Éléments de la thermodynamique statistique

I Présentation.

Thermodynamique | macroscopique → première moitié XIX^e siècle
| mésoscopique
↳ paramètres d'état lorsque $P(M), T(M)$

Seconde moitié XIX^e siècle : Boltzmann (1873) → fondements de la thermo statistique
↳ interprétation à l'échelle mésoscopique
0,5...

→ Interprétation statistique des grandeurs

Constante de Boltzmann : $k_B = 1,380649\ 10^{-23}\ J\,K^{-1}$
définition du Kelvin

Avogadro $N_A \sim 6,02.10^{23}$

$N_A = 6,02214076\ 10^{23}\ mol^{-1}$

$R = k_B N_A$

II Facteur (ou poids) de Boltzmann

1) Modèle de l'atmosphère isotherme:

A) Statique des fluides, condition d'équilibre:

Fluide au repos dans $\mathcal{R}$: forces | * pression
| * forces proportionnelles au volume
| * forces d'inertie $\overrightarrow{dF} = dm\vec{g} = dm\vec{a}_e(M)$



$dm = \mu \, d\tau$

$dq = \rho \, d\tau$

$\sum q_i \vec{v_i} = \vec{j} \, d\tau$

$d\vec{F} \; dq \vec{E} + \vec{j} \wedge \vec{B} \, d\tau$

$\sum q_i \vec{v_i}$

$\rightsquigarrow \overrightarrow{\text{grad}} P = \vec{f}_v \leftarrow$ toutes les forces

(b) Hypothèse du modèle de l'atmosphère

(H) atmosphère = gaz parfait

▷ mélange homogène $\longrightarrow$ M (uniforme)

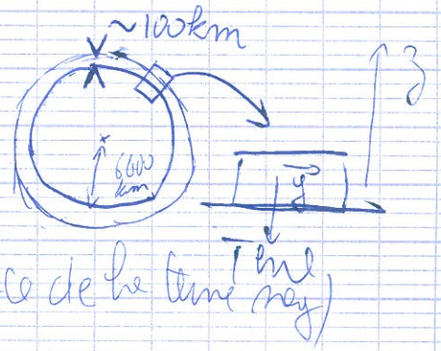
la masse molaire

↓

pour l'air (constitué) $M = \frac{4}{5} M_{N_2} + \frac{1}{5} M_{O_2}$

▷ Température uniforme

▷ Seules forces de volume : pesanteur $\vec{g}$



$\vec{g}$ uniforme $= -g \vec{u}_z$

(constante de la surface de la Terre)

(c) Loi du nivellement barométrique $P(z)$

On va résoudre l'équation $\overrightarrow{\text{grad}} P = \mu \vec{g} = -\mu g \vec{u}_z$

$\left(\frac{\partial P}{\partial x}, \frac{\partial P}{\partial y}, \frac{\partial P}{\partial z} \right)$

$\rightarrow \frac{\partial P}{\partial x} = 0, \; \frac{\partial P}{\partial y} = 0, \; \frac{\partial P}{\partial z} = -\mu g = \frac{dP}{dz}$

↓ dépend de P, on cherche cette relation

$PV = nRT \rightarrow PV = \frac{m}{M} RT$

$PM = \frac{m}{V} RT = \mu RT$

$\frac{dP}{dz} = -\frac{MP}{RT} g$, $\frac{dP}{P} = -\frac{M}{RT} g\, dz$

donc $\ln P = \int \frac{M g}{RT} dz = -\frac{Mgz}{RT} + cte$

finalement $\boxed{P = P_0 \exp\left(-\frac{M g z}{RT}\right)}$

↳ Loi du nivellement barométrique (atmosphère isotherme)

on réécrit $P = P_0 \exp\left(\frac{-z}{H}\right)$

H hauteur caractéristique de décroissance de P

$\boxed{H = \frac{RT_0}{Mg}}$ → $H \sim 8\,km$

T en K M en $g\,mol^{-1}$

2) Diffusion à l'échelle microscopique

1) Entité particulaire dans l'atmosphère

n = nombre de particules par unité de volume

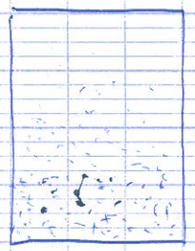
$PM = \rho RT$

2) gaz parfait de particules identiques de masse m $\rho = n \times m$

$PV = n\, m\, RT$ $n \propto P$

donc $n = n_0 \exp\frac{-Mgz}{RT_0}$

b) Discussion



Sous l'action du poids
→ Toutes les particules en $z=0$
→ interprétation de $z \neq 0$
→ mouvement incessant

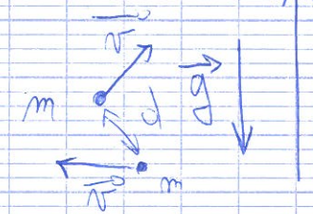
→ série de rebondissement
→ Compromis entre $\vec{v} \neq 0$
$\vec{g} \neq 0$

3) Le facteur (ou poids) de Boltzmann

a) Définition :

Facteur de Boltzmann pour une particule indépendante en équilibre avec une source de température T.

indépendante : l'énergie ne dépend que des paramètres mécaniques de la particule



$$E_m = \frac{1}{2} m v^2 + mgz$$

énergie indépendante de d

b) Utilisation du facteur :

postulat : la probabilité que la particule ait l'énergie E est de la forme $p = cte \times p_0 \times \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)$

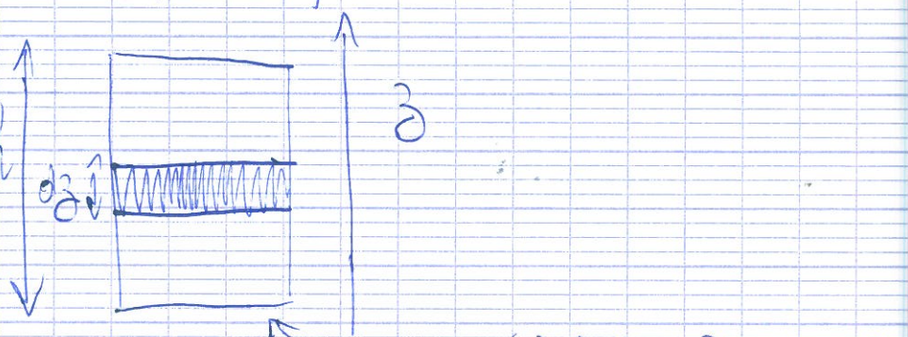
p_0 : proba que la particule soit dans l'état étudié si l'énergie était nulle. probabilité a priori de l'état de la particule

c) Application à l'atmosphère isotherme
gaz parfait (particules indépendantes)

