

Cours de physique : éléments de thermodynamique statistique (Première Partie)

2ème année

MP-T

Proposé par prof. Neil JOMAA

But : La thermodynamique statique permet de prévoir les propriétés macroscopiques d'un matériau en se basant sur ses propriétés microscopiques.

I/ Concepts fondamentaux

I-1) Mondes microscopique et macroscopique

I-1-a) Exemple :

- Soit un verre d'eau de volume $V = 20\text{mL} = 20\text{cm}^3$, ce verre contient N molécules H_2O :

$$N = n \cdot \mathcal{N}_a = \frac{m}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \mathcal{N}_a = \frac{\mu \cdot V}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \mathcal{N}_a$$

où n est le nombre de moles dans le volume V de l'eau et m est sa masse.

La masse volumique de l'eau est $\mu = 1\text{Kg/L} = 1000\text{Kg/m}^3$

La masse molaire de l'eau est $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \cdot 10^{-3}\text{Kg/mol}$, $\mathcal{N}_a = 6,023 \cdot 10^{23}\text{mol}^{-1}$

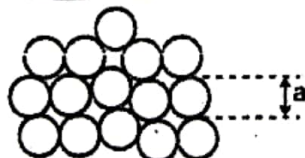
A.N : $N = 6,6 \cdot 10^{23}$ molécules!!

✓ Le volume réservé pour une seule molécule est $V^* = \frac{V}{N} = 3 \cdot 10^{-29}\text{m}^{-3}$

I-1-b) Longueurs caractéristiques du monde microscopique

- On suppose que le volume V est divisé en des mailles cubique d'arrête a .
 a représente alors la distance moyenne entre les molécules.

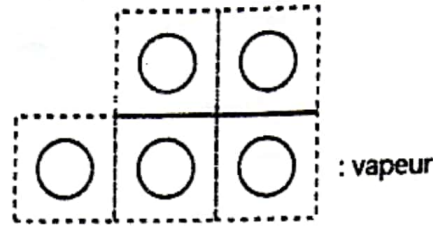
Pour estimer a rappelons que $V^* = a^3 \Rightarrow a = (V^*)^{1/3} \simeq 3\text{\AA}$



(phase condensée (liquide ou solide))

⇒ taille de la molécule $\simeq a$

A l'état vapeur, les molécules sont plus espacées.



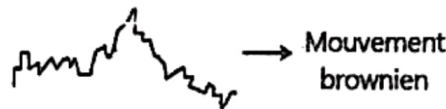
$$pV = nRT \rightarrow \text{le volume molaire : } V_m = \frac{RT}{p}$$

$$\Rightarrow V^* \simeq \frac{V_m}{N_a} \Rightarrow a = (V^*)^{1/3} = 3nm$$

⇒ $a \simeq 10$ fois la taille de la molécule.

✓ Le mouvement microscopique des molécules est appelé agitation thermique.

✓ Chaque molécule subit dans son mouvement microscopique des chocs avec les autres molécules
→ sa trajectoire est aléatoire et composée de plusieurs segments comme le montre la figure suivante :



La longueur moyenne des segments est appelée le parcours libre moyen (noté l) et donnée par

$$l \simeq a \left(\frac{a}{d} \right)^2 \text{ où } d = \text{taille de la molécule et } a = (V^*)^{1/3}$$

- pour la phase condensée (liquide ou solide) : $l \approx a$ car $a \approx d$
- pour la phase condensée vapeur : $l \approx 100a$ car $a \approx 10d$

I-1-c) Les trois échelles de la matière

Échelle microscopique $\ll$ Échelle mésoscopique $\ll$ Échelle macroscopique

$V^* = 3.10^{-29} m^{-3}$ $N = 1 \text{ molécule}$	$dV \simeq 1 \mu.m^3$ $dN = 10^{10} \text{ molécule}$	$V = \text{volume du verre d'eau}$ $V = 20 cm^3$ $N = 10^{23} \text{ molécule}$
d, a, l	T, p, dV, dU, dS	T, p, V, U, S

où T est la température, p est la pression, U est l'énergie interne et S est l'entropie.

I-2) Système thermodynamique

un système thermodynamique est un échantillon d'un matériau à l'échelle mésoscopique ou macroscopique.

→ donc il contient un nombre assez grand de molécules.

I-3) Macro et Micro état

I-3-a) Macro-état

- ✓ À l'échelle macroscopique la matière apparaît continue.
- ✓ Un macro-état est caractérisé par les paramètres d'état : p, T, V , à l'échelle macroscopique.
- ✓ On associe à un macro-état, les fonctions d'état :
l'énergie interne U , l'enthalpie H , l'énergie libre F , l'enthalpie libre G et l'énergie totale E .

I-3-b) Micro-état

À L'échelle microscopique, la matière est discontinue.

- ✓ Un micro-état est caractérisé par :
 - La position et la vitesse de chaque particule si elle est considéré classique.
 - La fonction d'onde de chaque particule si elle est considéré quantique.

I-4) Équilibre thermodynamique

- Un système thermodynamique est en équilibre thermodynamique s'il est dans un macro-états invariant au cours de temps.

Un état d'équilibre thermodynamique correspond à un très grand nombre de micro-états différents mais compatibles avec les paramètres d'état.

Remarque : Considérons un système thermodynamique de N molécules, supposons que chaque molécule peut avoir 2 micro-états, alors le système présente 2^N micro-états possibles.

I-5) Probabilité d'un micro-état

Soit α un micro état.

La probabilité P_α de ce micro-état représente la probabilité de trouver le système dans le micro-état α à un instant quelconque. En d'autres termes :

$$P_\alpha = \frac{\text{durée passée dans cet état } \alpha}{\text{une grande durée par rapport à l'échelle microscopique}}$$

- ✓ Condition de normalisation : $\sum_\alpha P_\alpha = 1$
- ✓ Parmi les buts principaux de la thermodynamique statistique est de déterminer P_α et de l'exploiter pour expliquer certains phénomènes.

I-6) Valeur moyenne et fluctuation (Variance)

Soit A une grandeur physique associée au système thermodynamique.

- Soit A_α la valeur de A dans le micro-état (α) :
- ✓ La valeur moyenne de A est $\langle A \rangle = \sum_\alpha P_\alpha A_\alpha$

✓ La fluctuation de A par rapport à sa $\langle A \rangle$ est mesurée par la variance de A (on dit aussi l'écart quadratique moyen), définie par : $var(A) = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$

– On définit aussi l'écart type : $\sigma(A) = \sqrt{var(A)}$

Remarque :

Parfois l'écart type est noté ΔA (à ne pas confondre avec le Laplacien ou la variation de A)

II/ Facteur de Boltzmann :

II-1) Étude de l'atmosphère isotherme

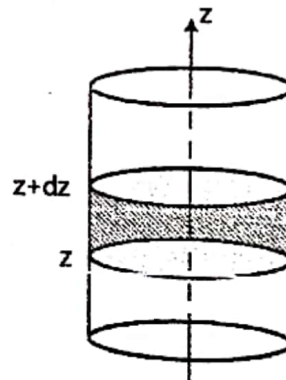
II-1-a) Hypothèses

Le modèle de l'atmosphère isotherme repose sur les hypothèses suivantes :

- L'air est assimilé à un gaz parfait.
- Les champs de l'accélération de pesanteur $\vec{g}$ et de la température T sont supposés uniformes.
- On néglige l'influence des vents et de la courbure de la Terre (l'épaisseur de l'atmosphère est de quelques dizaines de $Km \ll \text{rayon} : R_{\text{Terre}}$)

II-1-b) Loi de l'hydrostatique

Considérons un cylindre de hauteur h rempli d'un gaz parfait et soumis au champ de l'accélération



de pesanteur $\vec{g}$.

