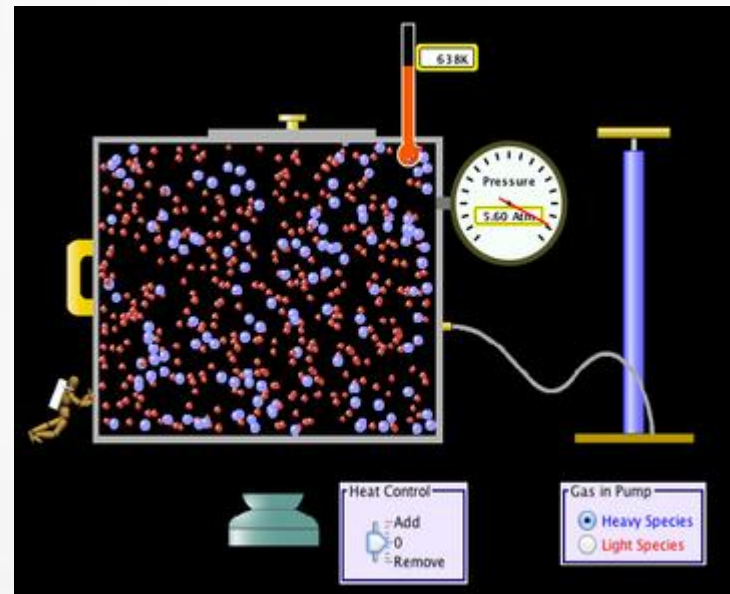
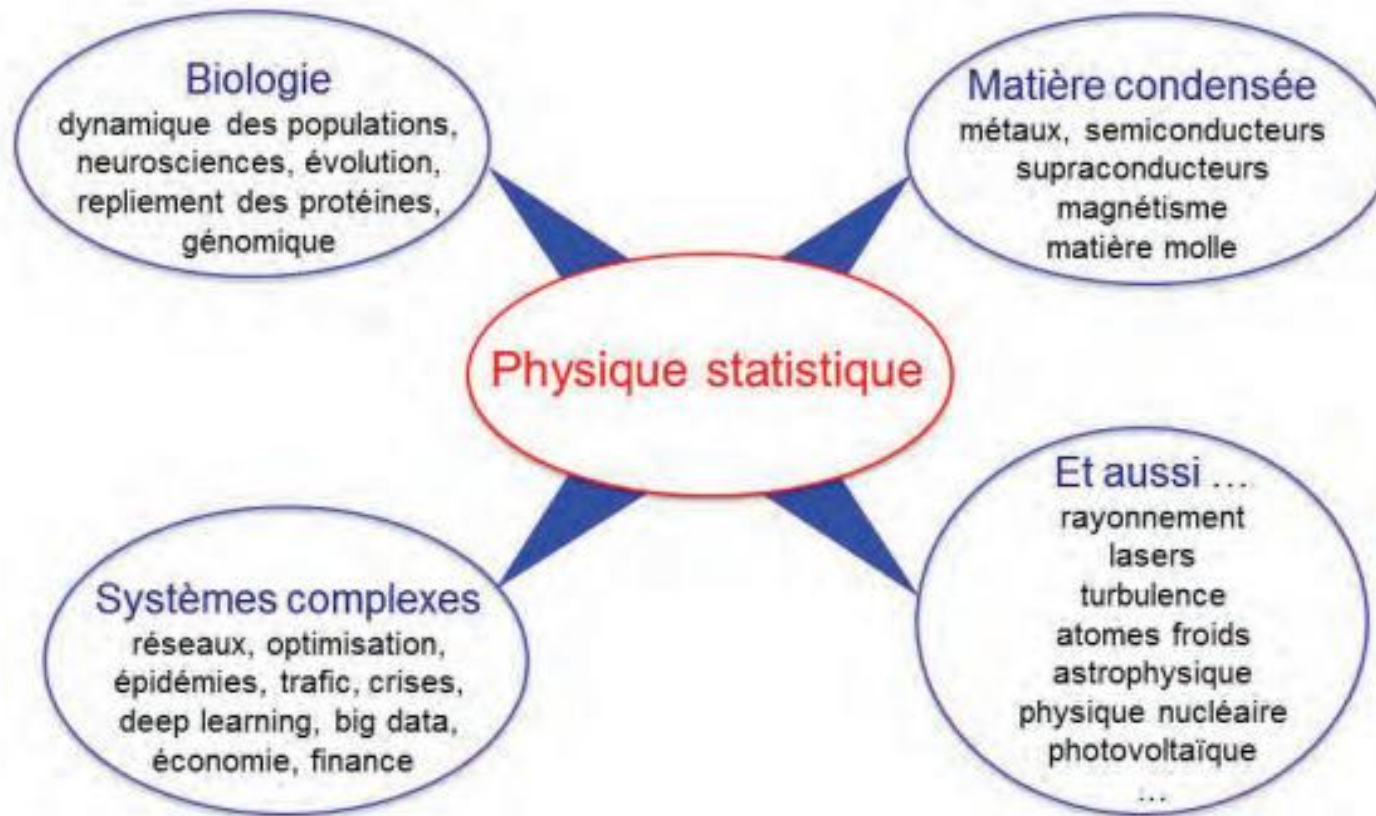


Physique statistique

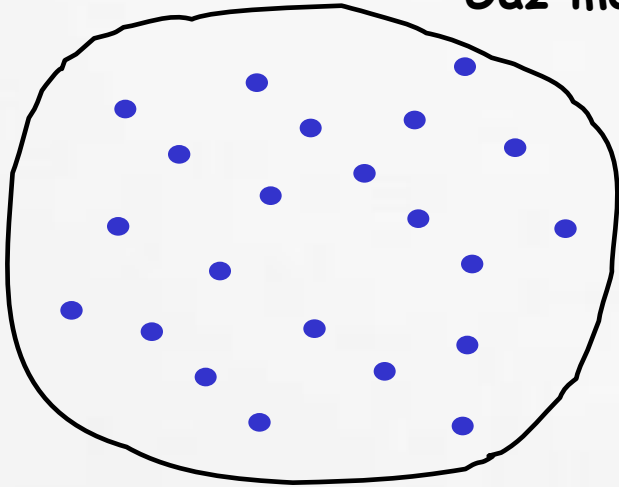




I - Théorie cinétique du gaz parfait monoatomique (modèle microscopique)

1 - Le modèle cinétique du gaz parfait monoatomique :

Gaz monoatomique (Ar, He, H,...)



n : nombre de moles

N : nombre total de particules dans le volume V

n^* : densité particulaire (nombre de particules par unité de volume) :

Volume V , température
 T , pression P

$$n^* = \frac{N}{V} \quad ; \quad N = n N_{Avogadro}$$

Hypothèses :

- ❑ Les particules ont un mouvement incessant (agitation thermique)
- ❑ Les particules n'interagissent pas entre elles mais seulement avec la paroi lors de chocs avec celle-ci. Elles sont ponctuelles.
- ❑ Les vitesses des particules sont distribuées selon une loi statistique appelée loi de distribution de Maxwell - Boltzmann. La distribution des vitesses des particules est **homogène** (indépendante du point où l'on se place) et **isotrope** (indépendante de la direction choisie).
- ❑ La densité particulaire est la même en tout point du récipient (répartition homogène des particules)

2 - Calcul de la pression cinétique :

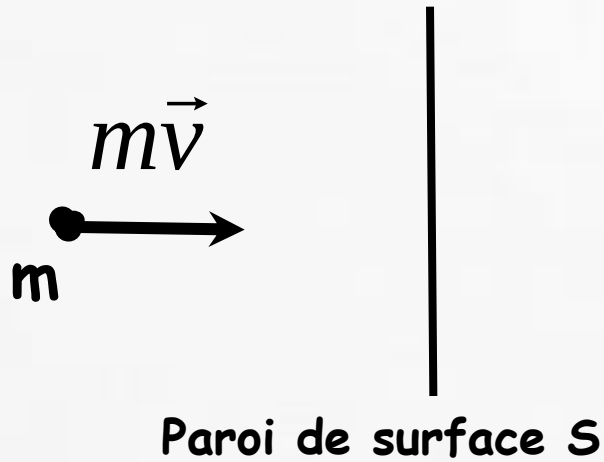
Dans la suite, on choisit un modèle simple (simpliste !) de loi de répartition des vitesses moléculaires :

- Les particules (de masse m) ont toutes la même vitesse (en norme), notée v .
- Les particules ne peuvent se diriger que dans trois directions (Ox , Oy et Oz) et donc six sens.

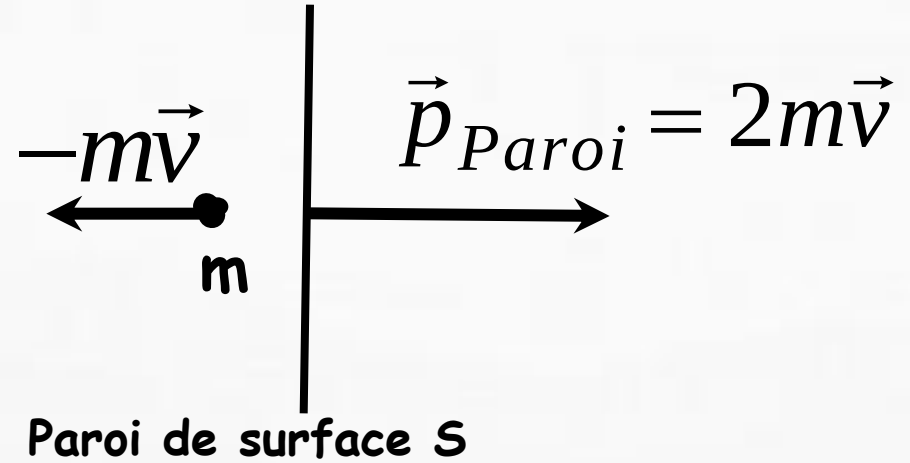
La pression cinétique P résulte des chocs incessants des particules contre la paroi.

A l'échelle particulaire, ces **chocs sont élastiques** (conservations de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique).

A l'échelle particulaire, ces **chocs sont élastiques** (conservations de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique).



Avant le choc



Après le choc

La quantité de mouvement acquise par la paroi lors d'un choc est (conservation de la quantité de mouvement) :

$$m\vec{v} = -m\vec{v} + \vec{p}_{Paroi} \quad ; \quad \vec{p}_{Paroi} = 2m\vec{v}$$

Pendant l'intervalle de temps dt , la force subie par la paroi est :

$$\vec{f} = \frac{d\vec{p}_{Paroi}}{dt}$$

Où $d\vec{p}_{Paroi}$ est la quantité de mouvement reçue par la paroi lors des chocs de particules tombant sur la paroi pendant dt .