$E_p = +mgz$

↳ $\vec{F} = -\vec{\nabla} E_p$

$dn_0 = \frac{dz}{h}$



avec $\vec{F} = mg\vec{z}$

$$dn = Cte \times \frac{dz}{h} \exp\left(\frac{-mgz}{k_B T}\right)$$

? → $\Rightarrow n = n_0 \exp\left(\frac{-mgz}{k_B T}\right)$ → n ∝ dp

$$= n_0 \exp\left(\frac{-mN_A gz}{N_A k_B T}\right) = n_0 \exp\left(\frac{-Mgz}{RT}\right)$$

la formule retrouvée par des considération macroscopiques a été retrouvée par le microscopique.

d) Savoir faire : ordre de grandeur

$k_B T \sim 1{,}4 \cdot 10^{-23} \times 300 = 4{,}2 \cdot 10^{-21}$ J | $1\,eV = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ J

$$= \frac{4{,}2\,10^{-21}}{1{,}6 \cdot 10^{-19}} = 2{,}5 \cdot 10^{-2}\,eV$$

2 Etats E_1, E_2

$n_1 \propto \exp\frac{-E_1}{k_B T}$ | $n_2 \propto \exp\frac{-E_2}{k_B T}$

$E_2 - E_1 >$ quelques $k_B T \Rightarrow p_2$ négligeable devant p_1

k_B : quelques 10^{-4} à quelques 10^{-1} eV

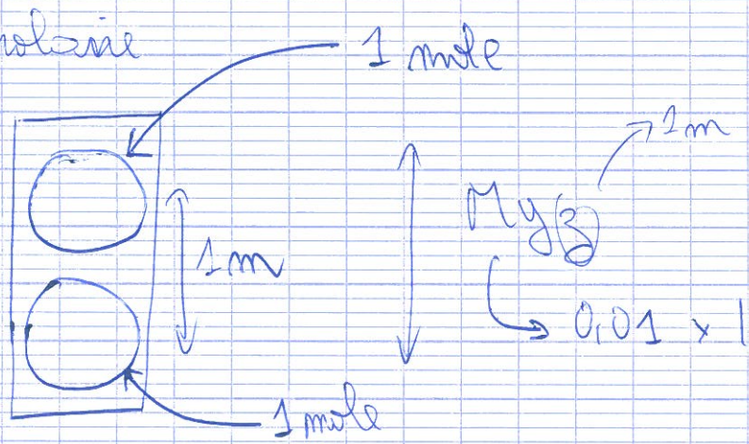
$$\text{car } \frac{p_2}{p_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right)$$

▷ Physique atomique



$\frac{p_2}{p_1}$ extrêmement faible.

▷ Échelle molaire



$My(3) \rightarrow 0,01 \times 10 \times 1 = 0,1\ J \ll RT$

WR

Ⓗ Système à l'équilibre thermique avec une source à T

III Etude de systèmes à niveaux d'énergie discrets

1) Probabilité d'un état discret d'énergie E_n non dégénéré

→ états stationnaires d'un système quantique

$E\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + V\Psi$ → on la résout pour trouver les états stationnaires

g_n : dégénérescence = nombre d'états quantiques linéairement indépendants d'énergie E_n

(1) On suppose que dans la suite on suppose que $\mathcal{E}$ est non dégénéré

$$p_{\text{énergie } E_n} = A \underbrace{g_n}_{\nearrow 1} e^{-E_n/k_B T}$$

(2) Normalisation de la probabilité :

$$\sum_{\text{états}} p_n = 1 = A \sum_{\text{états}} e^{-E_n/k_B T}$$

$$\text{donc} \quad A = \frac{1}{\sum_{\text{états}} e^{-E_n/k_B T}}$$

(3) Notations usuelles :

$\beta = 1/k_B T$: $\quad \mathcal{Z} = \sum_{\text{états}} \exp\left(-E_n/k_B T\right)$

$$\mathcal{Z} = \sum_{\text{états}} \exp\left(-\beta E_n\right)$$

$\mathcal{Z}$: fonction de partition

(4) Energie moyenne d'une particule indépendante

E variable aléatoire pouvant prendre les valeurs E_n avec p_n en proba

définition : énergie moyenne $\langle E \rangle$ = espérance de la variable aléatoire

$$\langle E \rangle = \sum p_n E_n = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum E_n \exp\left(-\beta E_n\right)$$

$$\mathcal{Z} = \sum e^{-\beta E_n}$$

$$-\frac{d\mathcal{Z}}{d\beta} = \sum E_n e^{-\beta E_n}$$

$\ln$

donc $\langle E \rangle = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{d\mathcal{Z}}{d\beta} = \boxed{\frac{-d \log \mathcal{Z}}{d\beta} = \langle E \rangle}$

5) Variance (ou écart type) → fluctuations de l'énergie

$V(E) = (\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$

$\langle E^2 \rangle = \sum p_n E_n^2 = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum E_n^2 e^{-\beta E_n}$

$= \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{d^2}{d\beta^2} (\mathcal{Z})$

$(\Delta E)^2 = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{d^2 \mathcal{Z}}{d\beta^2} - \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \left(\frac{d\mathcal{Z}}{d\beta} \right)^2$

calcul annexe $\frac{d^2}{d\beta^2} \ln(\mathcal{Z}) = \frac{d}{d\beta} \left(\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{d\mathcal{Z}}{d\beta} \right)$

$= \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{d^2 \mathcal{Z}}{d\beta^2} - \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \left(\frac{d\mathcal{Z}}{d\beta} \right)^2$

donc $\boxed{V(E) = (\Delta E)^2 = \frac{d^2}{d\beta^2} \ln(\mathcal{Z})}$

6) Capacité thermique associée à une particule indépendante

a) Définition :

$C_1 = \frac{d}{dT} (\langle E \rangle)$

b) Lien entre C_1 capacité thermique et les fluctuations de l'énergie

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\mathcal{Z}) \quad / \quad C_1 = \frac{\partial}{\partial \beta}\left(-\frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial \beta}\right) \times \frac{d\beta}{dT}$$

$$= -\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \times \frac{-1}{k_B T^2}$$

$$= \frac{(\Delta E)^2}{k_B T}$$

$$(\Delta E)^2 = C_1 k_B T^2$$

donc $\boxed{\Delta E = T\sqrt{C_1 k_B}}$

c'est une forme particulière du théorème de fluctuation réponse

7) Système de N particules indépendantes

a) Notion de particule indépendante et conséquence

* Energie : particules | ① | x_1, y_1, z_1 / v_{x1}, v_{y1}, v_{z1} | ② | x_2, y_2, z_2 / v_{x2}, v_{y2}, v_{z2}

