

Éléments de thermodynamique 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, molécules, électrons, ions...) qui le composent.

I- Monde microscopique, monde macroscopique

1- Ordres de grandeur moléculaires

Considérons un exemple simple, un verre d'eau par exemple. L'eau liquide apparaît à notre échelle comme une matière continue, alors qu'à une échelle bien plus petite, elle présente un aspect granulaire, c'est-à-dire qu'elle est constituée de molécules H_2O .

2- Mouvement moléculaire

Les molécules contenues dans un verre d'eau sont en mouvement permanent, même lorsque le liquide est immobile à l'échelle macroscopique. Ce mouvement, appelé agitation thermique, n'est pas détectable à notre échelle.

Lorsque de petites particules (taille de l'ordre du μm) sont en suspension dans l'eau, on peut observer au microscope le mouvement désordonné qu'elles ont suite aux collisions incessantes avec les molécules d'eau en mouvement d'agitation thermique. La trajectoire d'une de ces particules à l'allure de la figure ci-contre.



Cette courbe est une suite de segments rectilignes de longueur moyenne égale au libre parcours moyen ℓ qui est la distance parcourue par la molécule entre deux chocs avec d'autres molécules.

- Dans un liquide, ℓ est du même ordre de grandeur que la distance intermoléculaire a .
- Dans un gaz, dans les conditions normales de température et de pression $\ell > 100a$.

3- Echelles macroscopique, mésoscopique et microscopique

Dans la description d'un système matériel on considère trois types d'échelles.

- **L'échelle macroscopique** : c'est notre échelle. Une longueur macroscopique est de l'ordre du mètre (ou plus grande).
- **L'échelle microscopique** : c'est l'échelle des molécules. Une longueur microscopique est de l'ordre du libre parcours moyen ℓ des molécules.
- **L'échelle mésoscopique** : c'est une échelle intermédiaire de longueur à la fois très grande devant l'échelle microscopique et très petite devant l'échelle macroscopique.

Par exemple, un volume d'eau de $1 \mu m^3$ contient $\approx 10^{10}$ molécules : il s'agit d'un volume mésoscopique.

II- Objet de la thermodynamique statistique

Le but de la thermodynamique statistique est de prévoir les propriétés thermodynamiques d'un système thermodynamique à partir des propriétés des particules microscopiques qui le composent.

On appelle système thermodynamique tout système constitué par un très grand nombre de particules. La description d'un tel système dépend de l'échelle à laquelle on se place.

1- Macro-état et micro-état

- L'état du système à l'échelle macroscopique est appelé macro-état et est caractérisé par des paramètres d'état (tel que V, P, T).
- L'état du système à l'échelle microscopique est appelé micro-état.

2- Système à l'équilibre thermodynamique

Un système à l'équilibre thermodynamique est dans un macro-état invariable au cours du temps. Mais, à l'échelle microscopique, le micro-état du système change en permanence en raison des mouvements moléculaires.

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

3- Probabilité d'un micro-état

La probabilité p_i d'un micro-état i est à la fois :

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

$$\text{Avec } \sum_i p_i = 1$$

4- Valeurs moyennes et fluctuations

Soit A une grandeur physique attachée au système. On note A_i sa valeur dans le micro-état i .

La valeur moyenne de A est $\langle A \rangle = \sum_i p_i A_i$.

On caractérise les fluctuations de A autour de sa valeur moyenne par la variance, appelé aussi écart quadratique moyen : $\text{Var}(A) = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$,

Et par l'écart type : $\sigma(A) = \sqrt{\text{Var}(A)}$. l'écart type donne l'ordre de grandeur de l'écart entre la valeur instantané de A et sa moyenne $\langle A \rangle$.

III- Facteur de Boltzmann

Dans le cas d'un système thermodynamique à l'équilibre thermique avec un thermostat de température T , la loi de Boltzmann permet de calculer les probabilités p_i des micro-états. On va établir cette loi dans le cas d'un gaz parfait, puis on donnera la loi générale.

1- Modèle de l'atmosphère isotherme

On considère un cylindre vertical fermé, de section S , 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.