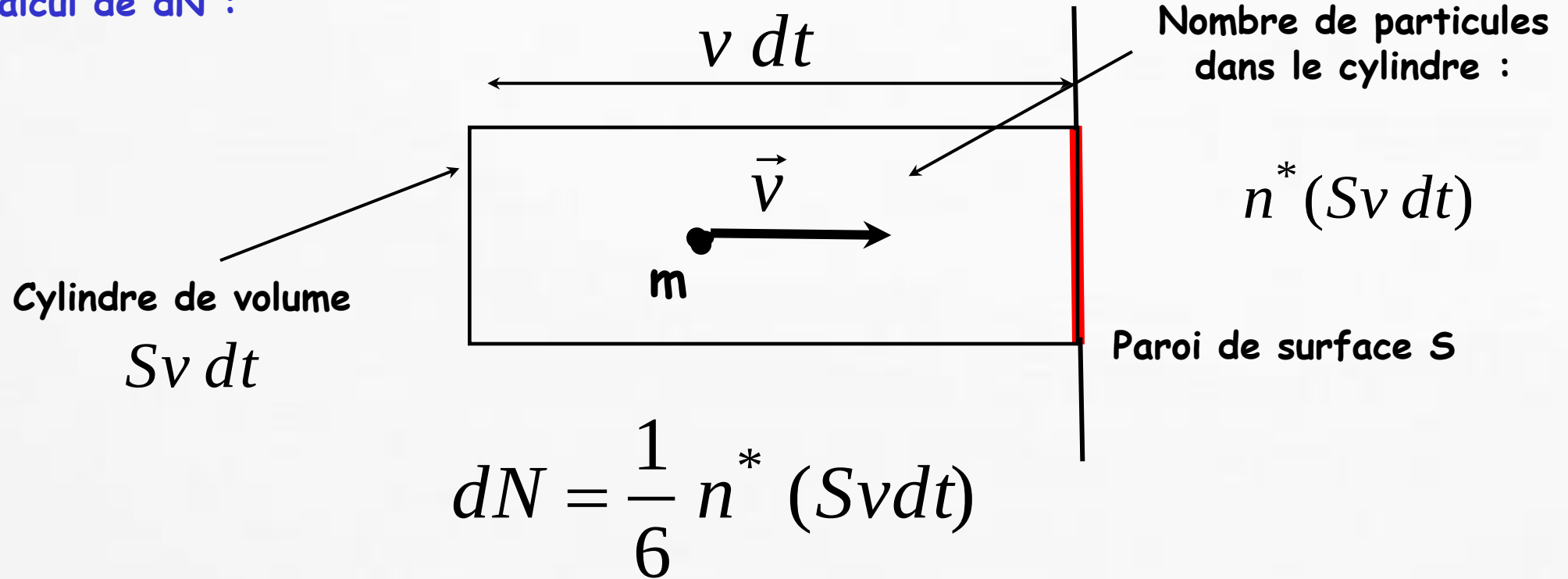
Si dN désigne le nombre de particules qui choquent la paroi pendant l'intervalle de temps dt , alors :

$$d\vec{p}_{Paroi} = (2m\vec{v}) dN \quad \text{et} \quad \vec{f} = \frac{d\vec{p}_{Paroi}}{dt} = \frac{(2m\vec{v}) dN}{dt}$$

La **pression cinétique P** est ensuite :

$$P = \frac{f}{S} = 2mv \frac{dN}{Sdt}$$

Calcul de dN :



Les particules ont « une chance sur six » de se diriger vers la paroi.

On en déduit la **pression cinétique P** :

$$P = \frac{f}{S} = 2mv \frac{dN}{Sdt} \quad ; \quad P = 2mv \frac{n^* v}{6}$$

$$P = \frac{1}{3} n^* m v^2$$

Un calcul plus réaliste, prenant en compte la distribution de Maxwell-Boltzmann conduit à un résultat comparable, à condition de remplacer v par la **vitesse quadratique u** :

$$v = \langle \text{module } v \rangle \quad ; \quad u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad ; \quad P = \frac{1}{3} n^* m u^2$$

3 - Lien avec le modèle macroscopique du gaz parfait :

Sachant que $n^* = \frac{N}{V}$, il vient :

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m u^2$$

Cette équation est à comparer à l'équation d'état macroscopique d'un GP :

$$PV = nRT$$

Or :

$$n = \frac{N}{N_{\text{Avogadro}}} \quad \text{donc} \quad P = \frac{N}{N_{\text{Avogadro}}} \frac{RT}{V}$$

D'où :

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m u^2 = \frac{N}{N_{\text{Avogadro}}} \frac{RT}{V}$$

On en déduit ainsi l'expression de la vitesse quadratique u en fonction de la température absolue T :

$$u^2 = 3 \frac{R}{N_{Avogadro}} \frac{T}{m} = 3 \frac{RT}{M} \quad (M : \text{masse molaire})$$

On note :

$$k = \frac{R}{N_{Avogadro}} \quad (\text{Constante de Boltzmann, } k = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1})$$

$$u^2 = 3 \frac{kT}{m}$$

Finalelement :

$$u = \sqrt{3 \frac{RT}{M}} = \sqrt{3 \frac{kT}{m}}$$

Applications numériques :

Dans le cas de l'hélium, par exemple : $T = 300 \text{ K}$; $M_{He} = 4 \text{ g.mol}^{-1}$

$$u_{He} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{He}}} = 1\,368 \text{ m.s}^{-1}$$

Pour l'Argon, de masse molaire M_{Ar} :

$$u_{Ar} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{Ar}}} = \sqrt{\frac{M_{He}}{M_{Ar}}} u_{He} = 432 \text{ m.s}^{-1}$$

A une température $T' = 1\,000 \text{ K}$:

$$u'_{He} = \sqrt{\frac{T'}{T}} u_{He} = 2\,497 \text{ m.s}^{-1}$$

4 - Interprétation cinétique de la température :

L'énergie cinétique moyenne d'une particule, notée $\langle e_c \rangle$, s'exprime en fonction de la température T :

$$\langle e_c \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k T$$

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k T$$

La température est une **mesure de l'agitation thermique** des particules.

Il est commode, parfois, d'exprimer une température T en eV, keV ou encore MeV (qui sont des unités énergétiques) : la correspondance entre T en eV et T en K s'obtient à partir de la relation précédente. Ainsi, si T vaut 100 eV, alors, en K :

$$T = \frac{2}{3} \frac{1}{k} \langle e_c \rangle = \frac{2}{3} \frac{1}{1,38 \cdot 10^{-23}} 100 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 7,7 \cdot 10^5 \text{ K}$$

5 - L'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique :

Puisque l'on néglige les forces d'interaction mutuelle entre particules, **l'énergie potentielle d'interaction mutuelle** (définie en mécanique, dans le cas de deux corps en interaction) est nulle.

Dans le référentiel du laboratoire (dans lequel le récipient contenant le gaz est supposé immobile), l'énergie mécanique du système de N particules est appelée « **Energie interne** » et notée U . Elle vaut :

$$U = N \langle e_c \rangle = \frac{3}{2} kNT$$

Elle représente l'énergie contenue à l'intérieur du récipient, due à l'agitation thermique (d'où le nom d'énergie interne).

Avec $k = \frac{R}{N_{Avogadro}}$ **et** $N = nN_{Avogadro}$, **il vient :**

$$U = \frac{3}{2} (nN_{Avogadro}) \frac{R}{N_{Avogadro}} T = \frac{3}{2} nRT = n \left(\frac{3}{2} RT \right)$$

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

$$U_{mol} = \frac{3}{2} RT$$

A T = 300 K :

$$U_{mol} = \frac{3}{2} RT = 3\,740 \text{ J.mol}^{-1}$$

(valeur importante mais pas directement et entièrement disponible)

6 - Cas d'un gaz parfait diatomique :

Nous admettrons que, pour un gaz parfait diatomique, l'équation d'état est identique à celle d'un gaz parfait monoatomique.

Par contre, la molécule pouvant osciller autour de sa position moyenne d'équilibre, l'énergie interne contient des termes supplémentaires.

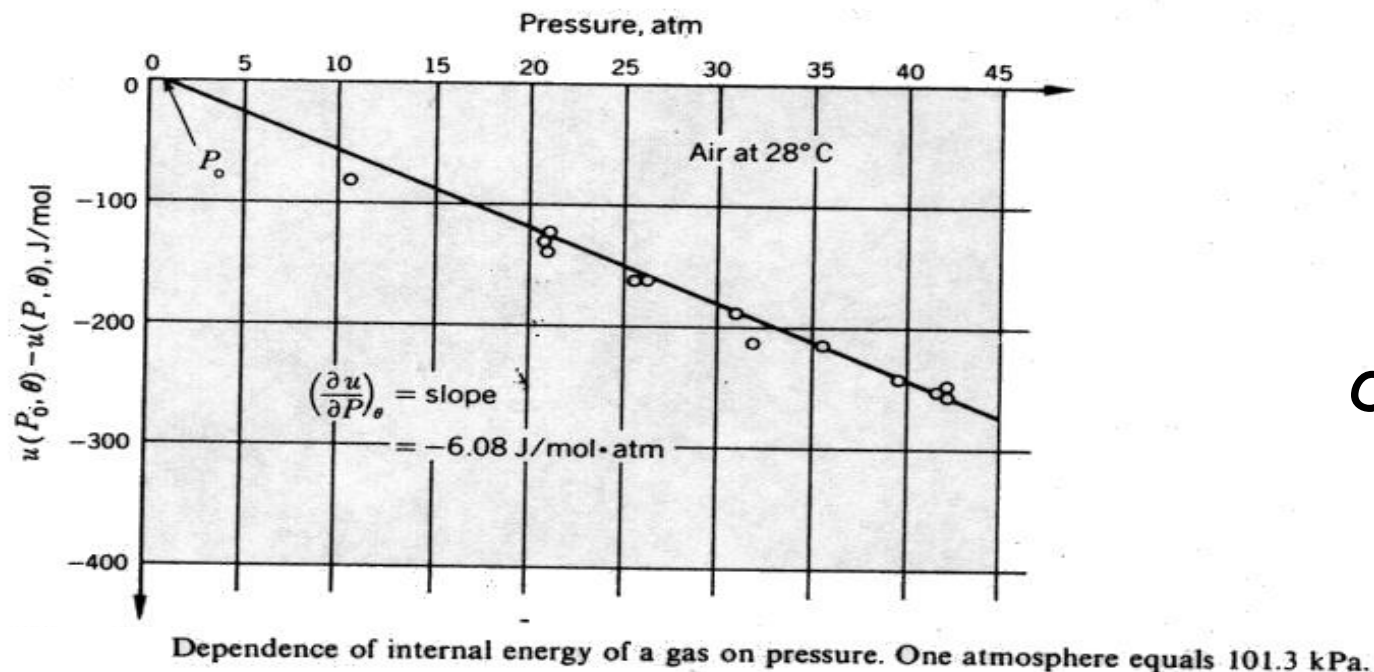
Deux « **degrés de libertés** » supplémentaires apparaissent et l'énergie interne vaut (aux températures usuelles que l'on considère) :

$$U = \frac{5}{2}nRT \qquad U_{mol} = \frac{5}{2}RT$$

II - Les gaz réels

1 - Quelques mesures expérimentales :