$E = E_1(x_1, y_1, v_{x1}) + E_2(x_2, y_2, \ldots)$

ne dépendant que des variables ① ou ②

~~pas si $F(x_1 - x_2)$~~

* Variables associées aux particules ou des "probabilités à priori" indépendantes

p(particule 1 soit dans l'état A et particule 2 soit dans B)

$= p_{1 \text{ dans } A} \times p_{2 \text{ dans } B}$

$$\mu_{\substack{1 \text{ dans } A \\ 2 \text{ dans } B}} = \mu^{\circ}_{\substack{1A \\ 1B}} e^{-G/k_BT} = \alpha \left(\mu^{\circ}_{1A} \mu^{\circ}_{2B} e^{-E_{2A}/k_BT} e^{-E_{2B}/k_BT} \right)$$

$\alpha \mu_{2 \text{ dans } A}$ $\qquad$ $\alpha \mu_{2 \text{ dans } A}$

On s'intéresse à deux particules : variable aléatoire $E = E_1 + E_2$

variable aléatoire $\quad$ V.A

indépendantes

$$\langle E \rangle = \langle E_1 \rangle + \langle E_2 \rangle \quad | \quad V(E) = V(E_1) + V(E_2)$$

b) Energie d'un ensemble de N particules indépendantes indentiques

$$E = \sum_{i=1}^{N} E_i \quad , \quad \langle E \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle E_i \rangle = N \langle E_1 \rangle$$

$\langle E_i \rangle$ les mêmes car toutes les particules sont identiques

définition : On appelle energie interne U

L'espérance de l'énergie $U = N \langle E_1 \rangle$

c) Variance associée à l'énergie (fluctuation de l'énergie)

$$(\Delta U)^2 = \sum_{i=1}^{N} V(E_i) = N (\Delta E_1)^2$$

$$\Delta U = \sqrt{N} \, \Delta E_1 \rightarrow \frac{\Delta U}{U} = \sqrt{N^{-1}} \frac{\Delta E_1}{E_1}$$

④ Discussion :

macroscopique : $N \sim 10^{26} \longrightarrow \frac{\Delta U}{U} \sim 10^{-13} \frac{\Delta E_1}{\langle E_1 \rangle}$ → invisible

$N \sim 10^{10} \longrightarrow \frac{\Delta U}{U} \sim 10^{-5} \frac{\Delta E_1}{\langle E_1 \rangle}$ → fluctuation négligeable

On peut donc considérer que U est une valeur probable certaine → c'est une fonction d'état : grandeur qui se calcule à l'aide des autres et les grandeurs macroscopiques

↳ U est fixé par la température

$U \propto N$: U est extensive

La thermodynamique classique est la limite $N \to \infty$ de la théorie générale

⑤ Théorème fluctuation réponse associée à l'énergie interne

$$(\Delta U)^2 = N (\Delta E_1)^2 = N C_1 k_B T^2$$

$$\text{déf. } C = \underbrace{\frac{dU}{dT}}_{N \text{ particules}} = N \frac{d}{dT} \langle E_1 \rangle = N C_1$$

$$\text{donc } (\Delta U)^2 = C k_B T^2$$

IV Exemple : système à 2 niveaux d'énergie (non dégénérés)

① Présentation :

Ⓗ 2 états possibles du système (on s'intéresse à une particule)

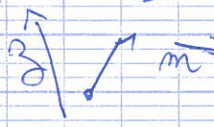
Énergies : $E_1 = -\varepsilon$, $E_2 = \varepsilon$ (symétrique par rapport à 0 : choisir astucieusement)

rapport $\frac{P_1}{P_2} = e^{-\frac{(E_1 - E_2)}{k_B T}}$ → ne dépend que de l'écart : on peut facilement calculer : ΣN ⓒ

* Réalité ? Exemple : particules de spin $\pm 1/2$ (par exemple e^-, p)

spin quantifié → $\vec{\sigma}\cdot\vec{e_z} = \frac{1}{2}\hbar$

↘ $\vec{\sigma}\cdot\vec{e_z} = -\frac{1}{2}\hbar$



relation entre moment cinétique $\vec{m} = \gamma\vec{\sigma}$

↑ rapport gyromagnétique

pourquoi ? En présence de $\vec{B}$ est uniforme $E_p = -\vec{m}\cdot\vec{B}$

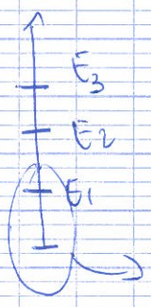
$= -\gamma B \sigma_z$ → quantifié $= \pm\frac{1}{2}\hbar$

On choisit $(Oz) \parallel \vec{B}$:



$$E_p = \pm\frac{\gamma B\hbar}{2}\varepsilon$$

* Exemple 2 : 3 niveaux d'énergie



① écart $\gg k_BT$ ⇒ proba d'avoir E_2 // gd

basse T // // E_2, E_3 petite

→ en première approx que 1 lvl d'énergie (approx grossière)

approx suffisante 2 lvls (lvl 200 !)

b) Proba de chaque état

A priori on a $p_{-\varepsilon} = \alpha\, e^{+\varepsilon/k_BT}$

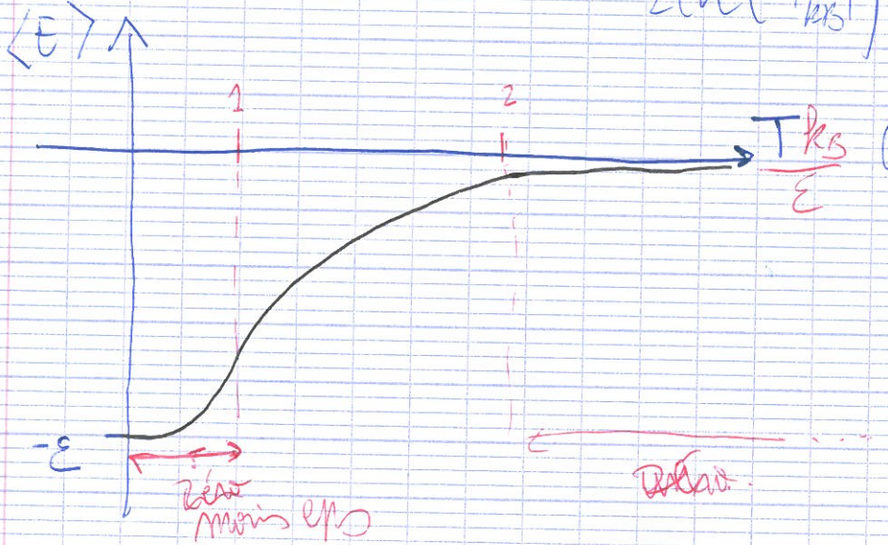
$p_{-\varepsilon} = \alpha\, e^{-\varepsilon/k_BT}$

