

INTRODUCTION À LA PHYSIQUE STATISTIQUE



*La thermodynamique statistique est une théorie qui permet de
prévoir les propriétés d'un matériau en se basant sur les
propriétés des particules microscopiques
(atomes, ions, électrons...)
qui le composent.*

I. Eléments de physique statistique

I.1 Les trois échelles d'analyse

On appelle système thermodynamique tout système constitué par un très grand nombre de particules. L'approche théorique ou expérimentale de tout phénomène physique peut se faire à trois niveaux d'échelle :

- **L'échelle macroscopique** : c'est notre échelle. Une longueur caractéristique $L_c \geq 10^{-2} m$. L'état du système à cette échelle est appelé **macro-état**. Il est caractérisé par des paramètres d'état (volume, pression, température) et des fonctions d'état (l'énergie, l'énergie interne, l'enthalpie ...)
- **L'échelle microscopique**: c'est l'échelle des molécules. $L_c \leq 10^{-8} m$. L'état du système à cette échelle ou **micro-état**, est donné par les positions et vitesses des particules, dans le cadre de la mécanique classique, ou bien la fonction d'onde des particules dans le cadre de la mécanique quantique.
- **L'échelle mésoscopique**: c'est une échelle de longueur à la fois très grande devant l'échelle microscopique et très petite devant l'échelle macroscopique. $L_c \sim 10^{-6} \text{ à } 10^{-4} m$.

I.2. Système à l'équilibre thermodynamique

Un système à l'équilibre thermodynamique est dans un macro-état invariable au cours du temps. Ses paramètres d'état et ses fonctions d'état ont des valeurs définies et constantes dans le temps. Un état d'équilibre thermodynamique correspond à un très grand nombre de micro-états différents compatibles avec les paramètres d'état.

Exemple: Pour un système de N particules discernables pouvant exister dans 2 états différents, il existe 2^N micro-états possible.

I.3. Probabilité d'un micro-état

La probabilité p_α d'un micro-état α est à la fois :

- la probabilité de trouver le système dans le micro-état α à un instant quelconque.
- la fraction du temps passé par le système dans le micro-état α , évaluée sur une durée longue devant l'échelle de temps microscopique.

le système se trouve à chaque instant dans un des micro-états compatibles avec le macro-état, on obtient : $\sum_\alpha p_\alpha = 1$.

I.4. Valeurs moyennes et fluctuations

Soit A une grandeur physique attachée au système. On suppose que A dépend du micro-état et on note A_α sa valeur dans le micro-état α .

➤ La valeur moyenne de A est donnée par la formule : $\langle A \rangle = \sum_\alpha p_\alpha A_\alpha$

On caractérise les fluctuations de A autour de sa valeur moyenne par :

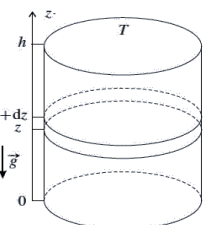
➤ la variance, appelée aussi écart quadratique moyen : $Var(A) = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$

➤ l'écart-type : $\sigma(A) = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$

L'écart-type donne l'ordre de grandeur de l'écart entre la valeur instantanée de A et sa moyenne

II. Facteur de Boltzmann - Modèle de l'atmosphère isotherme

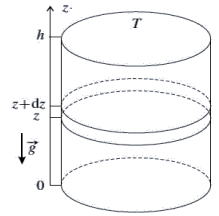
On considère un cylindre vertical fermé, de section S et de hauteur h , qui contient un gaz parfait de masse molaire M . Le gaz à l'intérieur du cylindre est en contact avec un thermostat qui lui impose une température T uniforme et constante. On cherche à déterminer la loi d'évolution de la pression dans un fluide compressible et isotherme comme le gaz de l'atmosphère.



Faire une analyse qualitative à l'échelle microscopique : effet de la pesanteur et de la température sur les particules constituant le gaz.

A l'échelle microscopique:

- La pesanteur tend à tasser les particules au fond du récipient.
- L'agitation thermique donne aux particules un mouvement désordonné qui fait qu'elles occupent tout le volume du récipient.