L'énergie interne d'un gaz dépend de la pression :

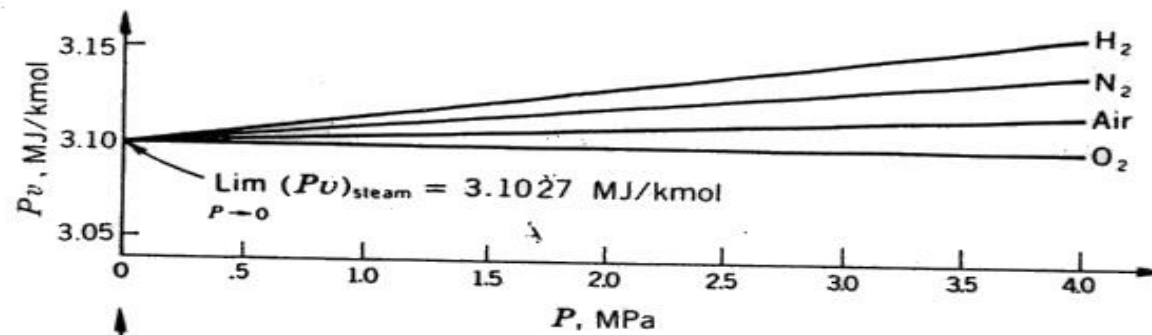


Cas de l'air à $\theta = 28^\circ\text{C}$

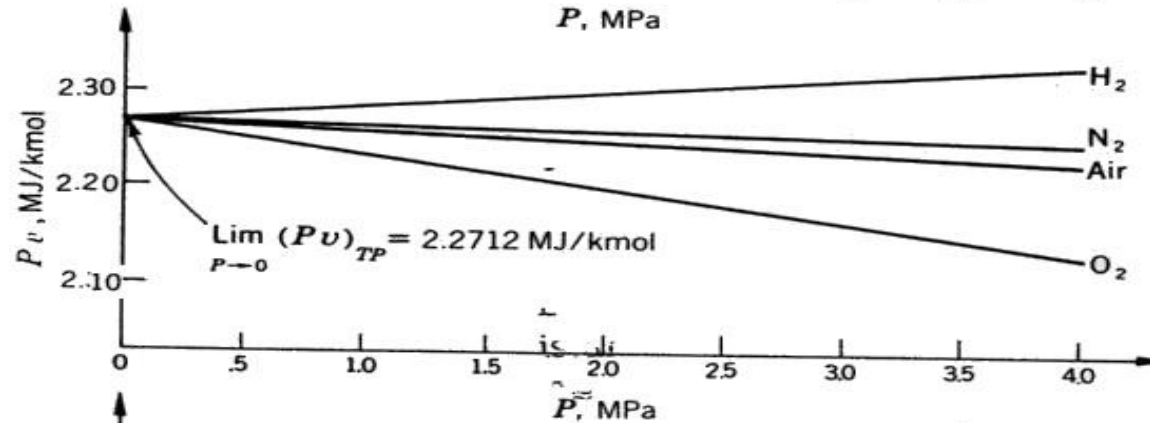
$$P_0 = 1 \text{ atm}$$

On a tracé, en fonction de θ :

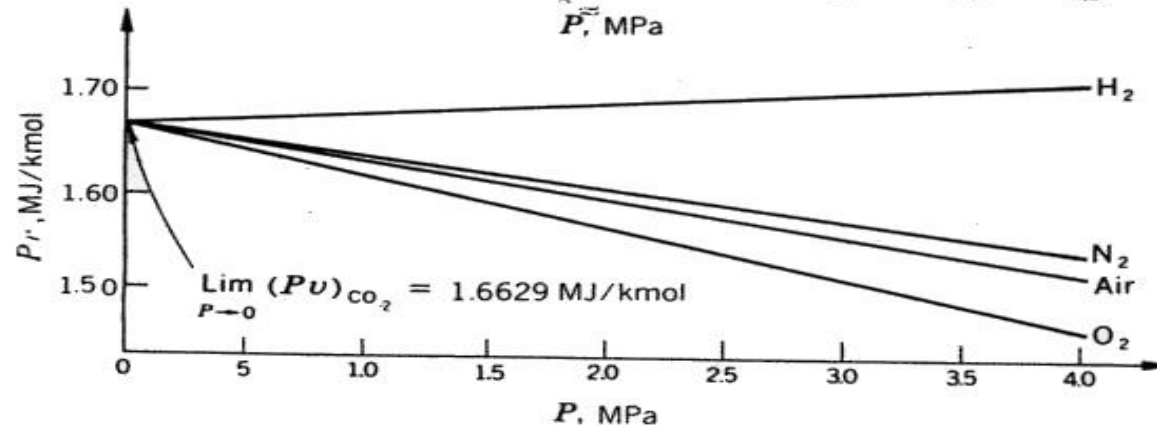
$$U(P_0, \theta) - U(P, \theta)$$



$$t = 100^\circ\text{C}$$



$$t = 0^\circ\text{C}$$



$$t = -73^\circ\text{C}$$

Fundamental property of gases is that $\lim_{P \rightarrow 0} (Pv)_\theta$ is independent of the nature of the gas and depends only on θ .

2 - Terme correctif de volume :

Les particules ont une certaine taille ; si on les suppose sphériques de rayon r , leur volume vaut :

$$V_{part} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (r \approx 0.1 \text{ nm})$$

Soit une mole de gaz enfermée dans un récipient de volume V , à la pression P et la température T .

Le volume réellement accessible aux molécules est de l'ordre de $V - b$, où b (appelé **covolume molaire**) correspond au volume qu'occuperaient les molécules si elles étaient entassées (comprimées) les unes contre les autres.

$$b \approx N_{Avogadro} V_{part} = N_{Avogadro} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

L'équation d'état du gaz peut alors s'écrire (pour une mole) :

$$P(V-b) = RT$$

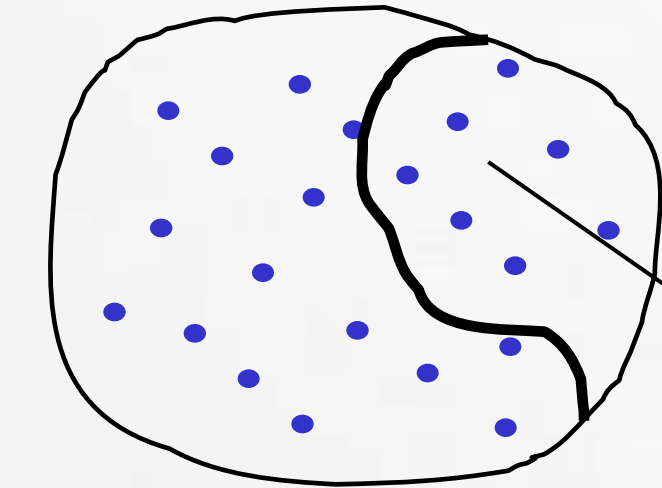
(Equation d'état de Clausius)

Comment écrire cette équation d'état pour n moles de gaz ?

Il faut se ramener à une mole (pour laquelle on connaît l'équation d'état) ;

$$P\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT \quad \text{soit} \quad P(V - nb) = nRT$$

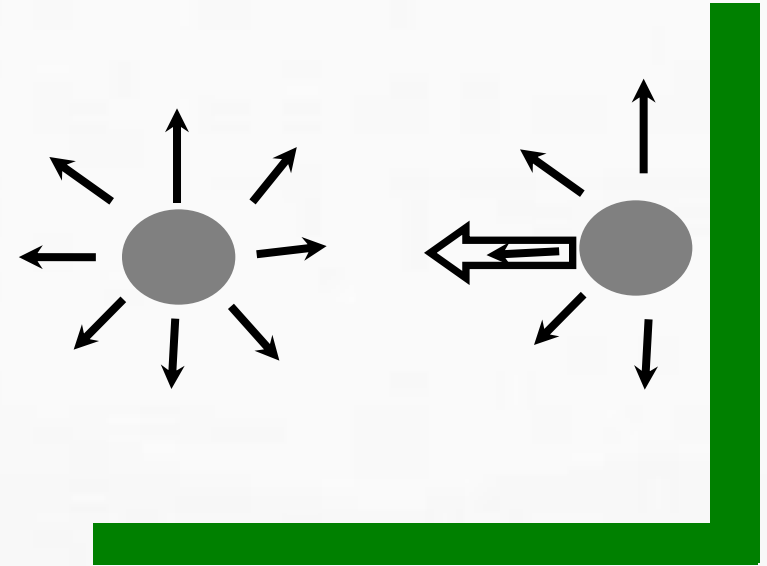
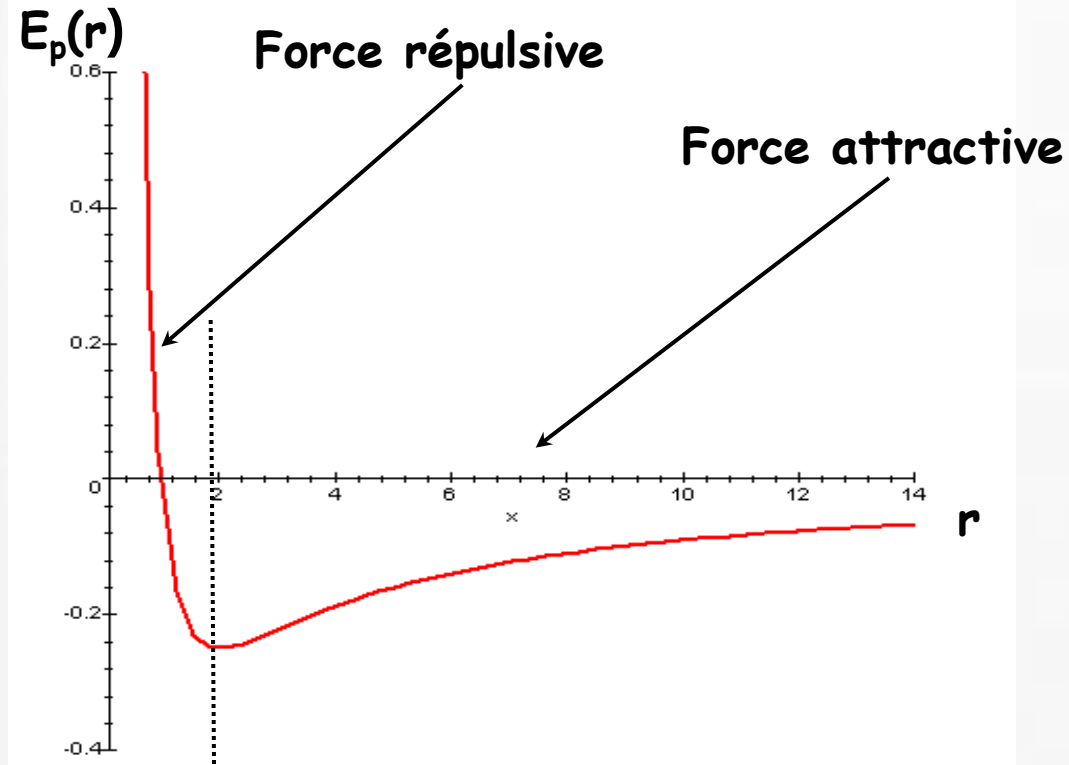
Le covolume est
multiplié par le nombre
de moles n



Volume V, température
T, pression P, n moles

Volume V/n,
température T,
pression P, 1 mole

3 - Les forces intermoléculaires :



Explication qualitative du terme correctif π de pression (pression interne)

$$(P + \Pi)(V - b) = RT \quad (1 \text{ mole})$$

4 - L'équation d'état de Van der Waals :

Van der Waals (physicien hollandais, 1837 - 1923) a proposé une équation d'état qui prend en compte à la fois le volume des particules et l'existence de forces intermoléculaires en moyenne attractives (à longue distance).