Le gaz subit simultanément l'action de pesanteur et l'action de l'agitation thermique $\Rightarrow$ La pression p et la masse volumique μ sont fonctions de la coordonnée z .

$\Rightarrow$ Le système n'est pas en équilibre thermodynamique, mais au niveau de la tranche (échelle mésoscopique), on peut considérer que le gaz est en équilibre thermodynamique local.

✓ On peut alors écrire la loi de gaz parfait pour la tranche : $p \cdot \underbrace{dV}_{Sdz} = dn \cdot R \cdot T$

$$\Rightarrow p(z) = \frac{\frac{dm}{M} \cdot R \cdot T}{dV} = \frac{\mu \frac{dV}{M} R \cdot T}{dV}$$

$$\Rightarrow p(z) = \frac{RT}{M} \mu(z)$$

- L'équilibre mécanique de la tranche s'écrit :

$$\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0}$$

$$\Rightarrow -p(z+dz) \cdot S \vec{u}_z + p(z) \cdot S \vec{u}_z - \underbrace{dm}_{\mu dV} g \vec{u}_z = 0$$

$$\Rightarrow dp = -\mu g \cdot dz$$

Considérons deux points A et B du gaz de hauteurs différentes.

$$\int_{p_B}^{p_A} dp = -\mu g \int_{z_B}^{z_A} dz \Rightarrow p_A = p_B + \mu g h \text{ c'est la loi de l'hydrostatique}$$

II-1-c) Évolution de la pression et de la masse volumique

On obtient alors $\frac{p(z+dz) - p(z)}{dz} + \mu g = 0$

$$\rightarrow \frac{dp}{dz} + \frac{p(z)}{H} = 0$$

où $H = \frac{R \cdot T}{M \cdot g}$: distance caractéristique de la variation de la pression.

$$\rightarrow \text{solution : } p(z) = \underbrace{p(z=0)}_{p_0} e^{-z/H}$$

$$\text{et } \mu(z) = \mu_0 e^{-z/H} \quad \text{où } \mu_0 = p_0 \frac{M}{R \cdot T}$$

$$\text{A.N : } H_{\text{air}} = \frac{R \cdot T}{M_{\text{air}} g} ; \quad M_{\text{air}} = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Pour } T = 273 \text{ K} \rightarrow H_{\text{air}} \simeq 8 \text{ km}$$

donc après $\simeq 5 H_{\text{air}} = 40 \text{ km}$, la pression et μ sont négligeable.

Remarque : $H_{\text{atm}} = \frac{R \cdot T_{\text{atm}}}{M_{\text{air}} \cdot g}$ est appelée hauteur d'échelle

II-1-d) Interprétation probabiliste des résultats

Soit $dP(z)$ la probabilité de trouver une molécule ou voisinage de l'abscisse z (c-à-d $\in [z, z+dz]$)

$$dP(z) = \frac{dN(z)}{N}$$

où $dN(z)$: représente le nombre de molécules dans la tranche $[z, z+dz]$; N : nombre total des molécules.

$$dN(z) = N_A dn(z) = N_A \frac{dm(z)}{M} = \frac{N_A \mu_0 dV}{M} e^{-\frac{z}{H}}$$

$$\Rightarrow N = \int_0^h dN(z) = \frac{N_A \mu_0 S}{M} \int_0^h e^{-z/H} dz$$

$$\Rightarrow \boxed{N = \frac{N_A \mu_0 S}{M} \cdot H [1 - e^{-h/H}]}$$

$$\Rightarrow dP(z) = \frac{e^{-z/H}}{1 - e^{-h/H}} \cdot \frac{dz}{H}$$

or $\frac{z}{H} = \frac{z \cdot M \cdot g}{R \cdot T}$ et on a : $\boxed{R = N_A \cdot k_B}$; k_B : constante de Boltzmann

$$\Rightarrow \frac{z}{H} = \frac{z \left(\frac{M}{N_A} \right) \cdot g}{k_B \cdot T}, \text{ or } \frac{M}{N_A} = m^* : \text{masse d'une seule molécule.}$$

$$\Rightarrow \frac{z}{H} = \frac{m^* g \cdot z}{k_B \cdot T}$$

$E_{pp} = m^* g \cdot z$: Énergie potentielle de pesanteur d'une molécule

$k_B \cdot T$: Énergie d'agitation thermique disponible par molécule. : le quantum d'agitation thermique

Ph. Med. Conclusion :

$$\boxed{dP(z) = cte e^{-\frac{E_{pp}}{k_B \cdot T}}} \quad (cte = \frac{dz}{H(1 - e^{-h/H})})$$

si $T \gg T_0 \rightarrow 1$: agitation thermique
si $T \ll T_0 \rightarrow 0$: les points sont confus

$dP(z)$ est appelée le "poids de Boltzmann" et $e^{-\frac{E_{pp}}{k_B \cdot T}}$ est appelé le facteur de Boltzmann.

II-1-e) Densité particulière et influence de la température

- soit $n^*(z)$: densité volumique particulière au voisinage de (z) .

$$n^*(z) = \frac{dN(z)}{dV} = \frac{N_A \mu_0}{M} e^{-\frac{m^* g \cdot z}{k_B T}} = \frac{N_A \mu_0 e^{-z/H}}{M}$$

Soit T_0 la température telle que : $H = h$.

$$\Rightarrow \frac{R T_0}{M g} = h \Rightarrow T_0 = \frac{M \cdot g \cdot h}{R} = \frac{m^* \cdot g \cdot h}{k_B} ; \text{ et on rappelle que la température en général}$$

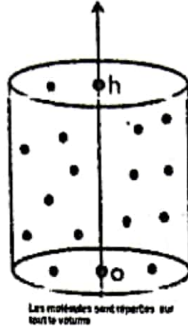
$$\text{s'écrit } T = \frac{M \cdot g \cdot H}{R}$$

$$1^{\text{er}} \text{ cas : si } T \gg T_0 \Leftrightarrow H \gg h \Leftrightarrow k_B \cdot T \gg m^* g \cdot h$$

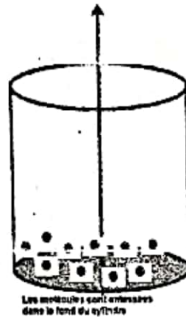
$$\Rightarrow z < h \ll H \Rightarrow \frac{z}{H} \ll 1 \Rightarrow e^{-z/H} \simeq 1$$

$$\Rightarrow n^*(z) \simeq \frac{N_A \mu_0}{M} = \text{cte} \Rightarrow \text{répartition presque uniforme des molécules dans le cylindre.}$$