La quantité de matière de gaz que contient une tranche de hauteur

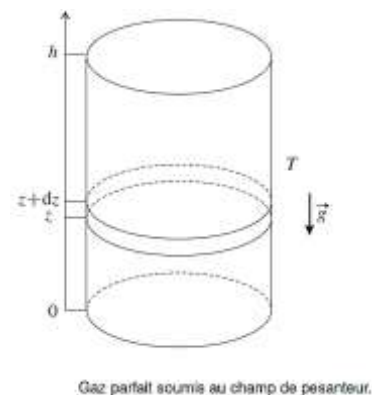
$$dz \text{ est } dn(z) = \frac{dm(z)}{M} = \frac{\rho(z)Sdz}{M}$$

Or $P(z) \cdot dV = dn(z)RT$ (équation d'état des gaz parfait)

$$\rightarrow P(z) \cdot Sdz = \frac{\rho(z)Sdz}{M} RT \Rightarrow \rho(z) = \frac{M}{RT} P(z)$$

D'autre part, la condition d'équilibre mécanique de la tranche de hauteur dz s'écrit :

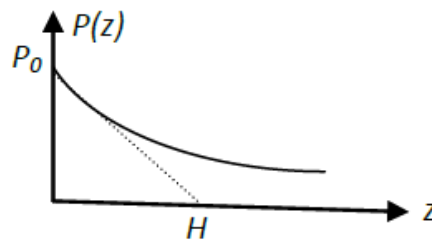
$$dm(z) \cdot \vec{g} + P(z)S\vec{u}_z - P(z+dz)S\vec{u}_z = \vec{0}$$



Projetons sur l'axe des z : $-\mu(z)Sdzg + \underbrace{P(z).S - P(z+dz).S}_{-\frac{dP(z)}{dz}dz} = 0$

$$\Rightarrow \frac{dP(z)}{dz} = -\rho(z)g = -\frac{Mg}{RT}P(z) \Rightarrow \frac{dP(z)}{dz} + \frac{1}{H}P(z) = 0 \text{ avec } H = \frac{RT}{Mg}$$

L'équation obtenue est de premier ordre et a pour solution : $P(z) = P(0).e^{-\frac{z}{H}}$, $P(0) = P_0$



Interprétation probabiliste

Il est impossible de préciser où se trouve chaque molécule à un instant donné. Mais on peut déterminer la probabilité $dp(z)$ pour une molécule de se trouver entre les altitudes z et $z + dz$.

En effet, le nombre moyen de molécules présentes dans la tranche de hauteur dz est

$$dN(z) = N_A \frac{dm(z)}{M} = N_A \frac{\rho(z)Sdz}{M} = N_A \frac{S}{M} \rho(0).e^{-\frac{z}{H}} dz$$

Le nombre N de molécules contenues dans le récipient de hauteur h est :

$$N = \int_0^h dN(z) = \frac{N_A}{M} S \cdot \rho(0) \int_0^h e^{-\frac{z}{H}} dz = \frac{N_A \rho(0) S}{M} H (1 - e^{-\frac{h}{H}})$$

La probabilité $dp(z)$ pour qu'une molécule se trouve entre z et $z + dz$ est donnée par :

$$dp(z) = \frac{dN(z)}{N} = \frac{1}{H(1 - e^{-\frac{h}{H}})} e^{-\frac{z}{H}} dz$$

$dp(z)$ est proportionnelle au facteur $e^{-\frac{z}{H}} = e^{-\frac{Mgz}{RT}} = e^{-\frac{E_p(z)}{k_B T}}$ avec

* $k_B = \frac{R}{N_A}$ est la constante de Boltzmann

* $E_p(z) = \frac{Mgz}{N_A}$ est l'énergie potentielle de pesanteur d'une molécule à l'altitude z

* $k_B T$ est l'énergie d'agitation thermique à la température T par molécule

$$dp(z) = \text{constante} \times e^{-\frac{E_p(z)}{k_B T}} dz$$

* $e^{-\frac{E_p(z)}{k_B T}}$ est le facteur de Boltzmann.