Il y-a donc une compétition entre l'énergie potentielle de pesanteur de la particule et l'énergie thermique $\Rightarrow$ **La masse volumique et la pression dépendent de z : $\mu(z)$ et $P(z)$.**

Remarque: Le gaz à l'intérieur du cylindre n'est donc pas à l'équilibre thermodynamique puisque, par exemple, la pression n'y est pas uniforme. En revanche on fait l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local.

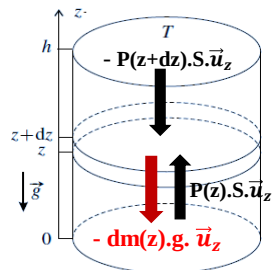
Hypothèse d'équilibre thermodynamique local :

- il existe une échelle mésoscopique très inférieure à la distance caractéristique de variation des grandeurs intensives.
- toute partie du système de taille correspondant à cette échelle est à l'équilibre thermodynamique.

Effectuer un bilan de force appliquée sur un volume mésoscopique de l'atmosphère et déterminer la variation de la pression en fonction de l'altitude.

On considère le gaz contenu dans le volume mésoscopique $dV = Sdz$.

- La quantité de matière contenu dans Sdz : $dn(z) = \frac{dm(z)}{M} = \frac{\mu(z)}{M} Sdz$
- Le gaz étant parfait, on a la relation suivante: $P(z) dV = dn(z) RT$
où R est la constante des gaz parfait.
- L'équation d'état s'écrit alors: $P(z)Sdz = \frac{\mu(z)}{M} Sdz RT \Rightarrow P(z) = \frac{RT}{M} \mu(z)$



Bilan des forces appliquées à Sdz

- Le gaz situé au dessous de la cote z exerce la force: $P(z).S.\vec{u}_z$
- Le gaz situé au dessus de la cote $z + dz$ exerce la force: $-P(z + dz).S.\vec{u}_z$
- Le poids du gaz situé dans Sdz est: $-dm(z).g.\vec{u}_z = -\mu(z).Sdz.g.\vec{u}_z$

L'équilibre mécanique se traduit par: $P(z).S.\vec{u}_z - P(z + dz).S.\vec{u}_z - \mu(z).Sdz.g.\vec{u}_z = \vec{0}$

$$\Rightarrow -\frac{dP}{dz} dz - \mu(z).dz.g = 0 \quad \text{Or } \mu(z) = \frac{M}{RT} P(z) \Rightarrow -\frac{dP}{dz} dz - \frac{Mg}{RT} P(z).dz = 0 \Rightarrow \frac{dP}{dz} = -\frac{Mg}{RT} P(z)$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P(z)} = -\frac{Mg}{RT} dz \quad \Rightarrow P(z) = P(z=0)e^{-\frac{Mgz}{RT}} \quad \Rightarrow \mu(z) = \mu(z=0)e^{-\frac{Mgz}{RT}} \quad \text{Où } \mu(z=0) = \frac{M}{RT} P(z=0)$$

Déduire la répartition des particules en fonction de z . Faire une interprétation probabiliste.

Le nombre de particule existant dans Sdz s'écrit: $dN(z) = N_a dn(z)$

où N_a : nombre d'Avogadro et $dn(z) = \frac{\mu(z)}{M} Sdz \Rightarrow dN(z) = \frac{N_a}{M} \mu(z) Sdz$ or $\mu(z) = \mu_0 e^{-\frac{Mgz}{RT}}$

$$\Rightarrow dN(z) = \frac{SN_a\mu_0}{M} e^{-\frac{Mgz}{RT}} dz \text{ soit } A = \frac{SN_a\mu_0}{M} \text{ et } H = \frac{RT}{Mg} \Rightarrow dN(z) = Ae^{-\frac{z}{H}} dz$$

le nombre total de particule dans le cylindre de hauteur h : $N = A \int_0^h e^{-\frac{z}{H}} dz = AH[1 - e^{-\frac{h}{H}}]$

la probabilité de trouver une particule entre z et $z + dz$ est: $dp(z) = \frac{dN(z)}{N} = cte. e^{-\frac{Mgz}{RT}} dz$

or $M = mN_a$ où m : masse d'une particule et $R = N_a \cdot k_B$ où k_B est la constante de Boltzmann

$$\Rightarrow dp(z) = cte. e^{-\frac{mgz}{k_B T}} dz \quad \left\{ \begin{array}{l} mgz = E_p(z) \text{ est l'énergie potentielle de pesanteur de la particule} \\ k_B T \text{ est l'énergie thermique} \end{array} \right.$$

on obtient finalement:

$$dp(z) = cte. e^{-\frac{E_p(z)}{k_B T}} dz$$

Poids de Boltzmann Facteur de Boltzmann

III. Systèmes à spectre discret d'énergie

On considère un système composé de N particules indépendantes ayant des niveaux d'énergie discrets. Ce système est en équilibre avec un thermostat à la température T .