Ceci est prévisible car l'agitation thermique ($k_B.T$) l'emporte sur $E_{pp} = m^*g.h$ et dans ce cas toutes les abscisses présentent pratiquement la même probabilité de présence.



$$2^{\text{eme}} \text{ cas : si } T \ll T_0 \Leftrightarrow H \ll h \Leftrightarrow k_B.T \ll m^*g.z$$



$$n^*(z) = \frac{dN(z)}{dV} = \frac{N_A \cdot \mu_0}{M} \cdot e^{\frac{-m^*g.z}{k_B T}}$$

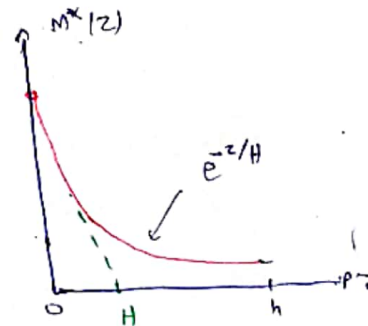
$$N = \frac{N_A \mu_0 S}{M} H (1 - e^{-\frac{h}{H}})$$

$$\Rightarrow n^*(z) = \frac{N}{SH} \frac{e^{\frac{-m^*g.z}{k_B T}}}{1 - e^{-h/H}}$$

$$H \ll h \Rightarrow \frac{h}{H} \gg 1 \Rightarrow 1 - e^{-\frac{h}{H}} \simeq 1$$

$$\Rightarrow \boxed{n^*(z) = \frac{N}{S.H} \cdot e^{\frac{-m^*g.z}{k_B T}}} \quad n^*(z=0) = \frac{N}{S.H}$$

✓ dans ce cas : E_{pp} l'emporte sur l'agitation thermique.



- Les molécules sont entassées dans le fond du cylindre (au voisinage de $z = 0$).
 ✓ l'abscisse $z = 0$ présente la plus grande probabilité de présence.

II-1-f) L'énergie potentielle moyenne

$$\langle m^* g \cdot z \rangle = \int_0^h m^* g z \cdot dP(z) = \frac{m^* g}{H(1 - e^{-\frac{h}{H}})} \int_0^h z \cdot e^{-\frac{z}{H}} dz$$

Pour simplifier on fait le calcul pour $h \gg H$

c-à-d $h \rightarrow +\infty$

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} z e^{-\frac{z}{H}} dz &= [z(-H)e^{-\frac{z}{H}}]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} (-H)e^{-\frac{z}{H}} dz \\ &= 0 - H^2(-1) = H^2 \Rightarrow \langle m^* g \cdot z \rangle = \frac{m^* g \cdot H}{1 - e^{-h/H}} \simeq m^* \cdot g \cdot H \end{aligned}$$

II-2) Poids de Boltzmann pour une particule indépendante à l'équilibre thermodynamique avec un thermostat

II-2-a) Hypothèses

- considérons un système thermodynamique en équilibre avec un thermostat.
- $T = \text{cte}$ (isotherme)
- Les particules sont indépendantes
- Chaque particule (échelle microscopique) est étudiée à priori avec la mécanique quantique, son énergie est alors quantifiée et prend des valeurs distinctes $E_1 < E_2 < \dots < E_i$

II-2-b) Loi de Boltzmann

- ✓ La probabilité pour que la particule soit dans un état quantique d'énergie E_i est proportionnelle au facteur de Boltzmann : $e^{\frac{-E_i}{k_B T}}$

Remarque : Si le niveau d'énergie E_i est non dégénéré, c-à-d correspond à un seul état quantique

alors la probabilité est proportionnelle à $e^{\frac{-E_i}{k_B T}} \Leftrightarrow g_i = 1$

- Mais si le niveau E_i est dégénéré alors la probabilité est proportionnelle au produit $g_i \cdot e^{\frac{-E_i}{k_B T}}$ où g_i : le nombre des états quantiques associées au même niveau d'énergie E_i appelé degré de dégénérescence.

$$H\psi = E\psi$$

8

E_i : niveau : plusieurs vects propres ψ_i : dégénérescence

III/ Système à spectre d'énergie discret :

III-1) Probabilité d'occupation d'un état quantique donnée par une particule

- Considérons un système thermodynamique constitué par des particules supposées quantiques et indépendantes ayant des niveaux d'énergie non dégénérées et distincts.

Le système est en équilibre avec un thermostat de température : T .

- Selon la loi de Boltzmann :

$$P(E_i) = A \cdot e^{\frac{-E_i}{k_B \cdot T}}$$

Condition de normalisation $\rightarrow \sum_{i=1}^N P(E_i) = 1$

$$\Rightarrow A = \frac{1}{z} \text{ où } z = \sum_{i=1}^N e^{\frac{-E_i}{k_B \cdot T}} : \text{ fonction de partition.}$$

$$\text{et } P(E_i) = \frac{1}{z} e^{\frac{-E_i}{k_B \cdot T}}$$

donc le nombre moyen $\langle N_i \rangle$ de particules occupant l'état quantique d'énergie E_i est $\langle N_i \rangle = N P(E_i)$ avec N : nombre totale de particules.

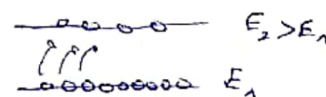
$$\Rightarrow \langle N_i \rangle = \frac{N}{z} e^{\frac{-E_i}{k_B T}}$$

$\langle N_i \rangle$: est dite population de niveau E_i

Remarque : En général, $\langle N_i \rangle$ est un nombre très grand donc son écart type $\sigma(N_i) \ll \langle N_i \rangle \Rightarrow N_i \simeq \langle N_i \rangle$ avec une bonne précision.

✓ Le rapport des populations associées à 2 niveaux E_i et E_j et

$$\frac{\langle N_j \rangle}{\langle N_i \rangle} = \frac{p(E_j)}{p(E_i)} = e^{\frac{-(E_j - E_i)}{k_B T}}$$



T/T

Soit $\Delta = |E_j - E_i|$: écart énergétique.

- Si $k_B \cdot T \ll \Delta \Rightarrow \langle N_j \rangle \ll \langle N_i \rangle$ si $E_i < E_j$.

- Si $k_B \cdot T \sim \Delta$ alors $\langle N_i \rangle$ et $\langle N_j \rangle$ sont de même ordre de grandeur.

- Si $k_B \cdot T \gg \Delta \Rightarrow \langle N_i \rangle \simeq \langle N_j \rangle$.