Ce terme compare donc pour chaque molécule son énergie potentielle de pesanteur à son agitation thermique. L'évolution de la pression ou de $\rho(z)$ peut donc être interprétée comme une compétition entre la tendance de chaque molécule de tomber sous l'effet du poids et leurs agitations thermiques.

- Si la température est faible ($E_p(z) \gg k_B T$), la gravité emporte et il y a donc peu de molécules à hautes altitudes.
- Si la température est élevée ($E_p(z) \ll k_B T$), les molécules ont une grande agitation thermique, elles arrivent à compenser l'énergie potentielle et il y a beaucoup de particules à hautes altitudes.

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

On considère un système thermodynamique en équilibre avec un thermostat de température T et on suppose qu'il est constitué de particules indépendantes c'est-à-dire n'interagissant pas les unes avec les autres, (cette hypothèse est faite dans le paragraphe précédent puisque le gaz est parfait).

Une particule microscopique doit à priori être étudiée dans le cadre de la mécanique quantique. Son énergie est alors quantifiée et prend des valeurs discrètes : $E_1, E_2, E_3, \dots$. Que l'on numérote par valeurs croissantes $E_1 < E_2 < E_3 \dots$.

Loi de Boltzmann : Dans un système à l'équilibre thermique avec un thermostat de température T , la probabilité pour une particule microscopique indépendante d'être dans un état quantique d'énergie E_i est proportionnelle au facteur de Boltzmann $e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$.

Deux cas peuvent se présenter :

- Si le niveau d'énergie est non dégénéré (à chaque état on fait correspondre une énergie E_i) cette probabilité est proportionnelle à $e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$.
- Si le niveau d'énergie est dégénéré (plusieurs états ont la même énergie) cette probabilité est proportionnelle à $g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$ où g_i est le nombre d'état quantique ayant la même énergie E_i .

IV- Système à spectre discret d'énergie

1- Probabilité d'occupation d'un état d'énergie non dégénéré par une particule indépendante

D'après la loi de Boltzmann, la probabilité pour une particule d'occuper l'état quantique d'énergie E_i est

$p(E_i) = A \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$. A est une constante de normalisation. La condition de normalisation impose

$\sum_i p(E_i) = 1 \Rightarrow \sum_i A \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T}} = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} = \frac{1}{Z}$ où Z est appelé fonction de partition.

$$\boxed{Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} = \sum_i e^{-\beta E_i}} \text{ et } \boxed{p(E_i) = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} \text{ avec } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

a- Population d'un état quantique

Si N désigne le nombre total de particules dans le système, le nombre moyen de particules occupant l'état quantique d'énergie E_i : $\langle N_i \rangle = N \cdot p(E_i)$

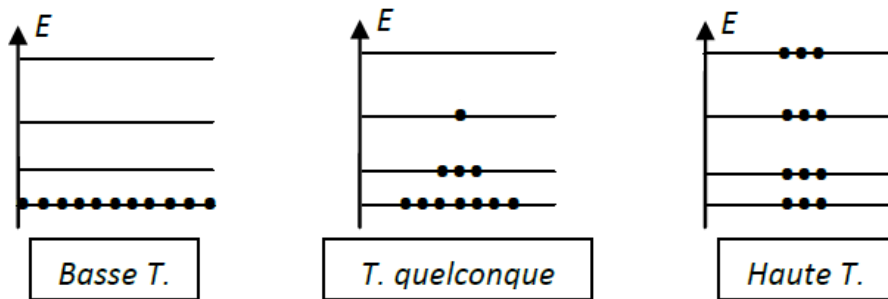
Ce nombre moyen $\langle N_i \rangle$ est appelé population de l'état quantique d'énergie E_i .

b- Rapport des probabilités

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

Ce rapport dépend de la comparaison entre $k_B T$ et l'écart entre les deux énergies $\Delta E = |E_j - E_i|$

- Si $k_B T \ll \Delta E \rightarrow$ la population de l'état de plus haute énergie est négligeable devant la population du niveau le plus bas.
- Si $k_B T \sim \Delta E \rightarrow$ les populations des deux états sont de même ordre de grandeur, la population de l'état de plus basse énergie étant toujours la plus grande.
- Si $k_B T \gg \Delta E \rightarrow$ les populations des deux niveaux d'énergie sont identiques.