$p_{+\varepsilon} + p_{-\varepsilon} = 1$: nécessaire ⇒ $\alpha = \frac{1}{2\,ch(\varepsilon/k_BT)}$

Donc $p_{\pm} = \frac{e^{\pm\varepsilon/k_BT}}{2\,ch(\varepsilon/k_BT)}$

c) Énergie moyenne

$$\langle E \rangle = \varepsilon p_+ + (-\varepsilon) p_- = \frac{\varepsilon\left(-2\,\mathrm{sh}\left(\varepsilon/k_B T\right)\right)}{2\,\mathrm{ch}\left(\varepsilon/k_B T\right)} = -\varepsilon\,\mathrm{th}\left(\varepsilon/k_B T\right)$$



Comment retrouver le comportement

haut T : $\langle E \rangle \to 0$

basse T : $\mathrm{th}(\,) \to 1 - e^{-2(\,)}$

$\langle E \rangle \to -\varepsilon$

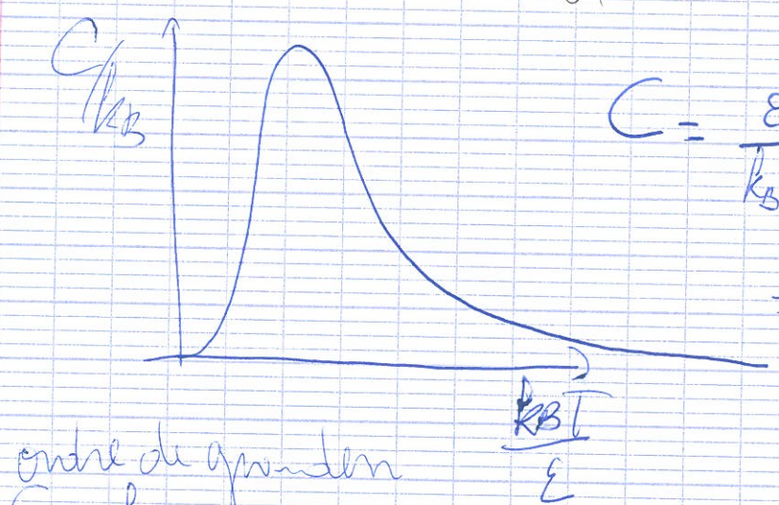
→ 0 tend vite plat à l'origine

Interprétation aux limites :

haute T : $k_B T \gg$ énergies typiques → états équiprobables → $\langle E \rangle = 0$

basse T : état E faible $(-\varepsilon)$ privilégié $p \to 1$, $\langle E \rangle \to -\varepsilon$

d) Capacité thermique $C = \frac{\partial}{\partial T}\langle E \rangle$



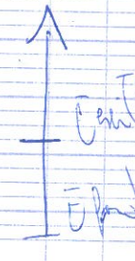
$$C = \frac{\varepsilon^2}{k_B T^2} \frac{1}{\mathrm{ch}^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} = k_B \frac{u^2}{\mathrm{ch}^2 u}, \quad u = \frac{\varepsilon}{k_B T}$$

sans dim

ordre de grandeur $C_1 \sim k_B$

basse T : pour tout système à niveaux d'énergie discrets (tout sys a des niv d'énergie discrets)

$\langle E \rangle \sim \bar{E}$ minimale, état fondamental





haut T : 2 niveaux d'énergie seulement : $p_1 \sim p_2$, $\langle E \rangle \sim \frac{E_1 + E_2}{2}$ ($E_2 \xrightarrow[T\to\infty]{} \infty$)

* cas général
  → E fluctue à cause de la présence de niveaux E_n aussi grand qu'on veut

$$V(E) = (\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \varepsilon^2 - \varepsilon^2 \text{th}^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$
$$= \varepsilon^2 \left(1 - \text{th}^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right)$$

état $-\varepsilon$ $\quad E^2 = \varepsilon^2$
état $-\varepsilon$ $\quad E^2 = \varepsilon^2$

$$(\Delta E)^2 = \frac{\varepsilon^2}{\text{ch}^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}$$

vérification fluctuation réponse
$(\Delta E)^2 = k_B C_1 T^2$

Jusqu'ici on retrouve la fluctuation : déf, th fluct réponse (?)

$$\Delta E = \frac{\varepsilon}{\text{ch}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \quad , \quad \langle E \rangle = -\varepsilon \text{th} \frac{\varepsilon}{k_B T}$$

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{1}{\text{ch}\,\text{sh}} = \frac{1}{\text{sh}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}$$

Sur une particule l'énergie n'est pas du tout définie : volume de la fluct relative ~ 1

Alors que si la taille du syst $\to \infty$ la fluct relative $\to 0$.

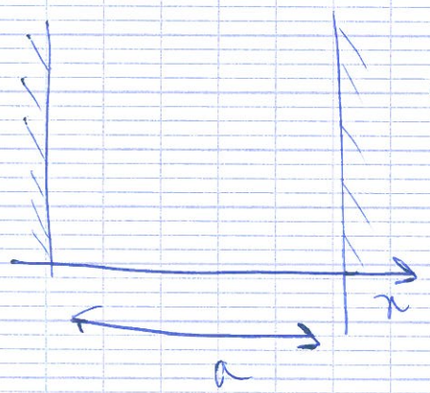
V Capacités thermiques classiques des gaz et des solides

1) Usage du facteur de Boltzmann dans le cas d'un spectre énergétique continu :

(H) $E(X)$ (X ∈ $\mathbb{R}$) (par exemple $E_p = mgz$, $E_c = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$)

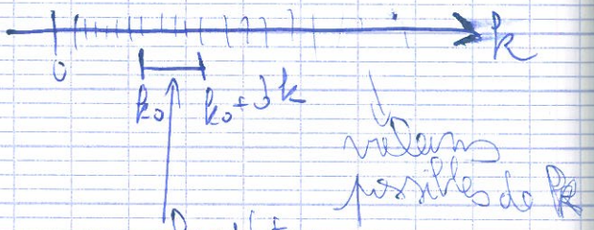
(H) Probabilité à priori que X soit dans l'intervalle $[X_0, X_0 + dX]$, $dp = K(X_0)$ (image de X_0)

paramètre de proba uniforme : (osc ⟦ ← si g n'est pas proba uniforme ; ↑ exponentielle)



quantique $E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$

$k = \frac{n\pi}{a}$



valeurs possibles de k

nombre d'états $p\left(k \in [k_0, k_0 + \delta k]\right)$ ∝ nombre d'états

* Prise en compte du facteur de Boltzmann :

$$dp\left(X \in [X_0, X_0 + dX]\right) = K(X_0)\, dX \exp\left(\frac{-E(X)}{k_B T}\right)$$