La probabilité p_i pour qu'une particule indépendante soit dans un état quantique d'énergie E_i est proportionnelle au facteur de Boltzmann : $\exp(-\frac{E_i}{k_B T})$

Soit: $p_i = cte. g_i. \exp(-\frac{E_i}{k_B T})$ g_i est le nombre d'états quantiques d'énergie E_i .
Si les niveaux d'énergie sont non dégénérés alors $g_i = 1$

III.1. Probabilité d'occupation d'un état quantique donné par une particule donnée

Déterminer l'expression de la *cte* dans la loi de Boltzmann: $p_i = cte. g_i. \exp(-\frac{E_i}{k_B T})$

La condition de normalisation s'écrit : $\sum_i p_i = 1 \Rightarrow cte \sum_i g_i. \exp(-\frac{E_i}{k_B T}) = 1$

Soit $Z = \sum_i g_i. \exp(-\frac{E_i}{k_B T})$ fonction de partition de la particule $\Rightarrow cte. Z = 1 \Rightarrow cte = \frac{1}{Z}$

$$\Rightarrow p_i = \frac{1}{Z} \cdot \exp(-\frac{E_i}{k_B T})$$

Déduire la population de l'état d'énergie E_i .

Soit N le nombre total de particules dans le système. Le nombre moyen de particules occupant l'état d'énergie E_i est :

$$\langle N_i \rangle = N \cdot p_i = \frac{N}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

Interpréter le rapport des probabilités des deux états quantiques d'énergies E_i et $E_j > E_i$.

Discuter l'effet de la température.

$$\frac{p_j}{p_i} = \frac{\langle N_j \rangle}{\langle N_i \rangle} = \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{k_B T}\right)$$

⇒ Le rapport des probabilités de deux états d'énergies donne le rapport de leurs populations.

Ce rapport est piloté par la température et dépend de la comparaison entre $k_B T$ et l'écart $E_j - E_i$ entre les deux énergies

- $k_B T \ll E_j - E_i$: $\langle N_i \rangle \gg \langle N_j \rangle$ la population de l'état de plus haute énergie est négligeable devant celle du niveau le plus bas.
- $k_B T \sim E_j - E_i$: $\langle N_i \rangle \gtrsim \langle N_j \rangle$ la population de l'état de plus basse énergie est légèrement plus grande.
- $k_B T \gg E_j - E_i$: $\langle N_i \rangle \simeq \langle N_j \rangle$ les populations des deux niveaux d'énergie sont quasiment identiques.

III.2. Énergie moyenne

Donner l'expression de l'énergie moyenne d'une particule $\langle E_{par} \rangle$. Commenter.

Au cours du temps, l'énergie E_{par} d'une particule du système varie de manière aléatoire en passant par les différentes valeurs possibles E_i .

Ainsi la moyenne dans le temps de son énergie est :

$$\langle E_{par} \rangle = \sum_i E_i p_i = \frac{1}{Z} \cdot \sum_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

- $\langle E_{par} \rangle$ est la même pour toutes les particules, mais à un instant donné, deux particules n'ont pas forcément la même énergie.

Caractériser les fluctuations de l'énergie d'une particule.

Les fluctuations de l'énergie d'une particule sont caractérisées par:

- la variance : $\text{Var}(E_{par}) = \langle E_{par}^2 \rangle - \langle E_{par} \rangle^2 = \sum_i E_i^2 p_i - \left(\sum_i E_i p_i\right)^2$
- écart type : $\sigma(E_{par}) = \sqrt{\langle E_{par}^2 \rangle - \langle E_{par} \rangle^2} = \sqrt{\sum_i E_i^2 p_i - \left(\sum_i E_i p_i\right)^2}$

⇒ Les fluctuations de l'énergie ($\text{Var}(E_{par})$ et $\sigma(E_{par})$) ne dépendent pas de la particule i

En déduire l'énergie interne ou l'énergie moyenne du système $\langle E_{syst} \rangle$.