2- Energie moyenne

a- Energie moyenne d'une particule

Au cours du temps, l'énergie d'une particule donnée varie aléatoirement en passant par les différentes valeurs possibles E_i .

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

On peut également l'exprimer de la manière suivante :

On a $\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$; si on multiplie cette équation par $\frac{1}{Z}$, on obtient :

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = \langle E_{\text{particule}} \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle E_{\text{particule}} \rangle = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}}$$

Les fluctuations de $E_{\text{particule}}$ par rapport à $\langle E_{\text{particule}} \rangle$ sont caractérisées par la variance :

$$\text{Var}(E_{\text{particule}}) = \langle E_{\text{particule}}^2 \rangle - \langle E_{\text{particule}} \rangle^2 \text{ et l'écart type } \sigma(E_{\text{particule}}) = \sqrt{\langle E_{\text{particule}}^2 \rangle - \langle E_{\text{particule}} \rangle^2}$$

b- Energie moyenne du système, énergie interne

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

$$E_{\text{sys}} = \sum_{n=1}^N E_{\text{particule } n}$$

Cette énergie varie au cours du temps puisque $E_{\text{particule}}$ varie.

$$\langle E_{sys} \rangle = \sum_1^N \langle E_{particule\ n^{\circ}n} \rangle = N \times \langle E_{particule} \rangle$$

Les particules constituant le système sont supposées indépendantes donc leurs énergies sont des variables aléatoires indépendantes.

On montre que, $Var(E_{sys}) = \sum_1^N Var(E_{particule\ n^{\circ}n}) = N \times Var(E_{particule})$

$$\Rightarrow \sigma(E_{sys}) = \sqrt{N} \times \sigma(E_{particule})$$

$$\Rightarrow \frac{\sigma(E_{sys})}{\langle E_{sys} \rangle} = \frac{\sqrt{N} \times \sigma(E_{particule})}{N \times \langle E_{particule} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sigma(E_{particule})}{\langle E_{particule} \rangle}$$

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

Pour un système thermodynamique, cette limite nulle est atteinte en pratique, car N est de l'ordre du nombre d'Avogadro. Dans ce cas, la valeur de l'énergie du système E_{sys} ne varie quasiment pas autour de sa valeur moyenne.

$\Rightarrow E_{sys} \approx \langle E_{sys} \rangle$, cette égalité est réalisée à chaque instant avec une excellente précision.

Conclusion : Dans la limite thermodynamique, l'énergie interne du système ($U = \langle E_{sys} \rangle$), ainsi que les autres fonctions d'état sont bien définies.

3- Système à deux niveaux d'énergie non dégénérées $\mp \varepsilon$

On peut assimiler un système à plusieurs niveaux d'énergie à un système à 2 niveaux d'énergie dans les 2 situations suivantes :

- Les deux premiers niveaux sont beaucoup plus proches que les autres et la température est telle que seuls ces deux niveaux sont peuplés.
- Les niveaux excités sont tous très peu peuplés dans le domaine de température considéré et on néglige tous les niveaux excités sauf le premier.

Donc on suppose que les particules ont uniquement deux états quantiques :

- L'état fondamental d'énergie $E_1 = -\varepsilon$
 - L'état excité d'énergie $E_2 = +\varepsilon$
- $\Rightarrow \Delta E = 2\varepsilon$

a- Probabilités et populations moyennes des deux états

$$p(E_1) = p(-\varepsilon) = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\frac{-\varepsilon}{k_B T}} = \frac{1}{Z} \cdot e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}$$