Il faut savoir quels sont les "bons" paramètres à prendre

exemple : cote z pour l'air dans l'atmosphère

On nous donne le bon paramètre X en général

Les simples | énergie fct → affine
↳ quadratique

2) Résultats mathématiques utiles :

$$I_n = \int_0^{+\infty} u^n e^{-u^2} du \qquad I_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \;,\; I_1 = \frac{1}{2}$$

Formule de récurrence :

$$I_n = \int_0^{+\infty} u^{n-1} \; u \, du \, e^{-u^2} = \left[\frac{-e^{u^2}}{2} u^{n-1} \right]_0^{+\infty} + \int_0^{+\infty} \frac{e^{-u^2}}{2} (n-1) u^{n-2} du$$

$$= \frac{n-1}{2} I_{n-2}$$

donc $\boxed{I_n = \frac{n-1}{2} I_{n-2}}$

3) Exemples de distributions de probabilités :

a) Distribution de Maxwell-Boltzmann

v_x, v_y, v_z sont indépendantes (admis)

$$dP\left(v_x \in [v_{x0}, v_{x0} + dv_{x0}] \;,\; v_y \in [v_{y0}, v_{y0} + dv_{y0}] \;,\; v_z \in [v_{z0}, v_{z0} + dv_{z0}]\right)$$

= produit des probs

$$dP_{v_x \in [v_{x0}, v_{x0} + dv_{x0}]}$$

$$dp = A \, dv_x \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m v_x^2}{k_B T}\right)$$

V-7216

(H) vitesse non limitée à C : $\int_{-\infty}^{+\infty} dp = 1$

$$A = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m v_x^2}{k_B T}\right) dv_x}$$

Changement de variable $u = \sqrt{\frac{m}{2k_BT}}\, v_x$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}\, e^{-u^2} du = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}\, 2I_0 = \sqrt{\frac{2\pi k_BT}{m}}$$

$$\Rightarrow \boxed{A = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_BT}}}$$

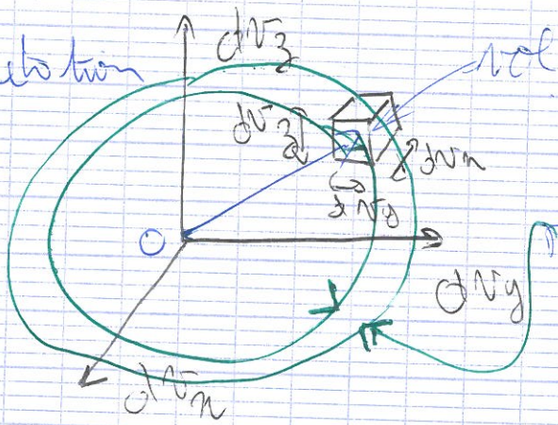
$$dp = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_BT}}\, dv_x \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m v_x^2}{k_BT}\right)$$

loi de répartition de $\vec{v}$

$$\boxed{dp\left(\vec{v} \text{ à } \begin{pmatrix} dv_x \\ dv_y \\ dv_z \end{pmatrix} \text{ près}\right) = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} dv_x dv_y dv_z \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m v^2}{k_BT}\right)}$$

b) Loi de répartition du module de la vitesse

interprétation



pour que $\|\vec{v}\| = v$ à dv près : être dans le volume

$$dp = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} \underline{4\pi v^2 dv} \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m v^2}{k_BT}\right)$$

proba que v soit compris entre v et $v+dv$ à priori

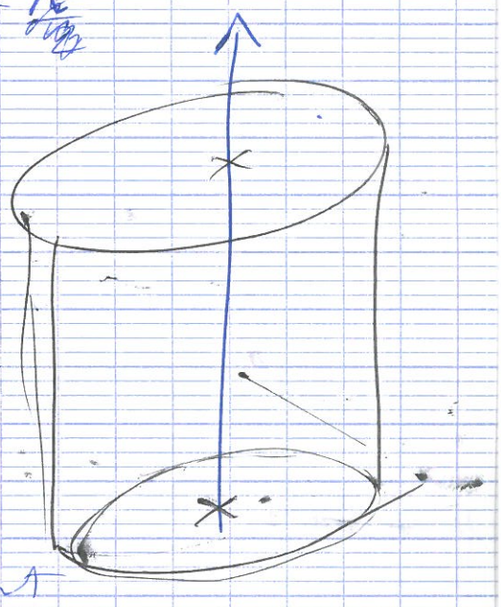
proba que la vitesse soit dans un "bon" volume

comportement $\vec{v}$ et projection différents.

c) Gaz dans un récipient en rotation uniforme autour d'un axe fixe (pesanteur négligeable)

▷ Raisonnement dans le référentiel tournant → problème statique
→ forces d'inertie d'entraînement
$\vec{f}_{ie} = m\Omega^2 r \vec{u}_r$

Énergie potentielle associée $E_p = -\frac{1}{2} m \Omega^2 r^2$



proba à priori d'être sur $[r, r+dr]$

$A 2\pi r dr \times e^{\frac{1}{2} \frac{m\Omega^2 r^2}{k_B T}}$

les particules de masse grande seront plus concentrées en périphérie

④ Théorème d'équipartition de l'énergie :

① Hypothèses

* $E(X)$ énergie dépendant d'un paramètre X pouvant prendre de façon à peu près équiprobable toutes les valeurs entre 0 et $+\infty$ ou entre $-\infty$ et $+\infty$

* Terme quadratique en X indépendant d'autres variables éventuelles $E(X,Y,Z) = aX^2 + F(Y,Z)$ → indépendance physique

* $dP_{a \text{ à } a+dx} = K\, dX + dY\, dZ\, G(Y,Z)$ → indépendance probabilité

m

Mardi soir : Identifier le pavé... Th d'équi Fonc

b) Énoncé :

La contribution du terme quadratique αX^2 à l'énergie moyenne vaut $\frac{1}{2} k_B T$

c) Preuve :

$\langle \alpha X^2 \rangle$? $dp = dX\,dY\,dZ\,G(Y,Z)\, e^{-\frac{\alpha X^2}{k_B T}}\, e^{-\frac{F(Y,Z)}{k_B T}}$

On somme : $\iiint_{X,Y,Z} dX\,dY\,dZ\,G\, e^{-\alpha X^2/k_B T} \exp\left(-\frac{F(Y,Z)}{k_B T}\right)$

$$\langle \alpha X^2 \rangle = \iiint dX\,dY\,dZ\; \alpha X^2\, G\, e^{-\frac{\alpha X^2}{k_B T}}\, e^{-F/k_B T}$$

Constante devant la proba...