C'est une équation d'état phénoménologique (basée sur l'expérience), qui s'écrit (pour une mole de gaz) :

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \quad (1 \text{ mole})$$

a et b sont des constantes caractéristiques du gaz.

Pour n moles, on a (même méthode que pour le gaz de Clausius) :

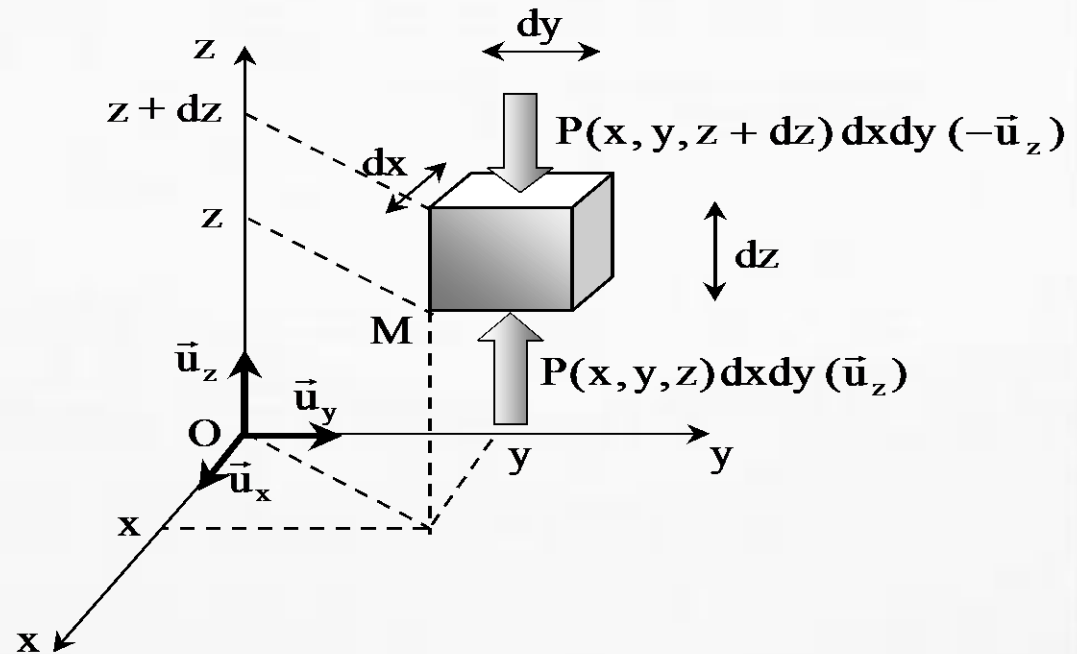
$$(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$$

III - « Un peu » de statique des fluides

1 - Démonstration générale de la loi fondamentale de l'hydrostatique des fluides :

On considère une particule de fluide de forme parallélépipédique.

La force résultante de pression qui s'exerce dans la direction (Oz) par exemple, est donnée par :



$$d\vec{F}_z = -P(x, y, z + dz) dx dy \vec{u}_z + P(x, y, z) dx dy \vec{u}_z$$

$$d\vec{F}_z = -\frac{\partial P(x, y, z)}{\partial z} (dx dy dz) \vec{u}_z$$

La force totale de pression subie par la particule de fluide peut ainsi s'écrire :

$$d\vec{F} = -\left(\frac{\partial P(x, y, z)}{\partial x} \vec{u}_x + \frac{\partial P(x, y, z)}{\partial y} \vec{u}_y + \frac{\partial P(x, y, z)}{\partial z} \vec{u}_z \right) d\tau$$

$$d\vec{F} = -(\vec{\text{grad}} P) d\tau$$

Lorsque la particule de fluide est soumise au champ de pesanteur, la condition d'équilibre (dans le référentiel du laboratoire) est :

$$-(\vec{\text{grad}} P) d\tau + (\mu d\tau) \vec{g} = \vec{0}$$

$$\vec{\text{grad}} P = \mu \vec{g}$$

Loi fondamentale de la
statique des fluides

Le champ de pesanteur étant vertical (axe dirigé vers le bas), on en déduit que la pression ne dépend que de la profondeur z et :

$$\frac{dP(z)}{dz} = \mu g \quad ; \quad dP(z) = \mu g \, dz$$

Si l'axe vertical est dirigé vers le haut :

$$\frac{dP(z)}{dz} = -\mu g \quad ; \quad dP(z) = -\mu g \, dz$$

Le calcul de la pression au sein d'un fluide nécessite la connaissance de la loi de variation de la masse volumique μ du fluide (en fonction de la profondeur (ou de l'altitude), de la pression, de la température, ...).

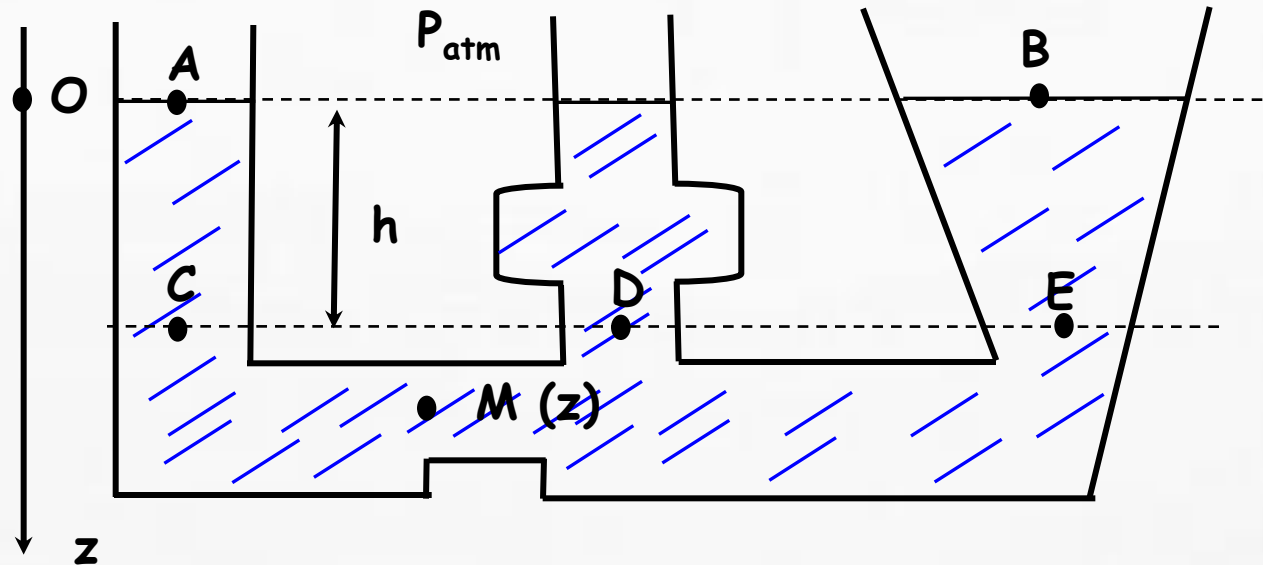
2 - Cas des fluides incompressibles :

Pour un fluide incompressible : $\mu = \mu_0 = \text{cste.}$

$$dP(z) = \mu g \, dz$$

$$P(z) - P_{atm} = \mu g \, z$$

$$P(z) = P_{atm} + \mu g \, z$$



Tous les points situés à une même profondeur subissent la même pression.

AN : Dans l'eau, la pression augmente de 1 bar tous les 10 m.

3 - Quelques exemples historiques classiques :

a - Retour sur le manomètre à liquide :