III-2) Énergie Moyenne

III-2-a) Énergie d'une seule particule

$$\langle E_{\text{particule}} \rangle = \sum_i E_i P(E_i) = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}}$$

Remarque :

$\langle E_{\text{particule}} \rangle$ est la même pour toutes les particules mais à un instant donnée,
 $E_{\text{particule}} \neq \langle E_{\text{particule}} \rangle$

$$\checkmark \text{ var}(E_{\text{particule}}) = \langle E_{\text{particule}}^2 \rangle - \langle E_{\text{particule}} \rangle^2$$

$$= \sum_i E_i^2 P(E_i) - \left(\sum_i E_i P(E_i) \right)^2$$

$$\checkmark \text{ Écart type : } \sigma(\text{particule}) = \sqrt{\text{var}(E_{\text{particule}})}$$

III-2-b) Énergie interne de tout le système

- L'énergie est une grandeur extensive.

$$E_{\text{syst}} = \sum_{n=1}^N E_{\text{particule},n} \Rightarrow \langle E_{\text{syst}} \rangle = \sum_{n=1}^N \langle E_{\text{particule},n} \rangle$$

$$\textcircled{a} \quad \langle E_{\text{syst}} \rangle = N \cdot \langle E_{\text{particule}} \rangle \quad \text{car } \langle E_{\text{particule},n} \rangle = \langle E_{\text{particule}} \rangle; \forall n$$

- Les particules sont indépendantes donc leurs énergies sont des variables aléatoires indépendantes.

$$\Rightarrow \text{var}(E_{\text{syst}}) = N \cdot \text{var}(E_{\text{particule}})$$

$$\Rightarrow \sigma(E_{\text{syst}}) = \sqrt{N} \cdot \sigma(E_{\text{particule}}) \quad \textcircled{b}$$

$\checkmark$ par définition : l'écart type relatif d'une variable aléatoire x est $\sigma_r = \frac{\sigma(x)}{\langle x \rangle}$

$$\textcircled{b} \Rightarrow \frac{\sigma(E_{\text{syst}})}{\langle E_{\text{syst}} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \frac{\sigma(E_{\text{particule}})}{\langle E_{\text{particule}} \rangle}$$

$\Rightarrow$ La fluctuation de l'énergie relative du système $\searrow$ lorsque la taille du système $\nearrow$ ($N \nearrow$).

Par exemple pour une mole de système $N \sim 10^{23}$.

$$\Rightarrow \frac{\sigma(E_{\text{système}})}{\langle E_{\text{système}} \rangle} \simeq 10^{-11} \frac{\sigma(E_{\text{particule}})}{\langle E_{\text{particule}} \rangle}$$

$\rightarrow$ La fluctuation de l'énergie de système est négligeable à l'échelle macroscopique.

III-3) Système à 2 niveaux d'énergie :

III-3-a) Probabilités et populations moyennes des deux états

On va poursuivre le calcul, seulement pour 2 niveaux énergétiques non dégénérés.

$$E_1 = -\varepsilon \text{ et } E_2 = +\varepsilon \Rightarrow \Delta E = E_2 - E_1 = 2\varepsilon$$

ε ← 1^{er} état énergétique $-\varepsilon$ ← 2nd état énergétique

$$P(E_1) = \frac{1}{z} e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} \text{ et } P(E_2) = \frac{1}{z} e^{\frac{-\varepsilon}{k_B T}}$$

$$\text{où } z = e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} + e^{\frac{-\varepsilon}{k_B T}} = 2ch\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = 2ch\left(\frac{1}{T^*}\right)$$

où $T^* = \frac{k_B}{\varepsilon} T$: dite température adimensionnée (sans dimension)

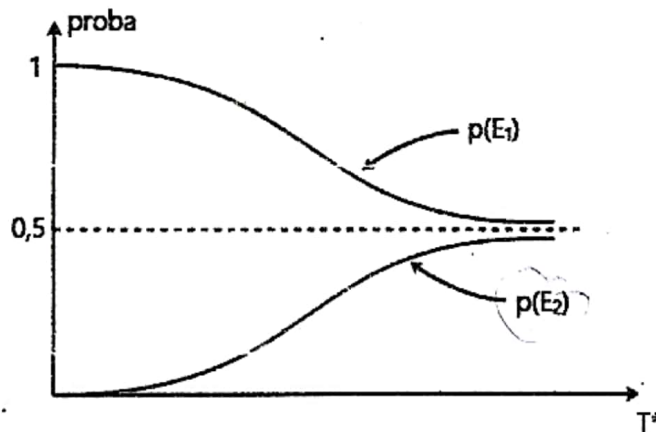
$$([T^*] = \frac{[k_B \cdot T]}{[\varepsilon]} = \frac{\text{énergie d'agitation}}{\text{énergie quantique}})$$

$$\Rightarrow P(E_1) > P(E_2)$$

$\Rightarrow$ L'état le moins énergétique est le plus occupé $\forall T^*$.

$$E_1 = -\varepsilon < E_2 = +\varepsilon$$

état fondamental



$$E_2 = +\varepsilon$$

$$E_1 = -\varepsilon$$

A.h.L.S

Cours 2: Thermostatistique:

? Populations:

• de E_1 : $\langle N_1 \rangle = N \cdot p(E_1) = N \cdot \frac{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{2 \cosh(\frac{\varepsilon}{k_B T})}$

• de E_2 : $\langle N_2 \rangle = N \cdot p(E_2) = \frac{N \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{2 \cosh(\frac{\varepsilon}{k_B T})}$

? Discuter les 2 cas BT et HT.

• BT: $T^* \ll 1 \Rightarrow \underbrace{k_B T}_{\text{énergie thermique}} \ll \underbrace{\varepsilon}_{\text{écartique}} \quad (\text{discrète})$

selon la courbe $p(E_1) \rightarrow 1, p(E_2) \rightarrow 0 \Rightarrow \begin{cases} \langle N_1 \rangle \simeq N \\ \langle N_2 \rangle \simeq 0 \end{cases}$

$\Rightarrow$ le niveau excité est quasiment non peuplé.

• HT: $T^* \gg 1 \Rightarrow k_B T \gg \varepsilon \quad (\text{discrète})$

Les deux niveaux sont équiprobables: $p(E_1) \simeq p(E_2) \simeq \frac{1}{2}$.