L'énergie du système est la somme des énergies des N particules qui le composent :

$$E_{syst} = \sum_{n=1}^N E_{par\ n^{\circ}n}$$

Sa valeur moyenne s'écrit: $\langle E_{syst} \rangle = \sum_{n=1}^N \langle E_{par\ n^{\circ}n} \rangle$ or $\langle E_{par\ n^{\circ}n} \rangle = \langle E_{par} \rangle$

$$\Rightarrow \langle E_{syst} \rangle = N \langle E_{par} \rangle$$

Déterminer la relation entre l'écart-type de l'énergie du système et l'écart-type de l'énergie d'une particule.

La variance de l'énergie du système s'écrit: $Var(E_{syst}) = Var\left(\sum_{n=1}^N E_{par\ n^{\circ}n}\right)$

➤ Les particules constituant le système sont indépendantes donc leurs énergies sont des variables aléatoires indépendantes. On admet que la variance d'une somme de variables aléatoires indépendantes est égale à la somme de leurs variances, ainsi :

$$\Rightarrow Var(E_{syst}) = Var\left(\sum_{n=1}^N E_{par\ n^{\circ}n}\right) = \sum_{n=1}^N Var(E_{par\ n^{\circ}n}) = \sum_{n=1}^N Var(E_{par}) \Rightarrow Var(E_{syst}) = N \cdot Var(E_{par})$$

Est la relation entre l'écart-type de l'énergie du système et l'écart-type de l'énergie d'une particule s'écrit:

$$\Rightarrow \sigma(E_{syst}) = \sqrt{N} \cdot \sigma(E_{par})$$

En déduire que la fluctuation relative de l'énergie du système régresse lorsque la taille du système augmente. Conclure.

$$\left. \begin{array}{l} \text{d'une part: } \sigma(E_{syst}) = \sqrt{N} \cdot \sigma(E_{par}) \\ \text{d'autre part: } \langle E_{syst} \rangle = N \cdot \langle E_{par} \rangle \end{array} \right\} \Rightarrow \left[\frac{\sigma(E_{syst})}{\langle E_{syst} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sigma(E_{par})}{\langle E_{par} \rangle} \xrightarrow{N \sim 10^{22}} 0 \right] \Rightarrow \frac{\sigma(E_{syst})}{N \sim 10^{22}} \rightarrow 0$$

➤ La fluctuation relative de l'énergie du système tend vers zéro lorsque la taille du système augmente.

➤ L'énergie interne du système qui est utilisée en thermodynamique est égale à l'énergie moyenne du système :

$$U = \langle E_{syst} \rangle \simeq E_{syst}$$

III.3. Système à deux niveaux d'énergie non dégénérés

On considère N particules indépendantes, pouvant occuper chacune deux états d'énergie: un état fondamental d'énergie $E_1 = -\epsilon$ et un état excité d'énergie $E_2 = \epsilon$.

De nombreux systèmes réels sont des systèmes à 2 niveaux. On peut citer :

- un cristal paramagnétique soumis à un champ magnétique extérieur
- les noyaux d'hydrogène contenus dans un échantillon soumis à un champ magnétique dont on observe la résonance magnétique nucléaire (en abrégé RMN),

Déterminer l'expression des populations moyennes des deux états. Interpréter.

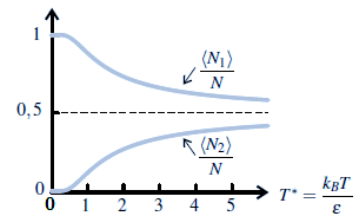
Les probabilités p_1 et p_2 pour qu'une particule du système soit dans l'état 1 ou 2 s'écrivent :

$$p_1 = \frac{1}{Z} \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{k_B T}\right) = \frac{1}{Z} \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad \text{et} \quad p_2 = \frac{1}{Z} \cdot \exp\left(\frac{-E_2}{k_B T}\right) = \frac{1}{Z} \cdot \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right)$$

où $Z = \sum_{i=1}^2 \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \Rightarrow Z = 2 \cosh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$

