

## Thermodynamique statistique

# 1 Facteur de Boltzmann

## 1.1 Échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique.

Dans la description d'un système matériel on considère trois types d'échelle :

**Échelles macroscopiques**, c'est notre échelle d'observation et de mesure direct.

**Échelles microscopiques** c'est l'échelle des molécules.

La très grande différence d'ordre de grandeur entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique intervenant dans un système permet de définir une échelle intermédiaire appelée mésoscopique.

**Échelles mésoscopiques** est une échelle de longueur à la fois très grande devant l'échelle microscopique et très petite devant l'échelle macroscopique.

L'objet de la thermodynamique statistique est d'expliquer les propriétés macroscopiques à partir des propriétés microscopiques des constituants du système.

Considérons un volume d'eau de  $v = 1 \text{ mm}^3$ . Calculer le nombre de molécules d'eau contenant dans ce volume  $v$  ?

Estimer la dimension d'une molécule.

Un **macro-état** est un système macroscopique constitué de  $N$  particules (atomes, molécules..) décrit par des grandeurs macroscopiques : " $N$ ",  $V$ ,  $U$ ,  $Q$  (charge),  $P$  (pression),  $T$ ...

Un **micro-état** est un système microscopique de  $N$  particules décrit (en mécanique classique) par :

- $3N$  variables de position
- $3N$  variables d'impulsion
- $3N$  angles d'orientation

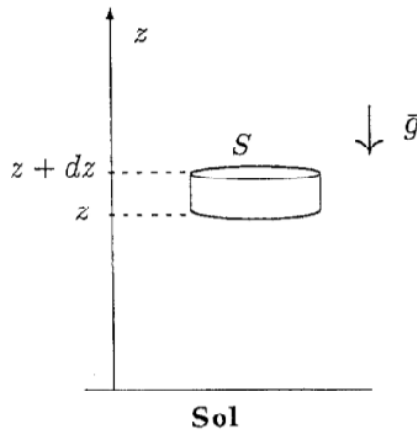
*Remarque :*

A un macro-état correspond un très grand nombre de micro-états.

## 1.2 Modèle de l'atmosphère isotherme

On considère un gaz isotherme à la température  $T$  à l'équilibre dans un champ de pesanteur uniforme.

L'équilibre mécanique d'une tranche de gaz de surface  $S$ , d'épaisseur  $dz$  à la cote  $z$ , résulte de la compensation sur le volume  $S dz$  de la force de pesanteur et des forces de pression exercées sur les surfaces du volume par les tranches de gaz avoisinantes.



Dans cette tranche de gaz où la densité particulière est  $n(z)$ , la masse de gaz est  $m \cdot n(z) S dz$  (où  $m$  est la masse moyenne des molécules composant l'air) et la force de pesanteur (projetée sur l'axe  $z$ ) vaut  $-gm n(z) S dz$  (où  $g$  est la valeur absolue de l'accélération de la pesanteur). Cette force de pesanteur doit s'opposer aux forces de pression, dont le bilan est :

$$Sp(z) - Sp(z + dz) = -S \frac{dp}{dz} dz$$

En utilisant l'équation des gaz parfaits :  $p(z) = n(z)k_B T$  ( $k_B = \frac{R}{N_a} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ). On en déduit l'équation d'équilibre du gaz :

$$-g \cdot m \cdot n(z) S dz - S k_B T \frac{dn(z)}{dz} dz = 0$$

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \text{ où } n_0 \text{ est la densité de particules au sol.}$$

En utilisant la loi des gaz parfaits, on trouve immédiatement l'expression de la pression atmosphérique en fonction de l'altitude :

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

On remarque qu'une particule prise au hasard a une probabilité d'être à l'altitude  $z$  qui est proportionnelle à  $e^{-\frac{mgz}{k_B T}} = e^{-\frac{e_{pp}}{k_B T}}$  : appelé facteur de Boltzmann

Déterminons la valeur moyenne de l'énergie potentielle :

### 1.3 Poids de Boltzmann d'une particule indépendante à l'équilibre avec un thermostat.

Considérons un système (S) de particules indépendantes, en équilibre avec un thermostat de température T.

La probabilité de trouver une particule dans un état d'énergie  $\epsilon$  est proportionnelle au facteur de Boltzmann  $e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}$  :

$$p(\epsilon) = \text{constante} \cdot e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}$$

La constante est déterminée par la condition de normalisation.