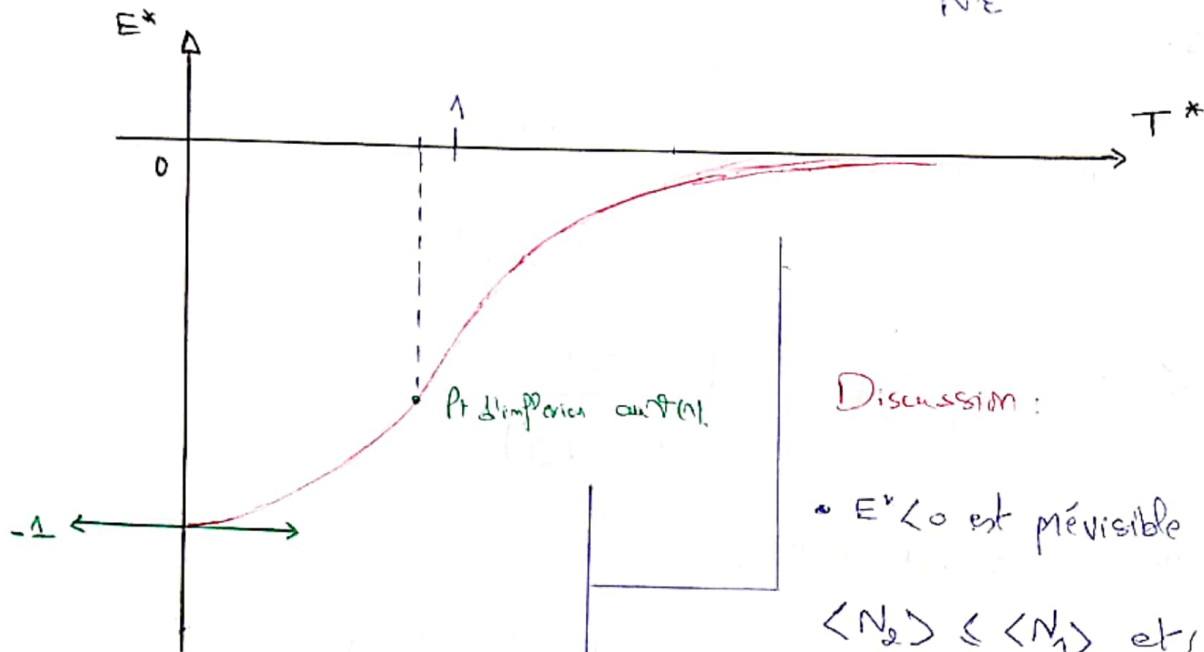
et $\langle N_1 \rangle \simeq \langle N_2 \rangle \simeq \frac{N}{2}$.

IV - 3 - b/ Énergie moyenne:

• $\langle E_{\text{particule}} \rangle = \sum_i E_i p(E_i) = E_1 p(E_1) + E_2 p(E_2) = -\varepsilon (p(E_1) - p(E_2))$
 $= -\varepsilon \cdot \frac{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{2 \cosh(\frac{\varepsilon}{k_B T})} = -\varepsilon \cdot \tanh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = -\varepsilon \tanh\left(\frac{1}{T^*}\right)$

• $\langle E_{\text{systeme}} \rangle = N \cdot \langle E_{\text{particule}} \rangle = -N\varepsilon \cdot \tanh\left(\frac{1}{T^*}\right)$

- L'énergie adimensionnée : $E^* = \frac{\langle E_{\text{systeme}} \rangle}{N\epsilon} = -k_B \left(\frac{1}{T^*} \right)$



Discussion :

- $E^* < 0$ est prévisible car

$$\langle N_2 \rangle \leq \langle N_1 \rangle \text{ et } \begin{cases} E_1 = -\epsilon_1 < 0 \\ E_2 = +\epsilon_1 > 0 \end{cases}$$

(niveau E_1
beaucoup plus
faible)

$$\begin{cases} \cdot T^* \rightarrow 0 ; E^* \rightarrow -1 \\ \cdot T^* \rightarrow +\infty ; E^* \rightarrow 0 \\ \cdot k_B'(x) = 1 - k_B^2(x) \\ x = \frac{1}{T^*} \end{cases}$$

- si $T^* \uparrow$; $E^* \uparrow$ et prévisible car si $T^* \uparrow$
 $P(E_2) \uparrow \Rightarrow \langle N_2 \rangle \uparrow$

- Pour $T^* \rightarrow 0$; $E^* \rightarrow -1$ car $\langle E_{\text{systeme}} \rangle = -N\epsilon$
c'est prévisible car pour $T^* \rightarrow 0$; $\langle N_1 \rangle \simeq N$
et $\langle N_2 \rangle \simeq 0$

- Pour $T^* \rightarrow +\infty$; $E^* \rightarrow 0$ car $\langle E_{\text{systeme}} \rangle = 0$; c'est prévisible car
 $\langle N_2 \rangle \simeq \langle N_1 \rangle$ et $E_1 = -E_2$.

IV - 3-c/ Capacité thermique : Par def. $C = \frac{dU}{dT}$

Rappel : $U = \langle E_{\text{systeme}} \rangle$.

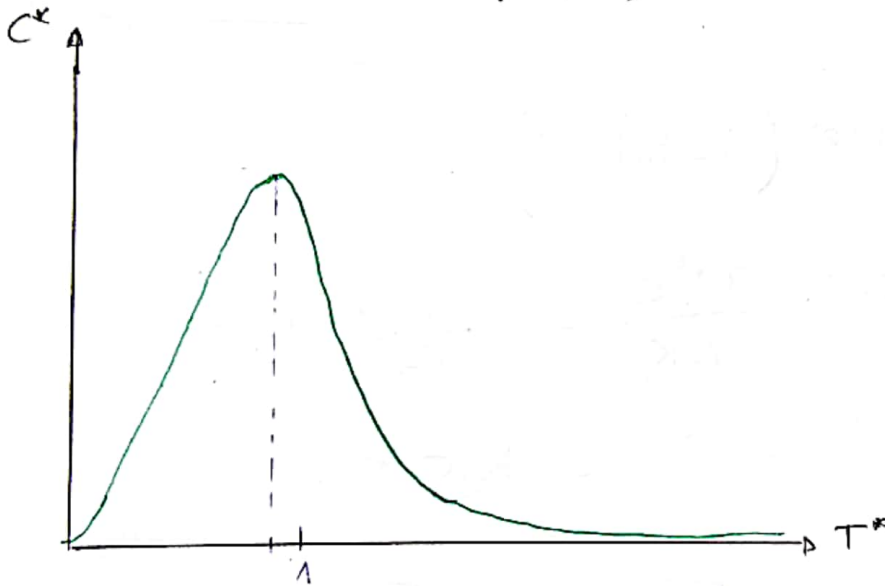
$$C = \frac{d}{dT} \left(-N\epsilon \cdot k_B \left(\frac{1}{T^*} \right) \right) = -N\epsilon \cdot \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{T^*} \right) \cdot k_B' \left(\frac{1}{T^*} \right)$$

$$T^* = \frac{K_B T}{\epsilon} \Rightarrow C = -N \frac{\epsilon}{K_B} \left(-\frac{1}{T^2} \right) \cdot \left[1 - h^2 \left(\frac{1}{T^*} \right) \right] \cdot K_B$$

$$\Rightarrow C = N K_B \cdot \frac{1 - h^2 \left(\frac{1}{T^*} \right)}{T^{*2}}$$

• Capacité adimensionnée: $C^* = \frac{C}{N K_B} = \frac{1 - h^2 \left(\frac{1}{T^*} \right)}{T^{*2}}$

• Allure de $C^* = f(T^*)$:



$$T^* \rightarrow 0 \Rightarrow C^* \rightarrow 0$$

$$T^* \rightarrow \infty \Rightarrow C^* \rightarrow 0$$

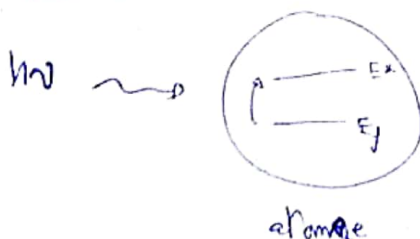
$$\frac{dC}{dT} = 0 \Rightarrow \frac{d^2 U}{dT^2} = 0$$

(pt d'inflexion au max)

Discussion: Au voisinage de $T^* \approx 1$; c-à-d $K_B T \approx \epsilon$; C^* est max;

Ceci s'explique par le fait que le passage du niveau fondamental au niveau excité se fait efficacement lorsque $\Delta E = E_2 - E_1 \sim K_B T$

Exemple:



$$E^* - E_f \approx h\nu$$

$\sim$ absorption de photon.

hν est l'énergie des photons

* independent variables:
 Population base
 interaction mg.
 V* of every game
~~non~~ competition

infection
 $\rightarrow$ $\leftarrow$
 o v
 gcz.