On en déduit les populations moyennes des deux états :

$$\langle N_1 \rangle = N p_1 = \frac{N \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{2 \cosh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \quad \text{et} \quad \langle N_2 \rangle = N p_2 = \frac{N \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right)}{2 \cosh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}$$



On observe que :

- $k_B T \ll \varepsilon$: $\langle N_1 \rangle \simeq N \gg \langle N_2 \rangle$ le niveau excité n'est quasiment pas peuplé.
- $k_B T \gg \varepsilon$: $\langle N_1 \rangle \simeq \langle N_2 \rangle$ les deux niveaux sont à peu près également peuplés avec $\langle N_1 \rangle \gtrsim \langle N_2 \rangle$.

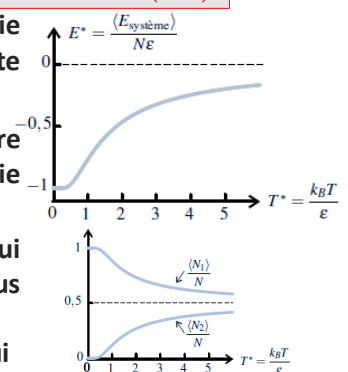
Calculer l'énergie moyenne d'une particule et déduire celle du système. Discuter l'effet de la température

L'énergie moyenne par particule : $\langle E_{par} \rangle = \sum_{i=1}^2 E_i p_i = E_1 p_1 + E_2 p_2 = (-\varepsilon) \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{Z} + \varepsilon \frac{\exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right)}{Z}$

$$\langle E_{par} \rangle = \frac{\varepsilon}{Z} \left(-\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right) \right) = \frac{-2\varepsilon \sinh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{2 \cosh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \Rightarrow \langle E_{par} \rangle = -\varepsilon \tanh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

L'énergie moyenne du système : $\langle E_{syst} \rangle = N \cdot \langle E_{par} \rangle \Rightarrow \langle E_{syst} \rangle = -N\varepsilon \tanh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$

- L'énergie est toujours négative parce que le niveau de plus basse énergie ($-\varepsilon$) est, à toute température, plus peuplé que le niveau de plus haute énergie ($+\varepsilon$).
- L'énergie est fonction croissante de la température car plus la température augmente plus la population dans le niveau de plus haute énergie augmente.
- Lorsque la température tend vers 0, l'énergie tend vers $-N\varepsilon$, ce qui correspond bien au fait que toutes les particules sont dans l'état de plus basse énergie ($-\varepsilon$).
- Lorsque la température tend vers l'infini, l'énergie tend vers 0, ce qui correspond bien au fait que les deux états sont alors également peuplés.

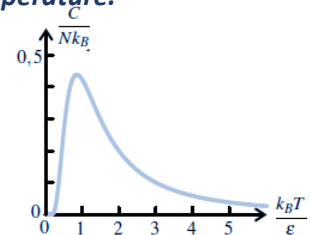


Etablir l'expression de la capacité thermique et tracer sa variation avec la température.

La capacité thermique du système est : $C = \frac{dU}{dT} = \frac{d\langle E_{syst} \rangle}{dT}$

Or $U = \langle E_{syst} \rangle = -N\epsilon \cdot \tanh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$ $C = \frac{dU}{dT} = -N\epsilon \left[1 - \tanh^2\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) \right] \frac{d\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}{dT}$

$\Rightarrow C = \frac{N\epsilon^2}{k_B T^2} \left[1 - \tanh^2\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) \right]$



Etablir, en fonction de la capacité thermique, l'expression de l'écart-type de l'énergie du système.

La variance de l'énergie d'une particule est : $Var(E_{par}) = \langle E_{par}^2 \rangle - \langle E_{par} \rangle^2$

$\langle E_{par}^2 \rangle = \sum_{i=1}^2 E_i^2 p_i = (-\epsilon)^2 p_1 + (\epsilon)^2 p_2 = \epsilon^2(p_1 + p_2) \Rightarrow \langle E_{par}^2 \rangle = \epsilon^2$ et $\langle E_{par} \rangle^2 = \epsilon^2 \tanh^2\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$