## 2 Systèmes à spectre discret d'énergies

### 2.1 Probabilité d'occupation d'un état d'énergie non dégénéré par une particule indépendante

D'après la loi de Boltzmann, la probabilité d'occupation d'un état d'énergie  $\epsilon_i$  est :

$$p(\epsilon_i) = \text{cste} \cdot g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}$$

$g_i$  est dégénérescence c'est à dire le nombre d'états quantiques d'énergie  $\epsilon_i$  ( $g_i = 1$  pour un état d'énergie non dégénéré), On pose  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  la cste est donnée par la condition de normalisation :

$$\sum_{\text{états d'énergie}} p(\epsilon_i) = 1 \Rightarrow \text{cste} = \frac{1}{Z}$$

avec  $Z = \sum g_i e^{-\beta \epsilon_i}$  : la fonction de partition.

### 2.2 Propriétés thermodynamiques

#### 2.2.1 Population d'un état d'énergie

Soit N est le nombre total des particules du système on a donc :

$$N_i = N p(\epsilon_i)$$

#### 2.2.2 Énergie moyenne d'une particule et énergie interne du système

L'énergie d'une particule du système varie aléatoirement, sa valeur moyenne dans le temps est :

Les fluctuations de l'énergie d'une particule sont caractérisées par la variance ou l'écart type :

L'énergie interne  $U$  du système thermodynamique est égale à l'énergie du système macroscopique :  $U = N \langle \epsilon \rangle = -N \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$

Puisque la variance d'une somme de variables aléatoires indépendantes est égale à la somme de leurs variances, on peut déduire les fluctuations de l'énergie interne du système à partir de celles d'une particule :

$$\text{Var}(\text{système}) = N \cdot \text{Var}(\text{particule}) \quad \text{et} \quad \sigma(\text{particule}) = \sqrt{N} \cdot \text{Var}(\text{particule})$$

$$\frac{\sigma(E_{\text{système}})}{\langle E_{\text{système}} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sigma(E_{\text{particule}})}{\langle E_{\text{particule}} \rangle}$$

d'où la fluctuation relative de l'énergie du système régresse lorsque la taille du système augmente. Donc

$$U = \langle E_{\text{système}} \rangle$$

### 2.2.3 Capacité calorifique à volume constant

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T}$$

## 2.3 Système à deux niveaux d'énergie non dégénérés

On s'intéresse au cas particulier où les particules ont uniquement deux états quantiques d'énergie  $-\epsilon$  : état fondamental et  $\epsilon$  : état excité.

### 2.3.1 Probabilités et populations moyennes des deux états

### 2.3.2 Energie totale du système

L'énergie totale du système est simplement la somme des énergies des particules. Montrer que l'énergie moyenne du système est :

$$\langle E_{\text{système}} \rangle = -N\epsilon \tanh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$$

### 2.3.3 Capacité calorifique

Montrer que :

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

### 2.3.4 Fluctuation de l'énergie

Montrer que :

$$Var(E_{\text{système}}) = Ck_B T^2 \quad \text{et} \quad \sigma(E_{\text{système}}) = \sqrt{Ck_B T}$$

### 2.3.5 Exemples de systèmes à deux niveaux

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

- un cristal paramagnétique qui contient des atomes ou des ions de spin  $\frac{1}{2}$  et que l'on soumet à un champ magnétique extérieur,
- les noyaux d'hydrogène  $^1\text{H}$  (de spin  $\frac{1}{2}$ ) contenus dans un échantillon soumis à un champ magnétique dont on observe la résonance magnétique nucléaire (en abrégé RMN), phénomène à la base de la technique d'imagerie par résonance magnétique (IRM),
- les électrons non appariés de radicaux organiques ou d'ions de certains métaux de transition plongés dans un champ magnétique extérieur dont on observe la résonance paramagnétique électronique (RPE).

On peut aussi assimiler un système à plusieurs niveaux à un système à deux niveaux dans les deux 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 mis à part le premier.

## **3 Capacités thermiques classiques des gaz et des solides**

### **3.1 Théorème d'équipartition de l'énergie**

### **3.2 Capacités thermiques classiques des gaz**

#### **3.2.1 Capacité thermique à volume constant d'un gaz monoatomique**

#### **3.2.2 Capacité thermique à volume constant d'un gaz diatomique**

### **3.3 Capacité thermique molaire des solides**

#### **3.3.1 Capacité thermique molaire des solides : loi de Dulong et Petit**

### 3.3.2 Modèle d'Einstein