$$P_A = P_B = P_C$$

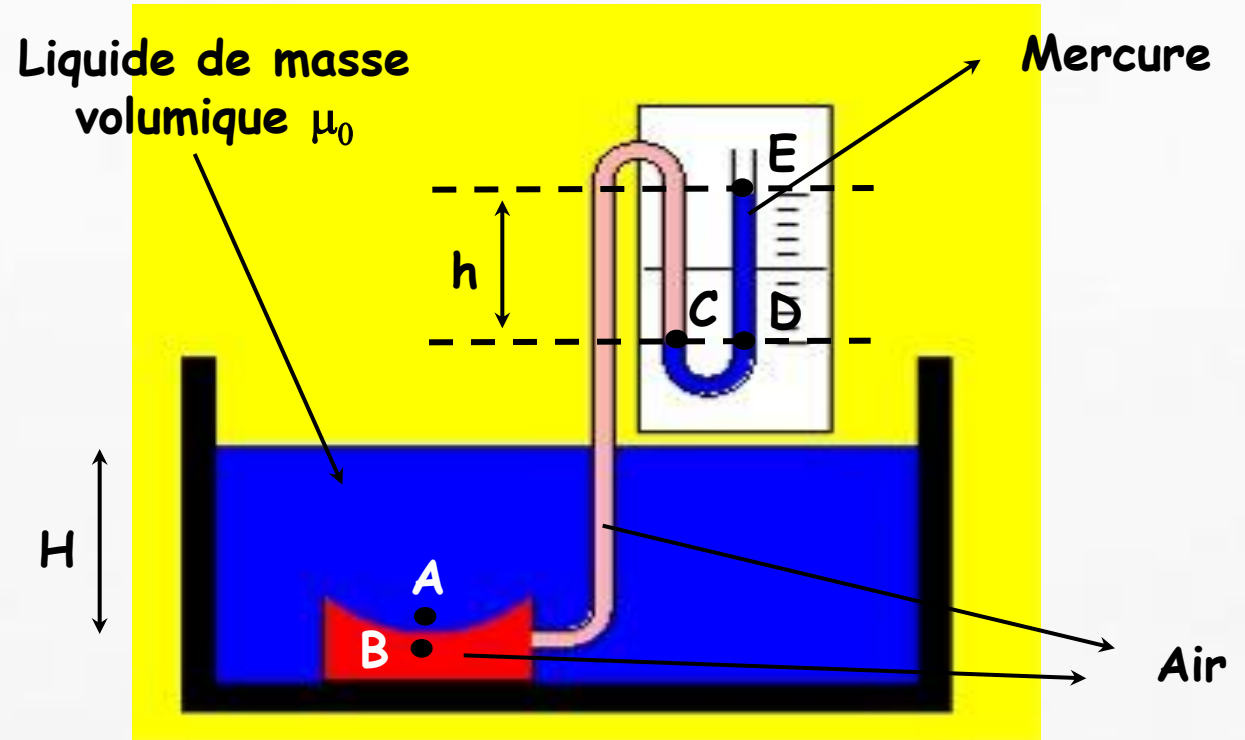
$$P_C = P_D$$

$$P_D = P_E + \mu_{\text{Hg}} gh$$

$$P_E = P_{\text{atm}}$$

$$P_A = P_{\text{atm}} + \mu_0 gH$$

$$\mu_0 gH = \mu_{\text{Hg}} gh$$



La surpression au sein du liquide vaut donc h cm de mercure.

b - L'expérience de Torricelli :

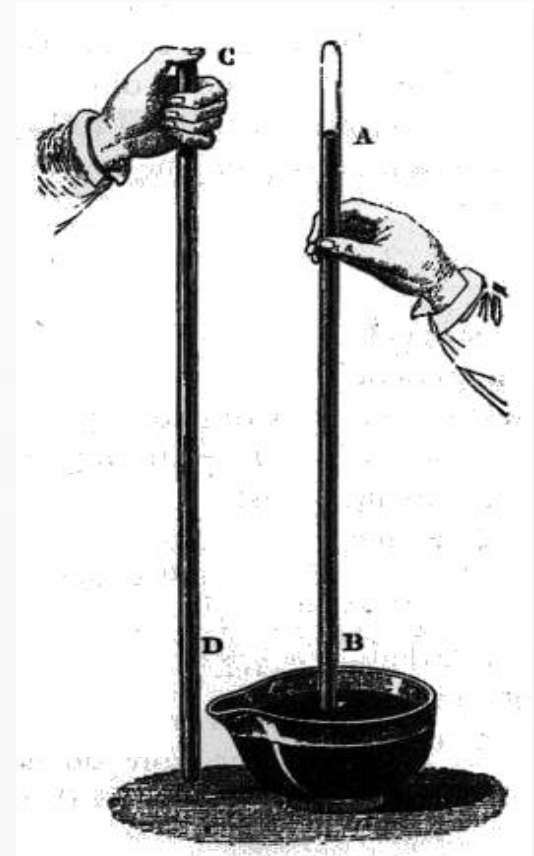
La première mesure de la pression atmosphérique a été réalisée par Torricelli (1608 - 1647), secrétaire et assistant de Galilée.

Le tube était rempli de mercure sur une hauteur de 1 m.

Renversé sur la cuve à mercure, il apparaîtrait :

*** Un vide dans le haut du tube.

*** Quelle que soit la forme du tube et son inclinaison, la hauteur de mercure est toujours la même et vaut de l'ordre de 76 cm (de mercure). Elle évolue en fonction du temps.



Dans le vide : $P(M_1) = 0$.

Dans le mercure :

*** $P(M_3) = P_{\text{atm}} = P_0$

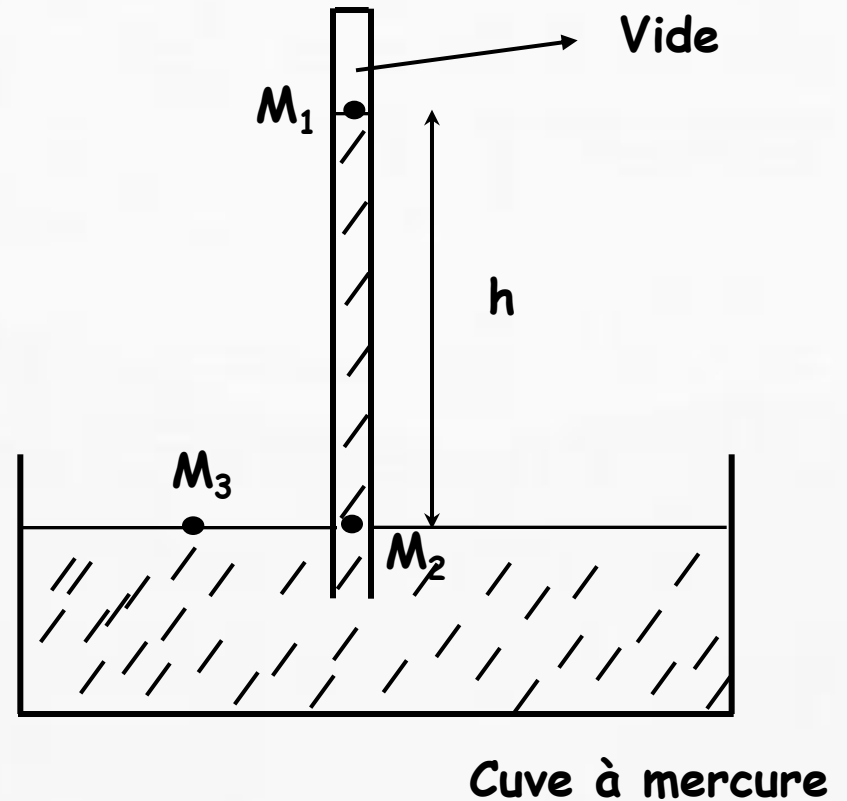
*** $P(M_2) = P(M_1) + \mu gh$

Par conséquent :

$$P_0 = \mu gh$$

La hauteur de la colonne de mercure mesure directement la pression atmosphérique, exprimée en cm de mercure.

La pression atmosphérique normale vaut 76 cm de mercure (1 013 hPa)



4 - La loi fondamentale en référentiel non galiléen :

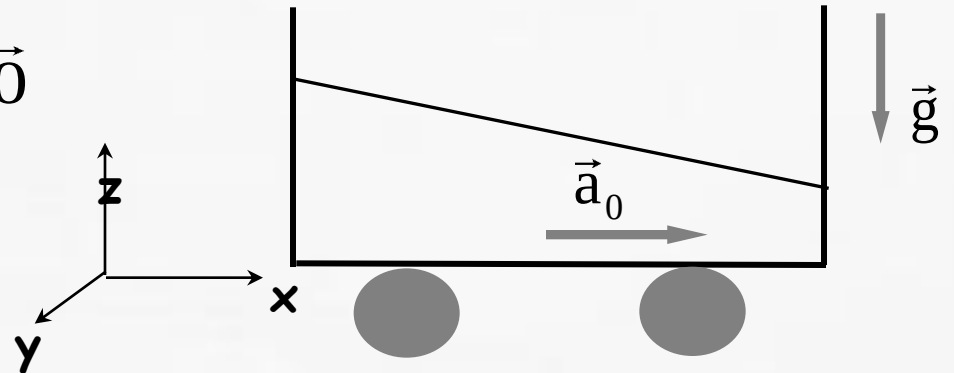
On prend l'exemple de la détermination de la surface libre d'un liquide dans un référentiel en translation accélérée :

« Un chariot rempli d'eau se déplace sur le sol horizontal avec une accélération constante a_0 portée par (Ox) . Quelle est l'allure de la surface libre du liquide lorsqu'elle est stabilisée ? »

La relation fondamentale de l'hydrostatique des fluides, dans le référentiel lié au chariot, s'écrit : (il faut prendre en compte la force d'inertie d'entraînement)

$$-\vec{\text{grad}}(P) d\tau + \mu \vec{g} d\tau + (-\mu \vec{a}_0 d\tau) = \vec{0}$$

$$\vec{\text{grad}}(P) = \mu(\vec{g} - \vec{a}_0)$$



Soit, en projection :

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -\mu a_0 \quad ; \quad \frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial P}{\partial z} = -\mu g$$

Par intégration « partielle » :

$$P(x, z) = -\mu a_0 x - \mu g z + \text{cste}$$

Sur la surface libre, $P(x, z) = P_{\text{atm}}$. L'équation de la surface libre est ainsi une droite :

$$z = -\frac{a_0}{g} x + (\text{cste})'$$

La nouvelle constante peut être connue en écrivant la conservation du volume de liquide dans le chariot.

5 - Etude de l'atmosphère terrestre :

a - Les différents modèles d'atmosphère terrestre :

On se limite à la Troposphère.

* Modèle isotherme : $T = T_0$

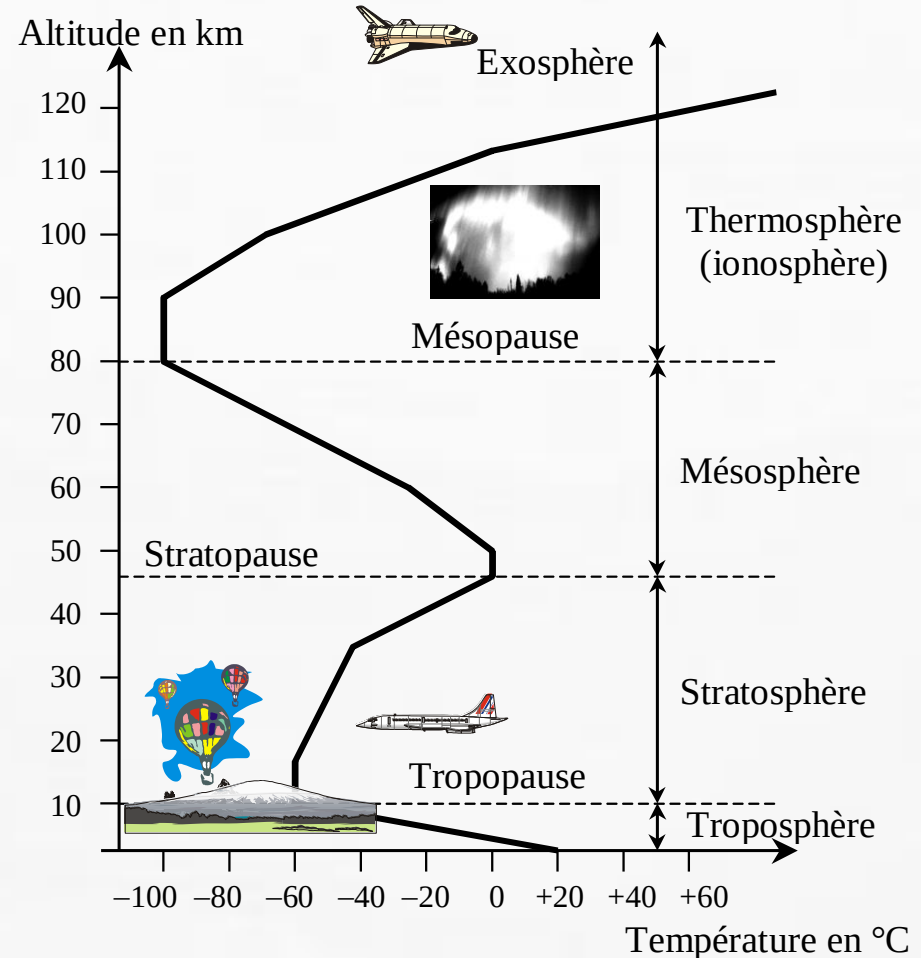
* Modèle à gradient de température uniforme :

$$T(z) = T_0 - az$$

Où z est l'altitude et a une constante qu'on peut évaluer à :

$$a = 8 \text{ K.km}^{-1}$$

* Modèle adiabatique



Dans tous les cas, l'atmosphère terrestre est supposée en équilibre et l'air est assimilé à un gaz parfait, de masse molaire $M_{\text{air}} = 29 \text{ g.mol}^{-1}$.