$Var(E_{par}) = \langle E_{par}^2 \rangle - \langle E_{par} \rangle^2 = \epsilon^2 - \epsilon^2 \tanh^2\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) \Rightarrow Var(E_{par}) = \epsilon^2 \left(1 - \tanh^2\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) \right)$

Ainsi la variance de l'énergie du système est :

$Var(E_{syst}) = N Var(E_{par}) \Rightarrow Var(E_{syst}) = N \epsilon^2 \left(1 - \tanh^2\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) \right) = C k_B T^2$

l'écart-type de l'énergie du système est : $\sigma(E_{syst}) = T \sqrt{C k_B}$

Ces relations entre les grandeurs caractérisant les fluctuations de l'énergie d'une part et la capacité thermique d'autre part, sont tout à fait générales et valables pour tout système thermodynamique en contact avec un thermostat.

IV. Capacités thermiques classiques des gaz et des solides

IV.1. Cadre de l'approximation classique

Lorsque les niveaux d'énergie $E_1 < E_2, \dots < E_n < \dots$ des particules sont très serrés, c'est à-dire que leurs écarts sont très faibles devant l'énergie d'agitation thermique $k_B T$, on peut négliger la quantification de l'énergie et considérer que l'énergie varie de manière continue. Il s'agit de l'approximation classique.

IV.2. Degré de liberté quadratique

On appelle **degré de liberté** d'une particule (atome, molécule...) une coordonnée permettant de positionner cette particule dans l'espace et la dérivée temporelle d'une telle coordonnée.

Exemple : la position d'une molécule monoatomique (assimilable à un point matériel) est repérée par 3 coordonnées cartésiennes x, y et z ; elle a 6 degrés de liberté : $x, y, z, \dot{x}, \dot{y}$ et $\dot{z}$.

Un degré de liberté ξ est dit **quadratique** si l'énergie de la particule est une fonction quadratique de ξ , c'est-à-dire si elle est de la forme : $E_{par} = a \xi^2 + E'$ où a est une constante et E' est une fonction des autres degrés de liberté.

Exemple : L'énergie cinétique d'une particule (atome, molécule...) assimilée à un point matériel de masse m est $E_c = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$. Cette molécule a 3 degrés de liberté quadratiques.

IV.3. Théorème d'équipartition de l'énergie

Dans un système de particules indépendantes à l'équilibre à la température T , l'énergie moyenne par molécule associée à un degré de liberté quadratique est : $\langle a \xi^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$.

Déterminer la contribution d'un degré de liberté quadratique à la capacité thermique molaire.

L'énergie d'une particule s'écrit: $E_{par} = a \xi^2 + E' \Rightarrow \langle E_{par} \rangle = \langle a \xi^2 \rangle + \langle E' \rangle$

Le degré de liberté quadratique apporte $\frac{k_B T}{2}$ à l'énergie moyenne par particule $\Rightarrow \langle E_{par} \rangle = \frac{1}{2} k_B T + \langle E' \rangle$

l'énergie interne d'un système de N particules s'écrit : $U = \langle E_{syst} \rangle = N \cdot \langle E_{par} \rangle = \frac{1}{2} N \cdot k_B T + N \cdot \langle E' \rangle$

et l'énergie interne molaire : $U_m = \frac{1}{2} N_a \cdot k_B T + N_a \cdot \langle E' \rangle = \frac{1}{2} R T + N_a \cdot \langle E' \rangle$ R : Cte des gaz parfaits

la capacité thermique molaire s'écrit : $C_{vm} = \frac{dU_m}{dT} = \frac{1}{2} R + \frac{dU'_m}{dT}$

$\Rightarrow$ Chaque degré de liberté quadratique augmente de $\frac{1}{2} R$ la capacité thermique molaire.