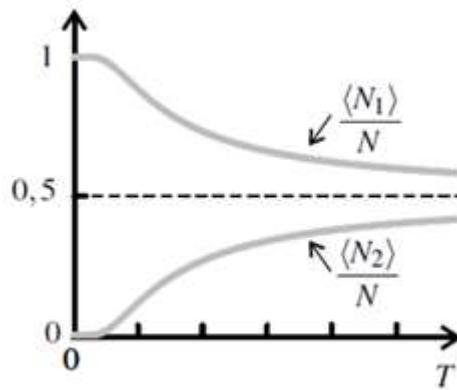
$$p(E_2) = p(+\varepsilon) = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$$

$$\text{Or } Z = e^{-\frac{-\varepsilon}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \Rightarrow Z = 2 \cosh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Cherchons maintenant les populations des états quantiques. On a $\langle N_i \rangle = N \cdot p(E_i)$

$$\langle N_1 \rangle = N \cdot p(E_1) = \frac{N \times e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{2 \cosh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}$$

$$\langle N_2 \rangle = N \cdot p(E_2) = \frac{N \times e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{2 \cosh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}$$



La figure ci-dessus montre la variation de $\frac{\langle N_1 \rangle}{N}$ et $\frac{\langle N_2 \rangle}{N}$ en fonction de la température.

Commentaire

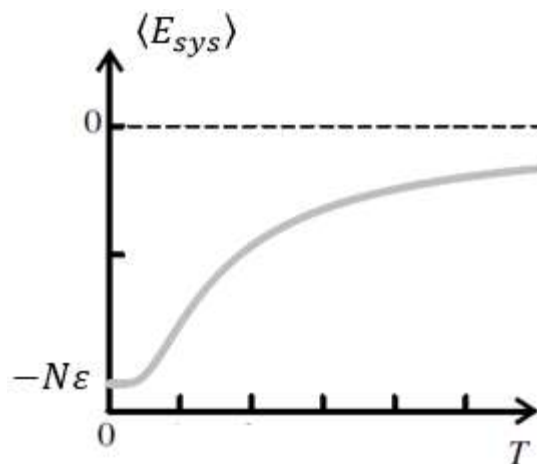
- ✓ Pour les basses températures ($k_B T \ll \varepsilon$), le niveau excité n'est quasiment pas peuplé et $\langle N_1 \rangle \cong N$.
- ✓ Pour les hautes températures ($k_B T \gg \varepsilon$), les deux niveaux sont à peu près également peuplés avec $\langle N_1 \rangle > \langle N_2 \rangle \Rightarrow$ **à hautes températures, les particules ne sont pas toutes dans l'état excité.**

b- Energie moyenne

L'énergie moyenne par particule $\langle E_{particule} \rangle = \sum_i E_i \times p(E_i) = E_1 \times p(E_1) + E_2 \times p(E_2)$

$$\langle E_{particule} \rangle = -\frac{\varepsilon}{Z} e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} + \frac{\varepsilon}{Z} e^{\frac{-\varepsilon}{k_B T}} = \frac{\varepsilon}{Z} \left(-e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} + e^{\frac{-\varepsilon}{k_B T}} \right) = -\varepsilon \tanh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

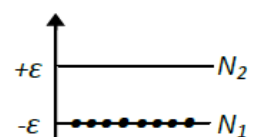
$$\Rightarrow \langle E_{sys} \rangle = -N\varepsilon \tanh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$



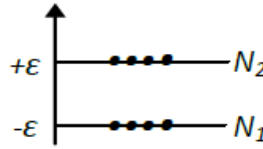
La figure ci-dessus montre la variation $\langle E_{sys} \rangle$ en fonction de la température.

Commentaire

- ✓ $\langle E_{sys} \rangle <_{tjs} 0$ car le niveau de plus basse énergie ($-\varepsilon$) est, à toute température, plus peuplé que le niveau excité.
- ✓ $\langle E_{sys} \rangle = f(T)$ est une fonction croissante, car plus $T \nearrow$, plus la population du niveau d'énergie $(+\varepsilon) \nearrow$.
- ✓ Quand $T \rightarrow 0$, $\langle E_{sys} \rangle \rightarrow -N\varepsilon$: toutes les particules (N) sont dans le niveau fondamental d'énergie $(-\varepsilon)$.



- ✓ Quand $T \rightarrow \infty$, $\langle E_{sys} \rangle \rightarrow 0 = \frac{N}{2}(+\varepsilon) + \frac{N}{2}(-\varepsilon)$: les deux états sont également peuplés.