Manomètre anéroïde (à gauche) et manomètre enregistreur (à droite) : l'élément sensible est une capsule dont les déformations élastiques, en fonction des variations de pression, sont amplifiées. La capsule est reliée à un stylet encreur qui laisse une inscription sur une feuille millimétrée effectuant un tour hebdomadaire.

b - L'atmosphère terrestre isotherme :

$$P(z) = P(z + dz) + \mu_{\text{air}} g dz$$

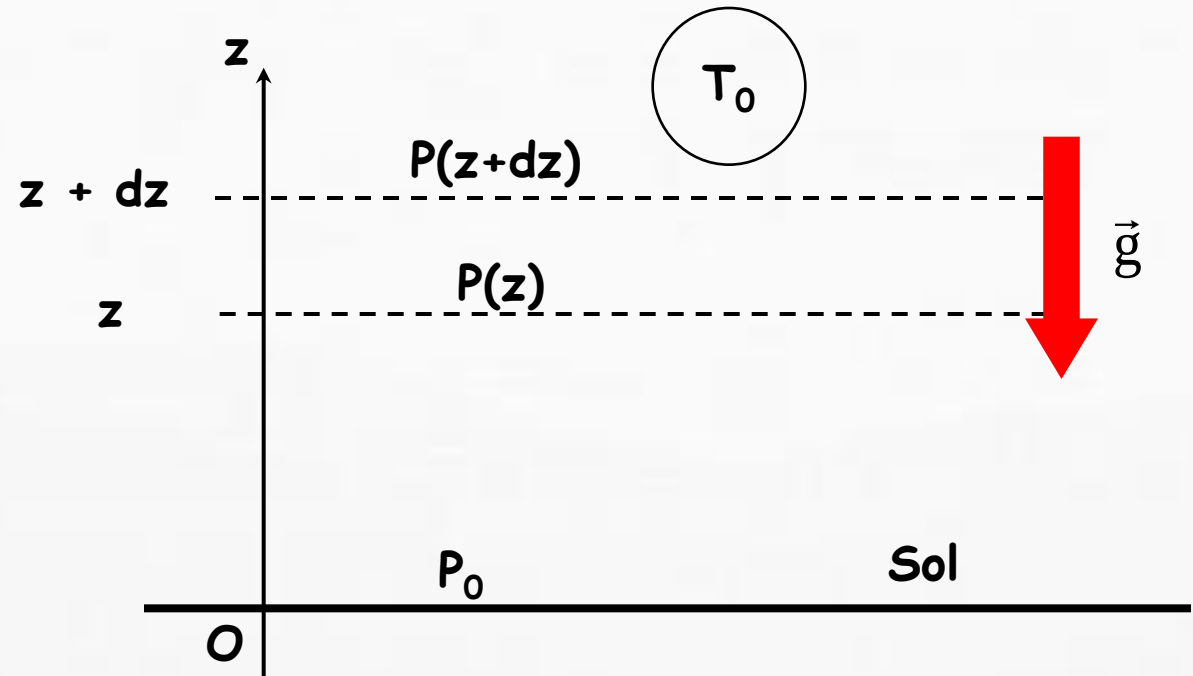
$$dP(z) = -\mu_{\text{air}} g dz$$

La masse volumique de l'air s'exprime en fonction de la pression et de la température constante T_0 :

$$\mu_{\text{air}} = \frac{P(z) M_{\text{air}}}{RT_0}$$

D'où :

$$dP(z) = -\frac{M_{\text{air}} g}{RT_0} P(z) dz$$



Soit, en séparant les variables :

$$\frac{dP(z)}{P(z)} = -\frac{M_{\text{air}} g}{RT_0} dz$$

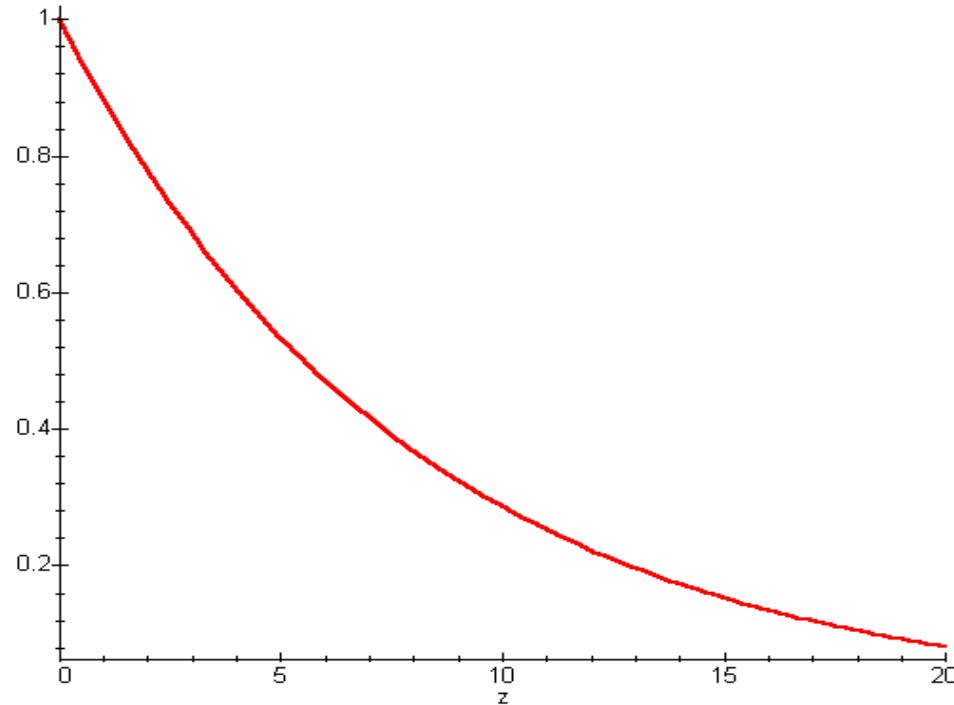
$$\int_{P_0}^{P(z)} \frac{dP(z')}{P(z')} = -\frac{M_{\text{air}} g}{RT_0} \int_0^z dz'$$

$$\ln\left(\frac{P(z)}{P_0}\right) = -\frac{M_{\text{air}} g}{RT_0} z \quad ; \quad \boxed{P(z) = P_0 e^{-\frac{M_{\text{air}} g}{RT_0} z}}$$

Numériquement :

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{z}{\delta}} \text{ avec } \delta \approx 8 \text{ km}$$

$P(z)$, en bar



z en km

Application : à partir de quelle hauteur h la pression atmosphérique diminue-t-elle de 1% (en partant du sol) ?

On trouve $h = 80$ m : voilà pourquoi on peut considérer que la pression dans un gaz est uniforme si les dimensions du récipient qui le contient restent modestes.

Au sein de l'atmosphère isotherme, on a :

$$\begin{aligned} \blacksquare \text{ Pression : } P(z) &= P_0 e^{-\frac{M_a g z}{RT}} \\ \blacksquare \text{ Densité particulaire : } n^*(z) &= \frac{N}{V} = n^*_0 e^{-\frac{M_a g z}{RT}} \\ \text{avec } P(z=0) &= P_0 \text{ et } n^*_0 = n^*(z=0) = \frac{\mathcal{N}_A P_0}{RT} \end{aligned}$$

La probabilité $dp(z)$, appelée « Poids de Boltzmann, pour une molécule de se trouver entre les altitudes z et $z + dz$ est :

$$dp(z) = A \exp\left(-\frac{E_p(z)}{k_B T}\right) dz \quad (E_p(z) = m_a g z \quad \text{et} \quad A = \text{cste})$$

Le facteur de Boltzmann est (compétition entre énergie potentielle et énergie thermique) :

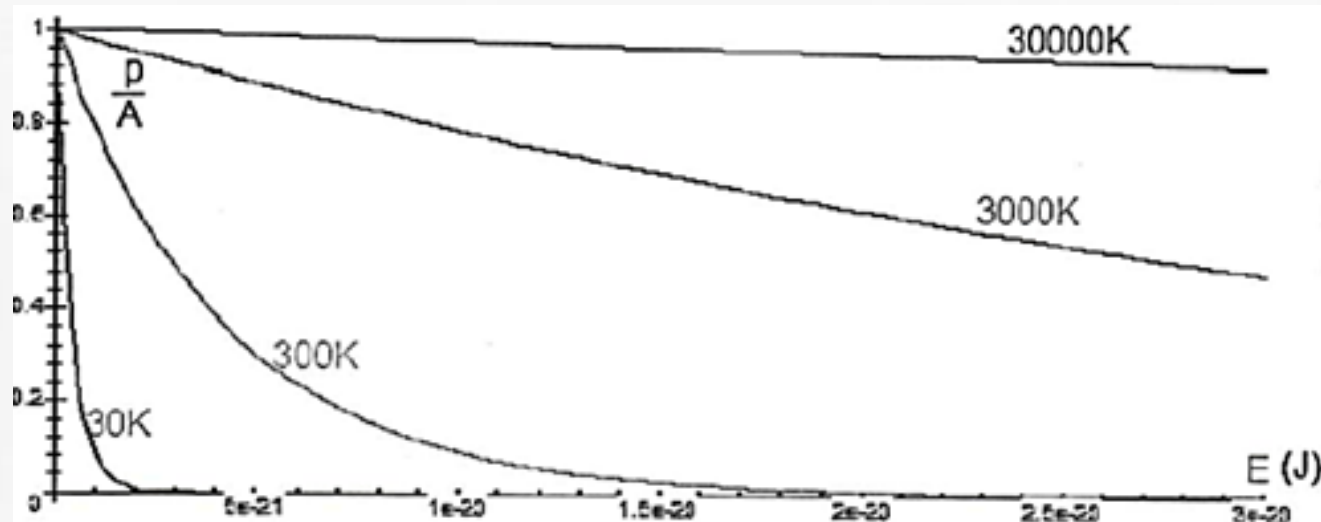
$$\exp\left(-\frac{E_p(z)}{k_B T}\right) = \exp(-\beta E_p(z)) \quad \left(\text{avec : } \beta = \frac{1}{k_B T} \right)$$

IV – Statistique de Boltzmann

Un système, constitué de particules indépendantes (sans interaction mutuelle), est à l'équilibre thermique au contact d'un thermostat de température T .