(interaction $\rightarrow$ part dépendantes).

$$\bullet V(E_{\text{particle}}) = \langle E_{\text{particle}}^2 \rangle - \langle E_{\text{particle}} \rangle^2$$

$$\langle E_{\text{particle}}^2 \rangle = \sum_i E_i^2 \cdot p(E_i) = E_1^2 \cdot p(E_1) + E_2^2 \cdot p(E_2) = E^2 \cdot \underbrace{(p(E_1) + p(E_2))}_{\substack{? \text{ (normalization)} \\ = 1}} = E^2.$$

$$\begin{aligned} \text{Donc } \text{Var}(E_{\text{systeme}}) &= N \varepsilon^2 \left(1 - h^2 \left(\frac{1}{T^*} \right) \right) \\ &= N \varepsilon^2 \cdot \frac{T^{*2} \cdot C}{N \cdot K_B} = \varepsilon^2 \cdot \frac{1}{K_B} \cdot \frac{K_B^2 T^2}{\varepsilon^2} \cdot C \\ &= K_B \cdot C \cdot T^2. \end{aligned}$$

$\Rightarrow$ l'écart Δ l'énergie : $\sigma(E_{\text{systeme}}) = T \sqrt{k_B \cdot c}$.

- Commutation: si $T \rightarrow 0$; $\sigma = 0 \rightarrow$ pas de fluctuation $\rightarrow$ l'énergie est parfaitement connue; c'est prévisible car pour $T \rightarrow 0$; toutes les particules sont à l'état fondamental.

- Remarque: ce résultat peut être généralisé pour un système thermodynamique qq en équilibre avec un thermostat à la température T .

Exemple: Corps: $T \neq 0 \leadsto \phi_{\text{emis}}$

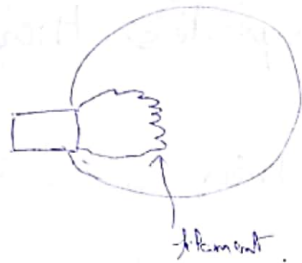
$\sim$ faible $\rightarrow \lambda$: grand

$T \approx \text{fixed}$

Energy level diagram showing two levels, E_V and E_F , with occupation numbers $\langle N_V \rangle$ and $\langle N_F \rangle$ respectively. The levels are connected by a double-headed arrow, indicating transitions. The Fermi level E_F is indicated by a vertical line, and the chemical potential μ is indicated by a horizontal line. The diagram is labeled with $(h\nu)$ on the right.

$$T \approx T_{\text{amb}} \rightarrow \lambda \in \mathbb{R}^+ \text{ (Wien)}$$

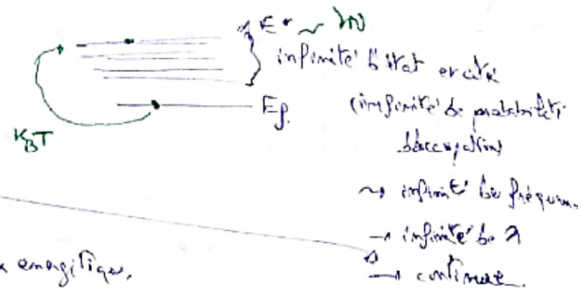
Lampe à incandescence. λ_B $\left\{ \begin{array}{l} \text{visible} \\ \text{IR} \end{array} \right.$ λ_R



$\langle R_i^2 \rangle \Rightarrow$ effet joule $\Rightarrow T \uparrow \Rightarrow \lambda \uparrow \Rightarrow$ l'émittance n'est pas la visible

Etoile: (R° nucléaire): soleil émet dans $\begin{array}{l} \text{IR} \\ \text{V} \\ \text{UV} \end{array}$

(Source thermique) $\leadsto$ sépectre continue

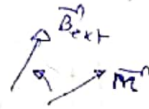


atome $\sim$ puit $\Rightarrow$ Energie $\propto M^2 \leadsto$ millard des niveaux énergétiques, $\leadsto$ niveaux sont $\leadsto$ continués

$$\Delta E = E^* - E_g \sim K_B T$$

III - 3-e/ Exemple de système à 2 niveaux :

- Cas du cristal paramagnétique (voir TP); qui contient des atomes (ou des ions) de $spin(\pm 1/2)$ et soumis à un champ magnétique externe $\vec{B}_{ext}$ constant.



- Cas des noyaux d'hydrogène ^1H de $spin(\pm 1/2)$: [c'est un proton] Soumis à $\vec{B}_{ext}$ constant $\leadsto$ application médicale (IRM)

- Cas où la T° est assez basse pour pouvoir supposer que seuls les 2 premiers niveaux énergétiques peuvent être peuplés. $\leadsto K_B T$

IV - Capacités thermiques classiques des gaz et des solides.

IV-1 - Théorème d'équipartition de l'énergie :

IV-1-a) Approximation classique de la loi de Boltzmann

- Lorsque les niveaux énergétiques E_i des particules sont très serrés c-à-d l'écart énergétique $E_{i+1} - E_i \ll k_B T$, on peut négliger la quantification et considérer que l'énergie varie de façon continue $\rightarrow$ c'est l'approximation classique.

- Dans le cadre de cette approximation, la probabilité pour que ~~l'énergie~~ $E(\text{particule}) \in [E, E + dE]$ est de la forme : $dP = d\epsilon \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}} \cdot g(E) \cdot dE$.

où $g(E) \cdot dE$: nombre des états quantiques d'énergie comprise entre E et $E + dE$.

IV-1-b) Degré de liberté quadratique ξ :

④ On appelle degré de liberté ξ d'une particule :

- une coordonnée spatiale de cette particule ($x, y, z, r, \theta, \dots$)
- la dérivée temporelle de cette coordonnée ($\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, \dot{r}, \dot{\theta}, \dots$).

④ ~~On appelle~~ ξ est dit quadratique si on peut écrire $E_{\text{particule}} = a \xi^2 + E'$

où $a = k_B$ et E' est une fonction des autres degrés de liberté.

Exemple: Considérons un gaz parfait monoatomique.
 $E_f = 0$

l'énergie d'un atome est $E = E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$

x, y, z : sont 3 deg de lib quadratique (DLQ).

IV - 1-c/ Distribution de probabilité et énergie associées à un DLQ.