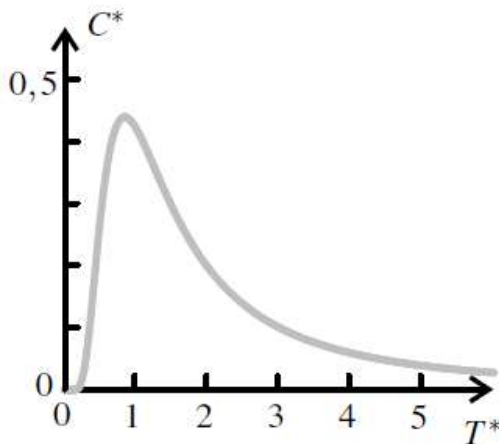
c- Capacité thermique à volume constant

Par définition la capacité thermique du système est :

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{d\langle E_{sys} \rangle}{dT}$$

On sait que $\frac{d \tanh(x)}{dx} = 1 - \tanh^2(x)$

$$C = \frac{d(-N\varepsilon \tanh(\frac{\varepsilon}{k_B T}))}{dT} = \frac{N\varepsilon^2}{k_B T^2} \left(1 - \tanh^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right) = \frac{k_B N \varepsilon^2}{(k_B T)^2} \left(1 - \tanh^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right)$$



On pose $T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}$ et $C^* = \frac{C}{N k_B}$

$$\Rightarrow C^* = \frac{1}{T^{*2}} \left(1 - \tanh^2\left(\frac{1}{T^*}\right)\right)$$

La figure ci-contre montre la capacité thermique adimensionnée C^* en fonction de la température adimensionnée T^*

Commentaire

- ✓ Pour $T^* \ll 1$, $C^* \rightarrow 0$: l'agitation thermique n'est pas suffisante pour porter les particules dans l'état excité (pas de variation de U).
- ✓ La capacité thermique passe par un maximum pour $T^* \approx 1$, soit pour $T \approx \frac{\varepsilon}{k_B}$. c'est autour de cette température que les populations des 2 niveaux varient le plus vite avec T .
- ✓ Pour $T^* \gg 1$ donc $T \gg \frac{\varepsilon}{k_B}$, $C^* \rightarrow 0$: à hautes températures, les populations des deux niveaux ne dépendent pas de T (pas de variation de U).

d- Lien entre les fluctuations d'énergie et la capacité thermique à volume constant

On a $Var(E_{particule}) = \langle E_{particule}^2 \rangle - \langle E_{particule} \rangle^2$

Or $\langle E_{particule} \rangle = -\varepsilon \tanh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \rightarrow \langle E_{particule} \rangle^2 = \varepsilon^2 \tanh^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$

Et $\langle E_{particule}^2 \rangle = E_1^2 \times p(E_1) + E_2^2 \times p(E_2) = \varepsilon^2(p(E_1) + p(E_2)) = \varepsilon^2$

$\rightarrow Var(E_{particule}) = \varepsilon^2 \left(1 - \tanh^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right)$

$$\rightarrow \text{Var}(E_{\text{sys}}) = N\varepsilon^2 \left(1 - \tanh^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right) = k_B T^2 C$$

$$\Rightarrow \text{Var}(E_{\text{sys}}) = k_B T^2 C \text{ et } \sigma(E_{\text{sys}}) = T\sqrt{k_B C}$$

$\Rightarrow$ pour $T \rightarrow 0$, ces deux quantités $\rightarrow 0$: toutes les particules sont de manière quasi-certaine dans l'état fondamental.

V- Capacités thermiques classiques des gaz et des solides

1- Théorème d'équipartition d'énergie

a- Approximation classique de la loi de Boltzmann

Lorsque les niveaux d'énergie des particules sont très serrés, c'est-à-dire que leurs écarts sont $\ll k_B T$, on peut négliger la quantification de l'énergie et supposer qu'elle varie de manière continue. Il s'agit de l'approximation classique.

b- Théorème d'équipartition d'énergie

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

c- Degré de liberté quadratique

On appelle degré de liberté ξ d'une particule :

- Une coordonnée permettant de positionner cette particule dans l'espace.
- La dérivée temporelle de cette coordonnée.