La probabilité p pour une particule d'être dans un état d'énergie E est proportionnelle au facteur de Boltzmann :

$$p = A \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = A \exp(-\beta E) \quad (A = \text{cste})$$



1 – Systèmes à spectre discret d'énergies : (Animation JJR)

Le système est composé de N particules identiques et indépendantes, ayant des niveaux d'énergie discrets et non dégénérés :

- * $E_1 < E_2 < E_3 \dots$
- * Niveau non dégénéré : un unique état quantique

La probabilité p_i pour une particule d'occuper l'état d'énergie E_i est :

$$p_i = A e^{-\frac{E_i}{k_B T}} = A e^{-\beta E_i} \quad \left(\text{Normalisation : } A = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \right)$$

Fonction de partition Z :

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad \text{et} \quad p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$$

Quelques grandeurs importantes :

Population d'un état d'énergie :

$$\langle N_i \rangle = N p_i = \frac{N}{Z} \exp(-\beta E_i) \quad (N : \text{nombre total de particules dans le système})$$

Rapport de probabilités entre deux états :

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

- La population de l'état de plus faible énergie est la plus élevée
- Si $k_B T \ll |E_j - E_i|$: $\langle N_j \rangle \ll \langle N_i \rangle$
- Si $k_B T \gg |E_j - E_i|$: $\langle N_j \rangle \approx \langle N_i \rangle$

Energie moyenne et fluctuations d'énergie :

Energie moyenne d'une particule :

$$\begin{aligned}\langle E_{\text{particule}} \rangle &= \sum_i p_i E_i \\ \langle E_{\text{particule}} \rangle &= \frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{Z} = \frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln(Z))\end{aligned}$$

Energie moyenne du système :

L'énergie moyenne d'un système composé de N particules identiques et indépendantes vaut :

$$\langle E \rangle = N \langle E_{\text{particule}} \rangle = N \sum_i p_i E_i = \sum_i \langle N_i \rangle E_i$$

$$\langle E \rangle = -N \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln(Z))$$

Fluctuations de l'énergie :

On définit la variance V et l'écart type :

$$V = \left\langle \left(E_{\text{particule}} - \langle E_{\text{particule}} \rangle \right)^2 \right\rangle = \langle E_{\text{particule}}^2 \rangle - \langle E_{\text{particule}} \rangle^2$$

$$\sigma(E_{\text{particule}}) = \Delta E_{\text{particule}} = \sqrt{V} = \sqrt{\sum_i p_i E_i^2 - \left(\sum_i p_i E_i \right)^2} \quad (\text{écart type})$$

Les N particules sont indépendantes. Leurs énergies sont des variables aléatoires indépendantes.

La variance d'une somme de variables aléatoires indépendantes est égale à la somme de leurs variances :

$$\sigma^2(E) = N \sigma^2(E_{\text{particule}}) \quad ; \quad \sigma(E) = \Delta E = \sqrt{N} \sigma(E_{\text{particule}})$$

Fluctuations relatives de l'énergie du système :

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

$\langle E_{\text{particule}} \rangle$ et $\sigma(E_{\text{particule}})$ peuvent être du même ordre de grandeur.

Pour un système thermodynamique :

$$N \approx N_A \quad \text{donc} \quad \frac{\sigma(E)}{\langle E \rangle} \approx \frac{1}{10^{12}} \ll 1$$

$$E \approx U = \langle E \rangle$$

2 – Systèmes à deux niveaux d'énergie non dégénérés :

- Cristal paramagnétique : il contient des atomes ou des ions de spin 1/2.

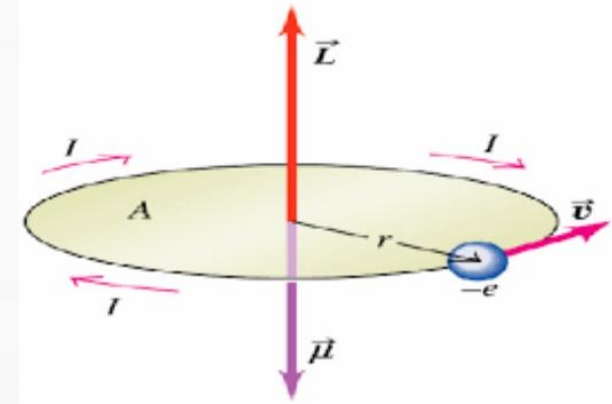
Soumis à un champ magnétique extérieur, l'énergie du cristal devient $E = -\vec{M} \cdot \vec{B}$.

Si les deux vecteurs sont parallèles :

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{B} = \pm \mu_B \cdot B$$

μ_B est le magnéton de Bohr (moment magnétique de l'atome de Bohr) :

$$\mu_B = |iS| = \frac{e}{T} \pi r^2 = \frac{e}{2\pi r / v} \pi r^2 = \frac{e}{2} r v = \frac{e}{2m} L_0 = \frac{e}{2m} \hbar$$

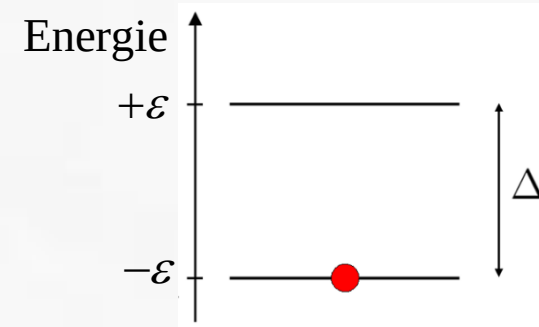


- Un système à N niveaux d'énergie (comme un atome) dont les deux premiers niveaux ont des énergies faibles par rapport aux autres. A « faible » température, seuls les deux premiers niveaux seront peuplés.

Dans la suite, on étudie un système à deux niveaux d'énergie :

$-\varepsilon$ pour le niveau fondamental

$+\varepsilon$ pour l'état excité

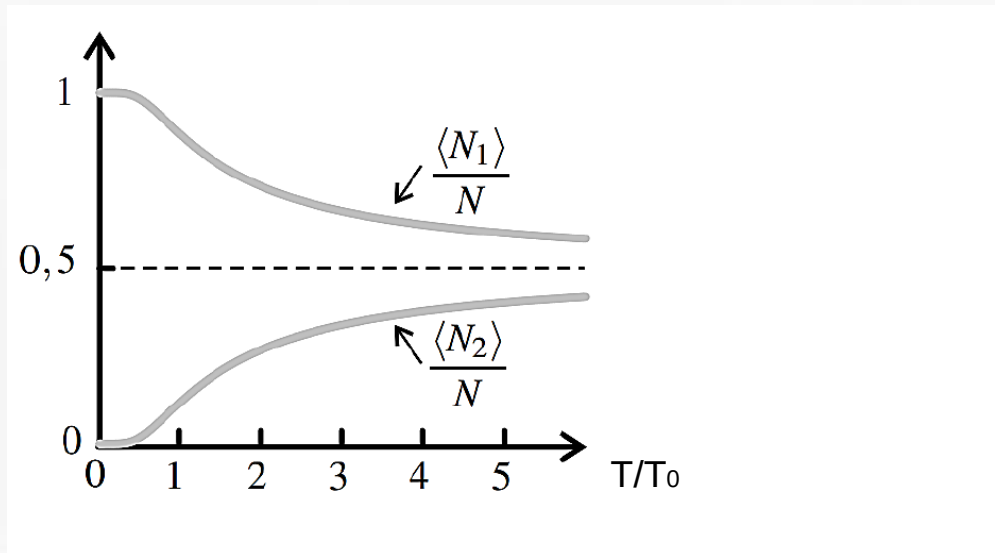


- Populations des états :

$$\langle N_1 \rangle = \frac{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{2 \operatorname{ch}(\frac{\varepsilon}{k_B T})} N \quad ; \quad \langle N_2 \rangle = \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{2 \operatorname{ch}(\frac{\varepsilon}{k_B T})} N$$

Basse température : $T \ll T_0 = \frac{\varepsilon}{k_B} : \langle N_1 \rangle \approx N \text{ et } \langle N_2 \rangle \approx 0$

Haute température : $T \gg T_0 = \frac{\varepsilon}{k_B} : \langle N_1 \rangle \approx \langle N_2 \rangle \approx \frac{N}{2}$

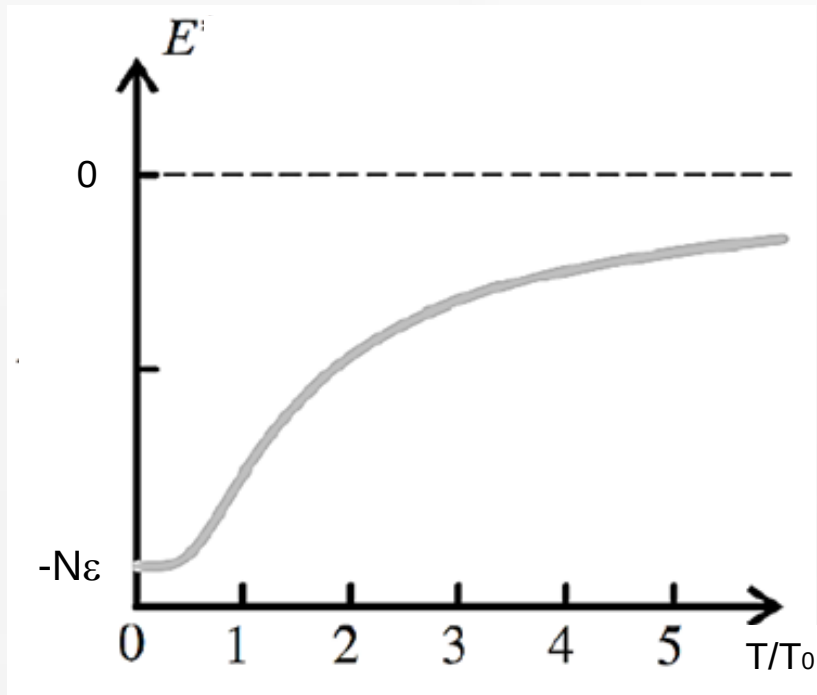


- Energie moyenne d'une particule :

$$\langle E_{\text{particule}} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln(Z)) = -\varepsilon \operatorname{th}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