* La probabilité $\Delta P(\xi)$ pour une molécule (particule) d'avoir son degré de liberté $\xi \in [\xi, \xi + \Delta \xi]$ est :

$$\Delta P(\xi) = cte. e^{-\frac{a \xi^2}{k_B T}} \Delta \xi$$

Condition de normalisation: $\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta P(\xi) = 1$.

$$\Rightarrow cte. \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a \xi^2}{k_B T}} \Delta \xi = 1, \quad ; \quad \text{poser } u^2 = \frac{a \xi^2}{k_B T} \Rightarrow d\xi = \sqrt{\frac{k_B T}{a}} du$$

$$\Rightarrow cte = \sqrt{\frac{k_B T}{a}} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2} du}_{\sqrt{\pi} \text{ (bonne)}} = 1 \Rightarrow cte = \sqrt{\frac{a}{\pi \cdot k_B T}}$$

* L'énergie moyenne associée à un DLQ ξ

est définie par $\langle a \xi^2 \rangle$: $\langle a \xi^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} a \xi^2 \Delta P(\xi)$

$$= a \cdot \sqrt{\frac{a}{\pi k_B T}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\frac{a \xi^2}{k_B T}} d\xi$$

On a: $\int_{-\infty}^{+\infty} u^2 e^{-u^2} du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

Posons $u^2 = \frac{a \xi^2}{k_B T} \Rightarrow \langle a \xi^2 \rangle = a \sqrt{\frac{a}{\pi k_B T}} \cdot \frac{k_B T}{a} \cdot \sqrt{\frac{k_B T}{a}} \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 \cdot e^{-u^2} \cdot du$

$\Rightarrow \boxed{\langle a \xi^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T}$ ~~(-)(x)(x)~~ $\left| \begin{array}{l} E_{part} = a (\dot{x})^2 + 100 a (y)^2 \end{array} \right.$

Conclusion.

Dans un système à l'équilibre à la température T (assez grande), l'énergie moyenne par molécule associée à un DLQ est $\frac{1}{2} k_B T$.

~~équipartition~~

Th d'équipartition — l'énergie ~~de~~ thermique est répartie sur tous les ~~de~~ DLQs.

pour DLQ : l'énergie moyenne molécule $\rightarrow \frac{1}{2} k_B T$.

~~un~~ un moléculaire d'un système réel.

exemple Gaz parfait monatomique : $E_{moy, particule} = 3 \cdot \frac{k_B T}{2}$

il suffit de connaître le nombre de DLQs.

✓ Th d'équipartition de l'énergie.

Pour un système thermodynamique en équi avec un thermostat à la temp T , l'énergie moyenne par particule associée à un DLQ est égale " $\frac{1}{2} k_B T$ "

IV 1/1 Contribution (mole) d'un DLQ dans $C_{v,m}$ (capacité thermique molaire à volume constant)

$$C_{v,m} = \frac{dU_m}{dT} ; U_m = \langle E_{\text{systeme}} \rangle = N_a \langle E_{\text{particule}} \rangle$$

(N: nombre des particules dans une mole)

$$\Rightarrow U = \langle E_{\text{systeme}} \rangle = \underbrace{N_a \langle \epsilon^2 \rangle}_{\text{contribution de } \epsilon} + N_a \langle E' \rangle$$

→ la contribution de ϵ dans U_m : $N_a \langle \epsilon^2 \rangle = N_a \frac{K_B T}{2}$

→ la contribution de ϵ dans $C_{v,m}$: $\frac{N_a K_B}{2} = \frac{R}{2}$

Conclusion:

~~2/2~~ ϵ (DLQ) $\begin{cases} \langle \epsilon^2 \rangle = K_B T / 2 \\ C_{v,m} = R/2 \end{cases}$

chaque DLQ augmente de $R/2$

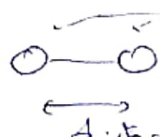
la capacité molaire à volume constant $C_{v,m}$

exple : gaz monoatomique parfait: $C_{v,m} = 3R/2$

IV 2/ Détermination de $C_{v,m}$:

a) Gaz monoatomique parfait: $E_{\text{part}} = E_c = \frac{1}{2} m^* (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$ (masse part.)

$$\rightarrow 3 \text{ DLQ} \Rightarrow \begin{cases} \langle E_{\text{part}} \rangle = \frac{3}{2} K_B T \\ C_{v,m} = \frac{3}{2} R = 12,47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow C_{p,m} = \frac{5}{2} R \end{cases}$$

b) Gaz parfait diatomique: Molecule 

→ $\gamma = 1,66$

• 1^{er} Cas: 'Rigide': Molecule rigide: $d = l_e$

• 3 degrés de LQ de Translations

• 2 " " " de rotation

5

$$\Rightarrow \langle E_{\text{part}} \rangle = \frac{5}{2} k_B T \quad ; \quad C_{v,m} = \frac{5}{2} R \rightarrow C_{p,m} = \frac{7}{2} R.$$

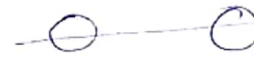
$$\rightarrow \gamma = \frac{7}{5} = 1,4$$

• 2^{ème} Cas molécule non rigide:

La molécule vibre:

$$E_{\text{vibration}} = E_{e,vib} + E_{p,vib}$$

$$= \frac{1}{2} \mu \dot{x}^2 + \underbrace{\frac{1}{2} k x^2}_{\text{force élast.}}$$

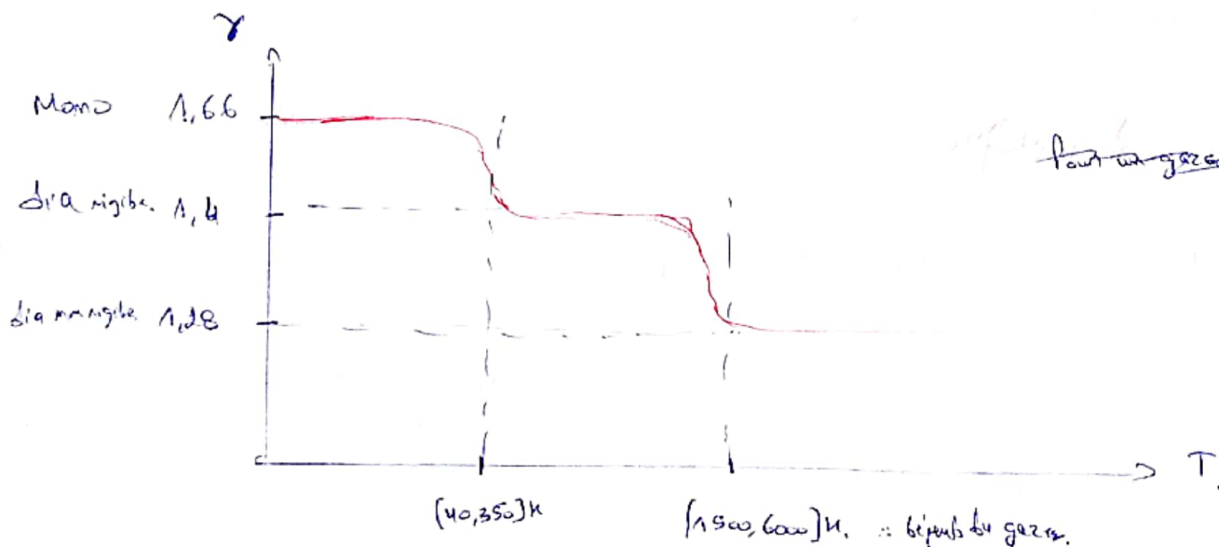
μ : masse réduite

 x : avec la molécule.