Un degré de liberté ξ est dit quadratique si l'énergie de la particule est une fonction quadratique de ξ .

Exemple : $E = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + mgz$, $\dot{x}$ est un degré de liberté quadratique alors que z ne l'est pas.

2- Capacité thermique molaire classique des gaz parfaits monoatomiques et diatomiques

a- Capacité thermique molaire d'un gaz parfait monoatomique

Une molécule de gaz monoatomique est assimilable à un point matériel de masse m (exp l'Hélium, l'Argon le Néon...).

Son énergie cinétique est $E_c = \frac{1}{2} m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$ et son énergie potentielle est nulle (car il s'agit d'un gaz parfait $\rightarrow$ pas d'interactions)

Cette molécule admet alors 3 d° de liberté quadratique.

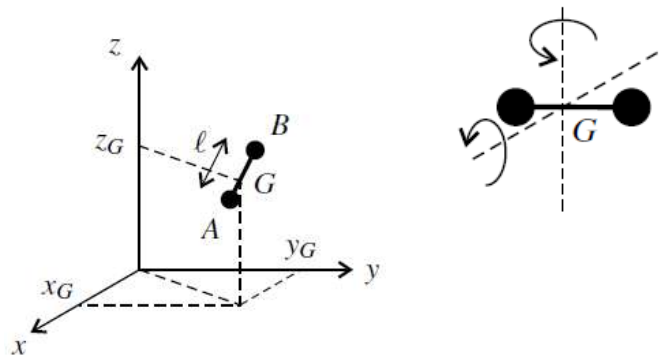
D'après le THM d'équipartition d'énergie : $\langle E_{\text{atome}} \rangle = 3 \times \frac{1}{2} k_B T$

Et pour un système de N atomes $\langle E_{\text{sys}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$ (car $N k_B = N \frac{N_A k_B}{N_A} = \frac{N}{N_A} R = n R$)

L'énergie interne molaire $U_m = \frac{3}{2} R T \rightarrow C_{vm} = \frac{3}{2} R$

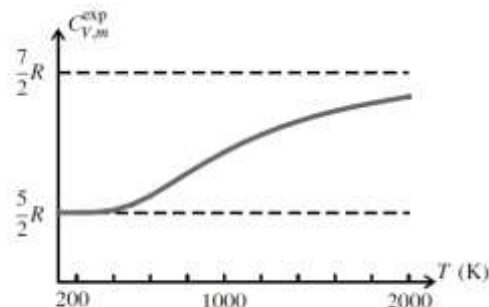
b- Capacité thermique molaire d'un gaz parfait diatomique

La modélisation la plus simple d'une molécule diatomique consiste à l'assimiler à 2 pts matériels A et B de masses respectives m_A et m_B , rigidement liés tel que $AB = l$.



Une telle molécule admet 5 d° de liberté quadratiques (3 d° de liberté de translation et 2 d° de liberté de rotation) $\rightarrow C_{vm} = \frac{5}{2}R$

Ce modèle est valable pour la plupart des gaz diatomiques pour des températures usuelles (pas "trop élevées" et pas "trop faibles").

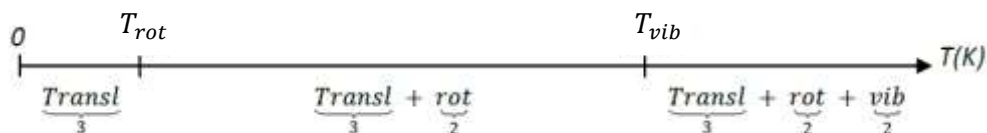


Capacité thermique molaire à volume constant du diazote N_2 en fonction de la température (d'après les données du NIST).

En effet, il faut envisager dans la description du gaz diatomique, en plus des mouvements de translations et de rotation, des mouvements de vibration. La distance l entre les 2 atomes varie, A et B vibrent comme s'ils étaient reliés par un ressort. 2 degrés seront excités et vont contribuer donc à l'énergie de la molécule diatomique et par suite $C_{vm} = \frac{7}{2}R$.

Pour $T < T_{vib}$, on dit que les degrés de libertés associés à la vibration sont gelés.

