle = 6 \times \frac{1}{2}RT = 3.RT \quad \text{et} \quad C_m = \frac{\partial U}{\partial T} = 3.R \quad (1.18)$$

$\Rightarrow$ loi de Dulong et Petit