Donc

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle E_{\text{part}} \rangle = \frac{7}{2} k_B T \\ C_{v,m} = \frac{7}{2} R \rightarrow C_{p,m} = \frac{9}{2} R ; \gamma = \frac{9}{7} = 1,28. \end{array} \right.$$

Gaz diatomique.

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{p,m} - C_{v,m} = R, \\ \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} : \text{coefficient d'adiabaticité.} \end{array} \right.$$



Pour T petite : l'agitation thermique n'est pas suffisante pour échauffer la molécule.

si $T \uparrow$ → pour $\gamma = 1,4$: on ajoute la rotation.

si $T \uparrow \uparrow$ → pour $\gamma = 1,28$: on ajoute la vibration : γ variable.

4) $C_{v,m}$ d'un solide:

• hypothèse: "réseau cristallin." : cristallin $\rightarrow$ les atomes sont liés $\rightarrow$ interactions

$$E_{\text{particule}} = \frac{E_c}{3} + \frac{E_{\text{pot}}}{3} \Rightarrow \begin{cases} \langle E_{\text{pot}} \rangle = 3k_B T \\ C_{v,m} = 3R \end{cases}$$

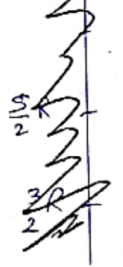
$C_{v,m} = 3R$: Loi de Dulong et Petit.

• Rq: à très basse T , la loi de Dulong et Petit n'est plus valable.

Car l'énergie est quantifiée.

— Modèle d'Einstein (application).

IV / u/a Théorie classique de $C_{v,m}$ du solide:



$$E_{\text{atome}} = E_c + E_{\text{pot}}$$

$$= \frac{1}{2} m^* (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{1}{2} k_1 x^2 + \frac{1}{2} k_2 y^2 + \frac{1}{2} k_3 z^2$$

$\Rightarrow$ on a GDLQ.

$$\langle E_{\text{atome}} \rangle = 3k_B T, \quad U_m = 3RT, \quad \boxed{C_{v,m} = 3R} : \text{Loi de Dulong et Petit.}$$

(découverte expérimentalement)

IV - 4 - b / Modèle d'Einstein (Approche quantique de $C_{v,m}$ d'un solide cristallin).

Modèle : l'atome est assimilé à un oscillateur harmonique quantique

L'atome se déplace dans 3 directions (3D)

~ on va le considérer comme 3 oscillateurs à 1D

On s'intéresse alors (pour le moment) à un oscillateur à 1D

Rappel : selon la mécanique quantique (voir TP), on a montré que l'énergie d'un oscillateur harmonique de fréquence ν est :

$$E_m = (m + \frac{1}{2}) h\nu$$

La probabilité pour que cet oscillateur soit à l'état quantique d'énergie E_m est selon la loi de Boltzmann :

$$p(E_m) = \frac{1}{Z} \cdot e^{-E_m/k_B T} \quad \text{ou } Z = \text{fonction de partition.}$$

$$\text{Notons } \beta = \frac{1}{k_B T} \rightarrow p(E_m) = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\beta E_m} \quad \text{ou } Z = \sum_{m \geq 0} e^{-\beta E_m}.$$

$$\langle E_{\text{oscillateur}} \rangle = \sum_{m \geq 0} E_m \cdot p(E_m) = \frac{1}{Z} \cdot \sum_{m \geq 0} E_m \cdot e^{-\beta E_m}.$$

$$\text{On remarque que } \sum_{m \geq 0} E_m \cdot e^{-\beta E_m} = - \frac{1}{\beta} \frac{dZ}{d\beta}$$

$$\text{Donc } \langle E_{\text{oscill}} \rangle = - \frac{1}{Z} \cdot \frac{dZ}{d\beta}$$

Cher chers Z:

$$Z = \sum_{m \geq 0} e^{-\beta E_m} = \sum_{m \geq 0} e^{-\beta(m+\frac{1}{2})h\nu} = e^{-\beta \frac{h\nu}{2}} \cdot \sum_{m \geq 0} e^{-\beta h\nu \cdot m}$$

$$\Rightarrow Z = \left(e^{-\beta \frac{h\nu}{2}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right) \cdot \frac{e^{\beta \frac{h\nu}{2}}}{e^{\beta \frac{h\nu}{2}}} = \frac{1}{2 \operatorname{sh}(\beta \frac{h\nu}{2})}$$

Donc. $\frac{dz}{d\beta} = \frac{1}{2} \cdot \frac{-\frac{h\nu}{2} \operatorname{ch}(\beta \frac{h\nu}{2})}{\operatorname{sh}^2(\beta \frac{h\nu}{2})}$

Donc $\langle E_{\text{oxilp}} \rangle = -\frac{1}{Z} \cdot \frac{dz}{d\beta} = +2 \operatorname{sh}(\beta \frac{h\nu}{2}) \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{h\nu}{2} \cdot \frac{\operatorname{ch}(\beta \frac{h\nu}{2})}{\operatorname{sh}^2(\beta \frac{h\nu}{2})}$

$$\Rightarrow \langle E_{\text{oxilp}} \rangle = \frac{h\nu}{2} \cdot \coth(\beta \frac{h\nu}{2})$$

Donc $\langle E_{\text{arome}} \rangle = 3 \cdot \langle E_{\text{oxilp}} \rangle = \frac{3}{2} h\nu \cdot \coth(\beta \frac{h\nu}{2})$

$$\Rightarrow U_m = N_a \cdot \langle E_{\text{arome}} \rangle = \frac{3}{2} \cdot N_a \cdot h\nu \cdot \coth(\beta \frac{h\nu}{2})$$

$$\times C_{v,m} = \frac{dU_m}{dT} = \frac{3}{2} \cdot N_a \cdot h\nu \cdot \frac{d\beta}{dT} \cdot \coth(\beta \frac{h\nu}{2})$$

Rappel: $\coth'(x) = \frac{-1}{\operatorname{sh}^2(x)}$ R.

Donc $C_{v,m} = \frac{3}{2} (N_a \cdot h\nu) \left(\frac{-1}{k_B T^2} \right) \cdot \frac{-1}{\operatorname{sh}^2(\beta \frac{h\nu}{2})} \cdot \frac{h\nu}{2} \cdot \frac{K_0}{K_a}$

$$\Rightarrow \cancel{C_{v,m} = \frac{3}{4} R} \Rightarrow C_{v,m} = \frac{3}{2} R \cdot \left[\frac{\beta h\nu/2}{\operatorname{sh}^2(\beta \frac{h\nu}{2})} \right]^2$$

• si la $T \rightarrow \infty$; $\beta \rightarrow 0 \Rightarrow C_{v,m} \rightarrow 3R$; on retrouve bien la loi de Dulong et Petit.

Rey: la capacité thermique adimensionnée : $C^* = \frac{C_{v,m}}{R}$