IV.4. Théorie classique de la capacité thermique des gaz parfaits

Déterminer la capacité thermique molaire d'un gaz parfait monoatomique

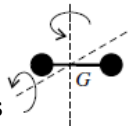
Pour un gaz parfait monoatomique, l'énergie d'une particule est purement cinétique de translation

$$E_{c,par} = \frac{1}{2} m \cdot (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \quad \text{On a donc 3 degrés de liberté quadratiques}$$

La capacité thermique molaire d'un gaz parfait monoatomique $\Rightarrow C_{vm} = \frac{3}{2} R$

Déterminer la capacité thermique molaire d'un gaz parfait diatomique rigide

Pour un gaz diatomique, en plus de l'énergie cinétique de translation $\frac{1}{2} m \cdot (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$, on doit tenir compte de l'énergie cinétique de rotation $\frac{1}{2} J_1 \cdot \dot{\theta}^2 + \frac{1}{2} J_2 \cdot \dot{\phi}^2$. On obtient 5 degrés de liberté quadratiques. La capacité thermique d'un gaz parfait diatomique $\Rightarrow C_{vm} = \frac{5}{2} R$



Déterminer la capacité thermique molaire d'un gaz parfait diatomique non rigide

Pour des températures assez élevées, les deux atomes commencent à vibrer comme s'ils étaient reliés par un ressort. En plus des énergies cinétiques de translation et rotation, on doit tenir compte de:

- l'énergie cinétique de vibration: $E_{c,vib} = \frac{1}{2} \mu \cdot \dot{\ell}^2$ μ : masse réduite. ℓ : distance entre les deux atomes
- l'énergie potentielle de vibration: $E_{p,vib} = \frac{1}{2} k \cdot (\ell - \ell_{\text{équi}})^2$ k : constante de raideur moléculaire.

On obtient donc 7 degrés de liberté quadratiques.

$\Rightarrow$ La capacité thermique molaire d'un gaz parfait diatomique non rigide

$$\Rightarrow C_{vm} = \frac{7}{2} R$$

La figure suivante montre la variation de la capacité thermique molaire de l'hydrogène deutéré. Interpréter la variation de la capacité avec la température.

➤ L'hydrogène deutéré passe à l'état gazeux à $T \sim 20 \text{ K}$

➤ Les niveaux de rotation sont excités à $T \geq 60 \text{ K}$

➤ Les niveaux de vibration sont excités à $T \geq 10^4 \text{ K}$

Si $60 \text{ K} \leq T \ll 10^4 \text{ K}$: les niveaux d'énergie de translation et de rotation sont peuplés tandis que les niveaux de vibration sont gelés.

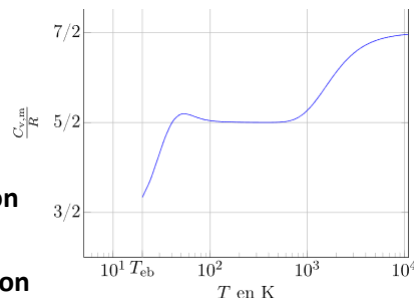
Alors il y a seulement 5 degrés de liberté quadratique dans l'expression

de l'énergie (3 translations et 2 rotations) $\Rightarrow C_{vm} = \frac{5}{2}R$

Si $T \geq 10^4 \text{ K}$: les niveaux d'énergie de translation, rotation et de vibration sont peuplés.

Alors il y a seulement 7 degrés de liberté quadratique dans l'expression de l'énergie (3 translations, 2 rotations et 2 vibrations) $\Rightarrow C_{vm} = \frac{7}{2}R$

Lorsque la température augmente, les niveaux excités sont de plus en plus peuplés et l'énergie interne ainsi que la capacité thermique augmentent.



IV. Capacités thermiques classiques et des solides

Dans le modèle d'Einstein classique, les atomes d'un solide cristallin sont assujettis à rester au voisinage de leur position d'équilibre par une force élastique. Chaque atome ou molécule est un oscillateur harmonique à 3 dimensions et le solide peut être représenté par 3N oscillateurs identiques et indépendants.

Dans le cadre du modèle d'Einstein classique, évaluer la valeur de la capacité thermique molaire d'un solide à l'équilibre thermodynamique à la température T

Chaque atome est décrit par un terme d'énergie cinétique $\frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$ et un terme d'énergie potentielle $\frac{1}{2}k((x - x_{\text{équi}})^2 + (y - y_{\text{équi}})^2 + (z - z_{\text{équi}})^2)$

Un atome dans un solide a 6 degrés de liberté quadratiques

$\Rightarrow$ La capacité thermique molaire d'un solide dans le modèle d'Einstein classique

$$\begin{aligned} \Rightarrow C_{vm} &= 6 \times \frac{1}{2}R = 3R \\ &= 24,9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Ce résultat est la loi de Dulong et Petit, découverte en 1830