D'autre part, pour des températures $T < T_{rot}$, les degrés de liberté associés à la rotation sont gelés.



3- Capacité thermique molaire d'un solide

On se limitera à des solides monoatomiques.

a- Théorie classique de la capacité thermique des solides

Les atomes d'un solide occupent des positions précises dans un réseau cristallin. Sous l'effet de l'agitation thermique, ils vibrent autour de ces positions.

Son énergie cinétique est égale $\frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$ et son énergie potentielle n'est pas nulle, car les atomes interagissent entre eux. $E_{p,atome} = ax^2 + by^2 + cz^2 \Rightarrow$ L'atome a 6 d° de liberté $x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$.

$\rightarrow$ la capacité thermique molaire à volume constant d'un solide monoatomique est

$$C_{Vm} = 6 \times \frac{1}{2} R = 3R: \text{loi de Dulong et Petit}$$

La théorie classique prédit une valeur de C_{Vm} proche de la valeur expérimentale pour des températures ambiante, mais elle ne rend pas compte de la variation de la température. En effet, on constate expérimentalement que C_{Vm} de tous les cristaux $\searrow$ si $T \searrow$ et elle $\rightarrow 0$ quand $T \rightarrow 0$.

Pour interpréter cette observation il faut tenir compte de la quantification de l'énergie de l'atome.

b- Modèle d'Einstein

Le modèle d'Einstein consiste à assimiler les atomes (ions) du cristal à des oscillateurs harmoniques quantiques indépendants. Comme chaque atome se déplace dans 3 directions, il lui correspond trois oscillateurs harmoniques à 1 dimension de même fréquence ν .

Un échantillon de solide de N atomes est équivalent à $3N$ oscillateurs harmoniques identiques et indépendants.

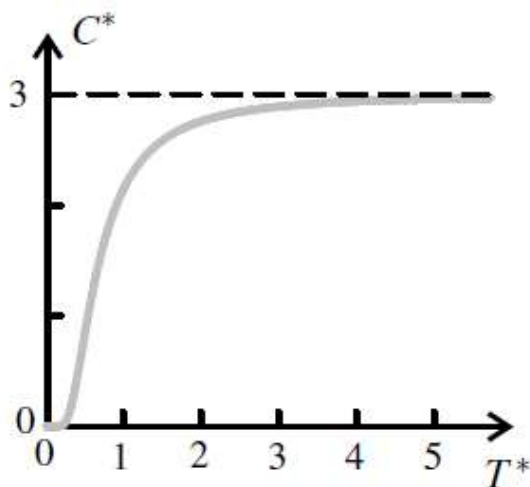
$$\text{On montre que } \langle E_{\text{oscillateur}} \rangle = \frac{h\nu}{2} \frac{\cosh(\beta \frac{h\nu}{2})}{\sinh(\beta \frac{h\nu}{2})} \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\text{L'énergie interne } U = 3N \langle E_{\text{oscillateur}} \rangle$$

$$\text{L'énergie interne molaire } U_m = 3N_A \langle E_{\text{oscillateur}} \rangle$$

La capacité thermique molaire à volume constant est

$$C_{Vm} = 3R \left(\frac{\frac{\theta_E}{2T}}{\sinh(\frac{\theta_E}{2T})} \right)^2 \quad \text{avec } \theta_E \text{ est la température d'Einstein définie par } k_B \theta_E = h\nu$$



$$\text{On pose } C^* = \frac{C_{Vm}}{R} \text{ et } T^* = \frac{2T}{\theta_E}$$

La figure ci-contre montre la variation de C^*

En fonction de T^*

$$C^* = 3 \left(\frac{\frac{1}{T^*}}{\sinh\left(\frac{1}{T^*}\right)} \right)^2$$

Capacité thermique du solide d'Einstein.

Commentaire

- ✓ C^* est une fonction croissante de la T
- ✓ Quand $T \rightarrow 0$, $C^* \rightarrow 0$
- ✓ Quand $T \rightarrow \infty$, $C_{Vm} \rightarrow 3R$: on retrouve la loi de Dulong et Petit