$$\left(\iiint dX\,dY\,dZ\, G\, e^{-\frac{\alpha X^2}{k_B T}}\, e^{-F/k_B T} \right)$$

$$= \frac{\int dX\, \alpha X^2 e^{-\alpha X^2/k_B T} \iint_{Y,Z} dY\,dZ\, G\, e^{-F/k_B T}}{\int_X dX\, e^{-\frac{\alpha X^2}{k_B T}} \iint_{Y,Z} dY\,dZ\, G\, e^{-F/k_B T}}$$

Changement de var $u^2 = \alpha X^2 / k_B T$, $u = \sqrt{\frac{\alpha}{k_B T}}\, X$

$$\langle \alpha X^2 \rangle = \frac{k_B T \int_{0 \text{ ou } -\infty}^{+\infty} du\, u^2 e^{-u^2}}{\int_{0 \text{ ou } -\infty}^{+\infty} du\, e^{-u^2}} = \frac{k_B T\, I_2}{I_0} = \frac{k_B T}{2}$$

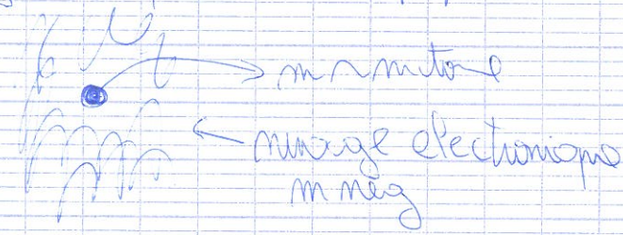
↓

même chose : fonction paire

5) Capacité thermique d'un gaz parfait monoatomique.

Molécules sans interaction — modèle : 1 molécule = 1 atome

modèle : 1 molécule = 1 atome assimilable | assimilé
pour son énergie cinétique à un amplificateur



Chaque molécule $E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$

$\langle E \rangle = 3 \times \frac{1}{2} k_B T$, $U = N \langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n N_A k_B T$

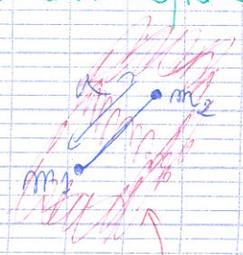
(N : nombre de molécules)

$= \frac{3}{2} n R T$

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} nR$$

6) Capacité thermique d'un gaz parfait diatomique

sans interaction — molécule rigide constituée de 2 atomes ponctuels

(H) Molécule 

$a = cte$

nuage électronique de masse $m_{\text{nég}}$.

Mécanique : degrés de liberté

2 points $\begin{matrix} x_1, y_1, z_1 \\ x_2, y_2, z_2 \end{matrix}$ ⑥ variables mais $a = cte \Rightarrow$ 5 degrés de liberté

E_c = fonction quadratique des 5 variables $= \sum_{k=1}^{5} \alpha_k \dot{q}_k^2$

↑ D2

$\langle E \rangle = 5 \times \frac{1}{2} k_B T$ | $\boxed{U = \frac{5}{2} nRT}$ $\quad = \frac{5}{2} N k_B T$ | $\boxed{C_V = \frac{5}{2} nR}$ $\quad = \frac{5}{2} N k_B$

7) Capacité thermique des solides

a) Loi expérimentale de Dulong et Petit (1819)

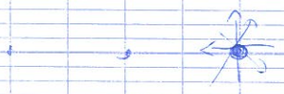
Pour un solide $C_V \sim C_P$ noté C

$C_m \sim 24 \text{ ou } 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-2}$

$\text{Molaire} \sim 3R$

b) Interprétation microscopique : Modèle d'Einstein (1907)

Réseau cristallin d'atomes, chaque atome est placé au voisinage



puits au fond d'un puits de potentiel

E_p pour 1 atome = cte + forme quadratique définie positive

E_p 1 atome $= \alpha_x x^2 + \alpha_y y^2 + \alpha_z z^2 + \text{cte}$, x, y, z axes orthogonaux

$E_c = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$

Classique :



$y = 0$ | $z = 0$ | points agacés la particule en vibration d'amplitude $\ll a$

donc $e^{-\frac{\alpha_x x^2}{k_B T}} \ll 1$ sauf pour $x \ll a$

$\int_0^{\infty} e^{-\frac{\alpha_x x^2}{k_B T}} \; \Big| \; \int_{x_0}^{\infty} \ll \int_0^{x_0}$

$\langle \text{terme quadratique} \rangle = \frac{1}{2} k_B T$

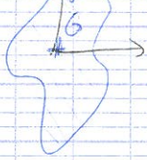
$\langle E \rangle \sim 6 \times \frac{1}{2} k_B T$

8) Vitesse quadratique moyenne dans un gaz

a) Par utilisation des "coordonnées cartésiennes"

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$$

molécule



molécule, $E_c = \frac{1}{2} m v_G^2 + E_c^*$ (Koenig)

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_{Gx}^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad \left| \quad \left\langle \frac{1}{2} m v_G^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T \right.$$

Vitesse quadratique moyenne de la molécule

$$\sqrt{\langle v_G^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Ordre de grandeur à retenir : vitesse du son dans un gaz parfait

$$c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \quad \left| \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} \text{ avec } \gamma \sim \frac{7}{5} = 1{,}4 \right.$$

fuite ? v_0

$v^* \sim c$ (ordre de grandeur)

b) Utilisation des "coordonnées sphériques" → dans l'espace des vitesses



$v = \|\vec{v}\|$ → loi de répartition

$$\text{en } v^2 dv \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m v^2}{k_B T}\right) \quad v \in [0, \infty[$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty v^2 \times v^2 dv \exp\left(-\frac{1}{2} m v^2 / k_B T\right)}{\int_0^\infty v^2 dv \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m v^2}{k_B T}\right)}$$

$$= \frac{2k_BT}{m} \frac{\int_0^\infty u^6 e^{-u^2} du}{\int_0^\infty u^2 e^{-u^2} du} = \frac{2k_BT}{m} \frac{I_6}{I_2}$$

$$= \frac{2k_BT}{m} \times \frac{3}{2}$$

$$= \frac{3k_BT}{m}$$

$u = \sqrt{\frac{m}{2k_BT}}\, v$

référence

VI Limitations de la mécanique classique pour décrire les capacités thermiques

1) L'oscillateur harmonique, traitement quantique

Mécanique classique $E = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2$

statistique $\langle E \rangle = \left(2 * \frac{1}{2}\right) k_B T = k_B T$

→ x, v_x varient de façon continue entre $-\infty$, $+\infty$

Quantique : la résolution de 😺 donne $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0$

2) Modèle d'Einstein, traitement quantique (1907)

$$z = \sum_n f(\beta E_n) = e^{-\beta \frac{\hbar\omega_0}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta \hbar \omega_0}\right)^n$$

$$= \frac{e^{-\beta \frac{\hbar \omega_0}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}} = \frac{1}{2 \operatorname{sh}\left(\frac{\beta \hbar \omega_0}{2}\right)}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln z\right) = +\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln\left(\operatorname{sh} \frac{\beta \hbar \omega_0}{2}\right)\right)$$

$$= \frac{\frac{\hbar\omega_0}{2} \operatorname{ch}\left(\frac{\hbar \omega_0}{2} \beta\right)}{\operatorname{sh}\left(\beta \frac{\hbar \omega_0}{2}\right)}$$

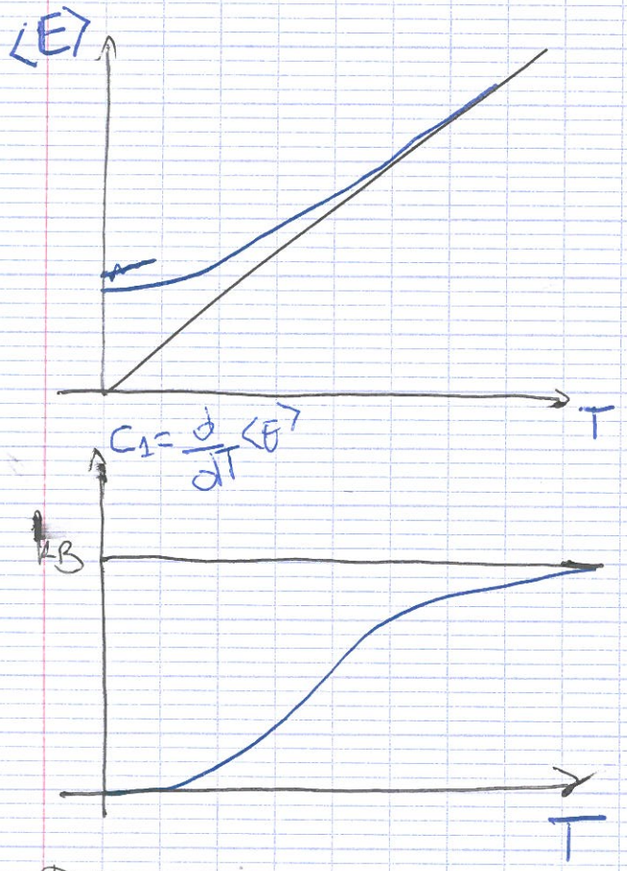
β petit ?

donc $\langle E \rangle = \dfrac{\hbar\omega_0}{2\,\mathrm{th}\left(\frac{\beta\hbar\omega_0}{2}\right)}$

haute T, basse T : $\langle E \rangle \sim \dfrac{\hbar\omega_0}{2}$

haute T : $\langle E \rangle \sim \dfrac{1}{\beta} = k_B T$ + terme petit

basse T : $\beta \to \infty$



b) Discussion

À haute T, $\langle E \rangle \sim k_B T$ → la description classique est correcte pour $k_B T > \hbar\omega_0$ ou $k_B T \gg \hbar\omega_0$ → ça marche très bien

↳ pas de discrétisation de l'énergie

↳ on passe à un modèle continu car le pas devient négligeable par rapport à $k_B T$

si $k_B T \ll \hbar\omega_0$

$\langle E \rangle \to \dfrac{\hbar\omega_0}{2} \leftarrow e^{-\frac{E}{k_B T}}$ négligeable sauf pour E_{min}

température assez basse $\Rightarrow \langle E \rangle \sim E_{min}$
$C_i = 0$

Les degrés de liberté sont gelés à basse température : $T \ll \frac{\Delta E}{k_B}$

c) Calcul fait par einstein en 1907:
→ prévoir l'évolution de C des solides (Dulong-petit $C \sim 3nR$)

Planck 1900 : $E_n = n\hbar\omega_0$ (ressort) $\xrightarrow[\text{Einstein}]{\text{New}}$ $E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0$

Bilan Dioge: $T \ll \frac{\Delta E}{k_B}$ → degrés de liberté gelés, $C \to 0$

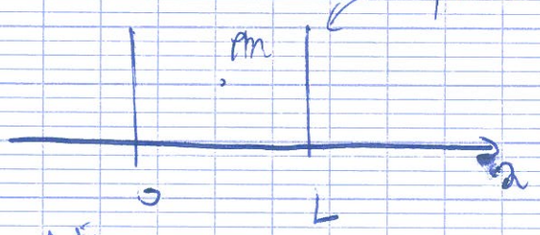
2) Capacité thermique d'un gaz parfait

a) Gaz parfait monoatomique:

$\vec{v}$ → m

$E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$

le problème en dim 1:



$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$ → ΔE pour n relativement petit

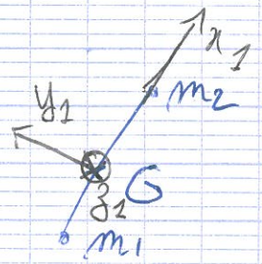
$T_{gel} = \frac{\Delta E}{k_B} = \frac{10^{-68} \times 10}{10^{-26}\,10^{-2}\,10^{-23}} = 10^{-16}\ K$

ordre de grandeur

$T < 10^{-16}\ K \Rightarrow \langle E \rangle \sim \frac{1}{2}k_B T$ est incorrect (et donc $C_{V,mole} \neq \frac{3}{2}nR$)

b) Gaz parfait diatomique

Modèle utilisé au départ : 2 particules ponctuelles



$$E_c = \underbrace{\frac{1}{2} m v_G^2}_{\text{terme de translation}} + \frac{1}{2} I_{x_1} \Omega_{x_1}^2 + \frac{1}{2} I_{y_1} \Omega_{y_1}^2 + \frac{1}{2} I_{z_1} \Omega_{z_1}^2$$

$\rightarrow$ termes de rotation

$$L_\Delta = I_\Delta \Omega \rightarrow E_c = \frac{1}{2} I \Omega^2 = \frac{1}{2} \frac{L_\Delta^2}{I_\Delta}$$

Termes sont $= \frac{1}{2} \frac{L_{Gx_1}^2}{I_{x_1}} + \frac{1}{2} \frac{L_{Gy_1}^2}{I_{y_1}} + \frac{1}{2} \frac{L_{Gz_1}^2}{I_{z_1}}$

mécanique quantique L_{Gx_1} ne peut prendre que les valeurs

$\hbar \times m_{x_1} \in \mathbb{N}$ $\rightarrow$ 3e nb quantique

T gel pour rotation ? $= \frac{\Delta E}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2 I_1 k_B} \rightarrow \sum_{\text{masse}} m d^2$ (d : distance à l'axe)

$$\frac{\Delta E}{k_B} \sim \frac{\hbar^2}{m d^2 k_B} \sim 10\,K$$

$\rightarrow$ degré de liberté de rotation associé à Ω_{y_1} gelé en dessous de 10K

de même pour Ω_{z_1}

$\rightarrow$ pour Ω_{x_1} : première approximation $I \Omega_{x_1} = 0$

$\rightarrow$ degré de liberté toujours gelé (↑ gel $= \infty$)

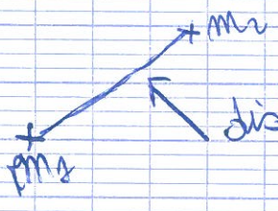
→ plus précis : on prend en compte la couche électronique

$$m_e \sim \frac{1}{1000} m_{noyau}$$

T_{gel} pour $\Omega_{x_1} \sim 10\,000$ K.

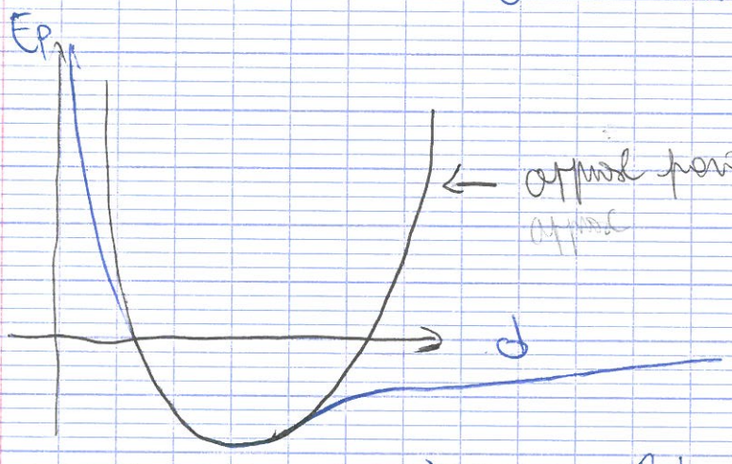
⚠ Faux : normalement I_{x_1} petit donc le terme associé est nul → 5 degré de liberté NON : $\frac{1}{2}\frac{L_{x_1}^2}{I_{x_1}}$ grand → $k_B T \ll \Delta E$ ... gelé

c) Gaz parfait diatomique réaliste



distance variable ~ oscillateur harmonique

$d = d_0 +$ vibrations



← appel parabolique : $\frac{1}{2} m \omega_0^2 (d-d_0)^2 + cte$

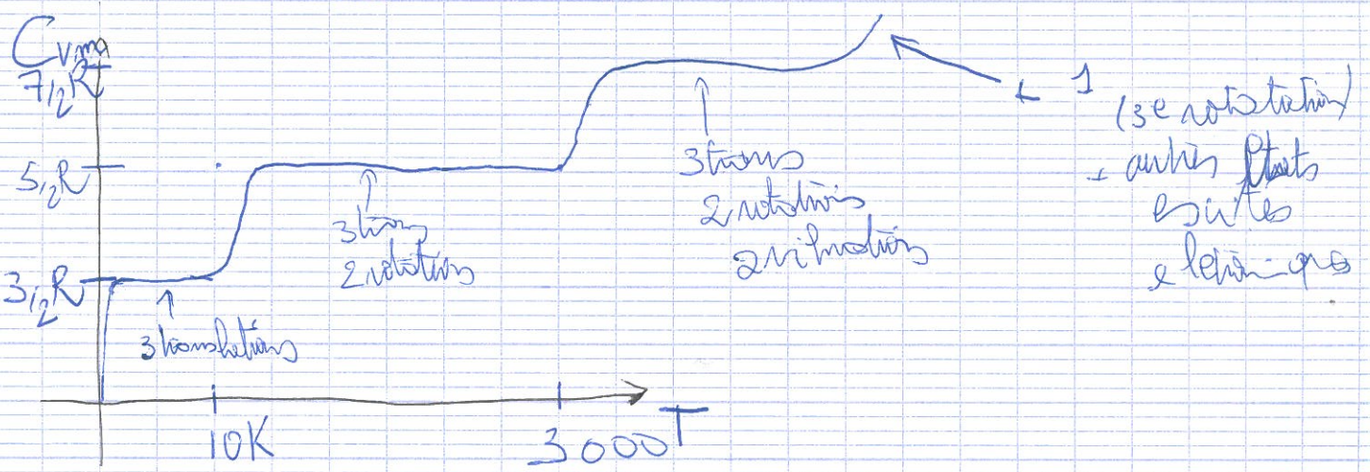
→ 2 degrés de liberté de vibration

$T_{gel} = \frac{\hbar \omega_0}{k_B}$ → spectre IR (infra rouge) $\lambda > 1\,\mu m$

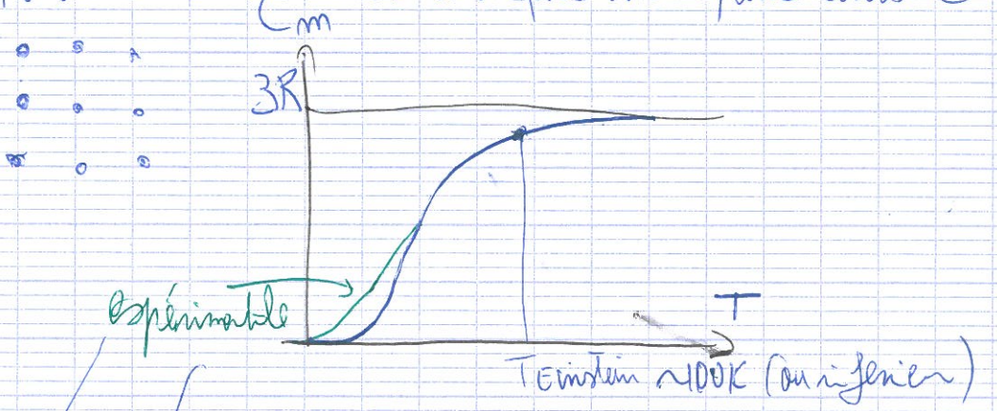
$\nu = \frac{c}{\lambda}$, $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda = \frac{6 \times 3 \times 10^8}{10^{-6}} = 20 \cdot 10^{14}$

$\omega_0 \sim 10^{15}$

$T_{geen} \frac{10^{-34} \times 10^{15}}{10^{-23}} = 10\,000 K$



3) Capacité thermique d'un solide ; modèle d'Einstein : atomes indépendants, chacun en mouvement autour de sa position moyenne
→ N oscillateurs harmoniques indépendants $C = NC_1$



à très basse température le modèle ne marche pas : on a $C \propto T^3$

étudié par Debye : étude collective de molécules.

→ Einstein :



→ Debye :



marche nos parfaitement si on prend en compte les électrons

Fin du cours de Loyer