- Energie moyenne du système (N particules identiques et indépendantes) :

$$E = \langle E \rangle = -N \varepsilon \operatorname{th}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

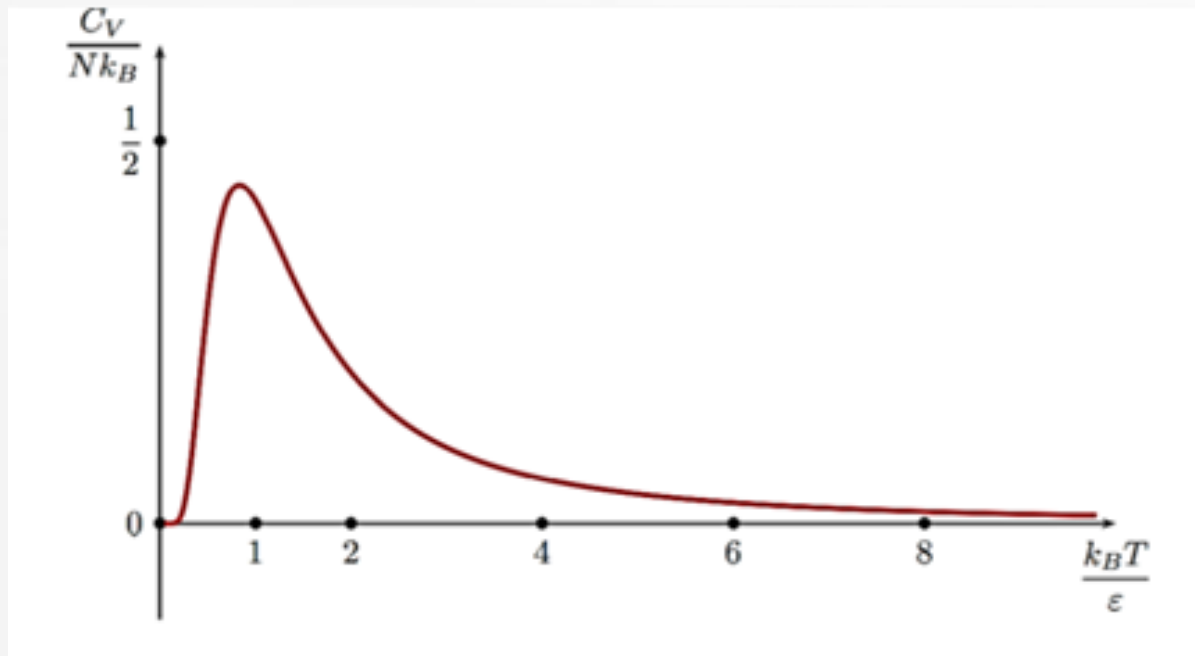


$$T \ll T_0 : \langle E \rangle \approx -N\varepsilon$$

$$T \gg T_0 : \langle E \rangle \approx 0^-$$

Capacité thermique à volume constant :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = N \frac{\varepsilon^2}{k_B T^2} \left(1 - \text{th}^2 \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right) \right)$$



Pour $T \ll T_0$, $C_V \approx 0$

Pour $T \gg T_0$, $C_V \approx 0$

Pour $T \approx T_0$, C_V est maximale

Autour de T_0 , les populations varient le plus vite avec la température.

Capacité thermique à volume constant et fluctuations de l'énergie totale :

$$\sigma(E_{\text{particule}}) = \Delta E_{\text{particule}} = \sqrt{\langle E_{\text{particule}}^2 \rangle - \langle E_{\text{particule}} \rangle^2}$$

$$\sigma(E_{\text{particule}}) = \sqrt{\varepsilon^2 - \left(\varepsilon \operatorname{th}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right)^2} = \varepsilon \sqrt{1 - \operatorname{th}^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}$$

$$\sigma(E) = \sqrt{N} \varepsilon \sqrt{1 - \operatorname{th}^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}$$

$$\sigma(E) = \Delta E = \sqrt{C_V k_B} T$$

On évalue le rapport :

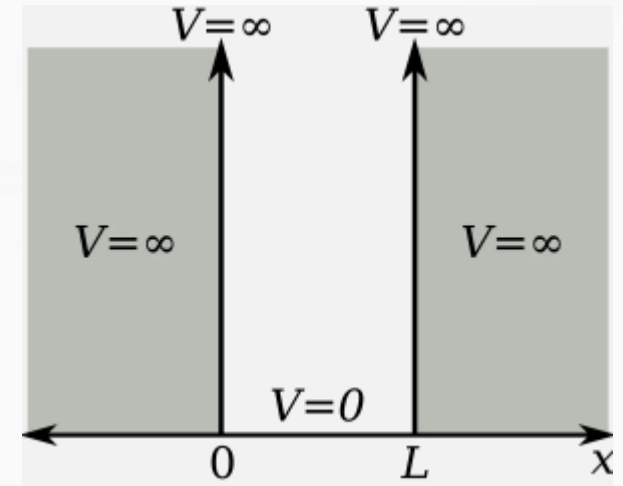
$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\sqrt{C_V k_B} T}{E} = \frac{\sqrt{(3Nk_B/2)k_B} T}{3Nk_B T/2} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1 \quad (E \approx U = \langle E \rangle, \text{ diapo 43})$$

3 - Système de N particules dans un puits de potentiel infini à 1 dimension :

$$E_n = n^2 \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \right) = n^2 E_1$$

Probabilité pour une particule d'avoir l'énergie E_n :

$$p(E_n) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_n) \quad \text{avec} \quad Z = \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\beta E_n)$$



Pour une mole d'un GP dans un récipient de taille 10 cm, n est « grand » et l'énergie n'est pas quantifiée. Le nombre (dn) d'états quantiques d'énergie comprise entre E et $E+dE$ est :

$$n = \frac{1}{\sqrt{E_1}} \sqrt{E} \quad \text{et} \quad n + dn = \frac{1}{\sqrt{E_1}} \sqrt{E + dE}$$

$$dn = \frac{1}{2\sqrt{E_1}} \frac{dE}{\sqrt{E}}$$

Probabilité pour que l'énergie de la particule soit comprise entre E et $E+dE$:

$$dp(E) = \frac{1}{2\sqrt{E_1}} \frac{dE}{\sqrt{E}} \frac{1}{Z} e^{-\beta E} = A \frac{1}{\sqrt{E}} e^{-\beta E} dE \quad \left(A = \frac{1}{2\sqrt{E_1}} \frac{1}{Z} \right)$$

$$\int_0^\infty A \frac{1}{\sqrt{E}} e^{-\beta E} dE = 1 \quad \text{donc} \quad A = \frac{1}{\sqrt{\pi k_B T}} \quad \left(\text{Poser : } u = \sqrt{\beta E} \quad ; \quad \int_0^\infty \exp(-u^2) du = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right)$$

$$dp(E) = \frac{1}{\sqrt{\pi k_B T}} \frac{1}{\sqrt{E}} e^{-\beta E} dE$$

Energie moyenne d'une particule :

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty E dp(E) = \frac{1}{\sqrt{\pi k_B T}} \int_0^\infty \sqrt{E} e^{-\beta E} dE = \frac{1}{2} k_B T \quad \left(\int_0^\infty u^2 e^{-u^2} du = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \right)$$

Dans un récipient à 3 dimensions (équipartition de l'énergie) :

$$\langle E \rangle = 3 \frac{1}{2} k_B T = \frac{3}{2} k_B T$$

4 – Distribution des vitesses de Maxwell – Boltzmann pour un GP : [\(Animation JJR\)](#)

Pour un gaz sans interaction composé de particules identiques et ponctuelles :

$$\text{Mouvement selon (Ox)} : dP_x = \frac{1}{Z_x} \exp\left(-\beta \frac{mv_x^2}{2}\right) dv_x \quad \left(Z_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta \frac{mv_x^2}{2}\right) dv_x \right)$$

Probabilité dP de trouver une particule avec un vecteur vitesse compris entre $\vec{v}$ et $\vec{v} + d\vec{v}$:

$$dP = \frac{1}{Z} \exp\left(-\beta \frac{mv^2}{2}\right) dv_x dv_y dv_z \quad \left(Z = \iiint_{(v_x, v_y, v_z)} \exp\left(-\beta \frac{mv^2}{2}\right) dv_x dv_y dv_z = Z_x^3 \right)$$

L'énergie moyenne d'une particule est : $\langle E_{\text{particule}} \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln(Z))$

$$Z = Z_x^3 = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta \frac{mv_x^2}{2}\right) dv_x \right)^3 = \left(\frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2} = \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{3/2}$$

L'énergie cinétique moyenne d'une particule vaut donc :

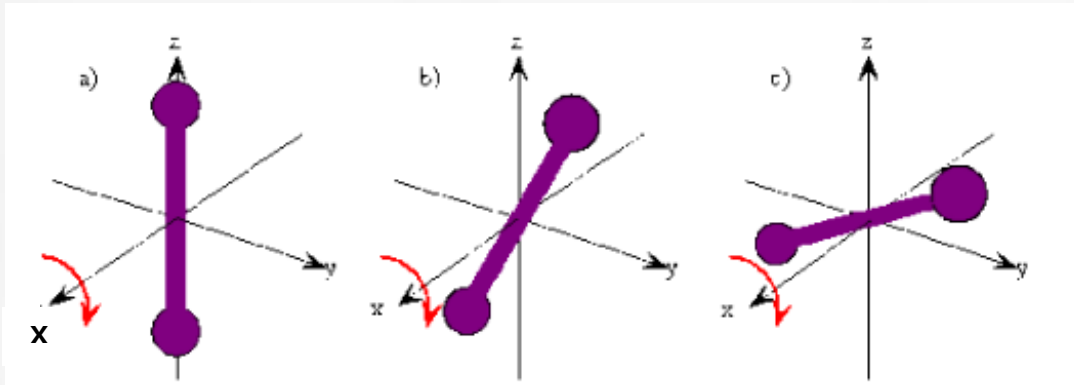
$$\langle E_{\text{particule}} \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \left(\frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2} \right) = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\left\langle \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Théorème de l'équipartition de l'énergie :

Chaque degré de liberté (de translation, ici) possède, en moyenne, l'énergie $\frac{1}{2} k_B T$.

Pour un gaz parfait diatomique : 2 degrés de liberté de rotation supplémentaires



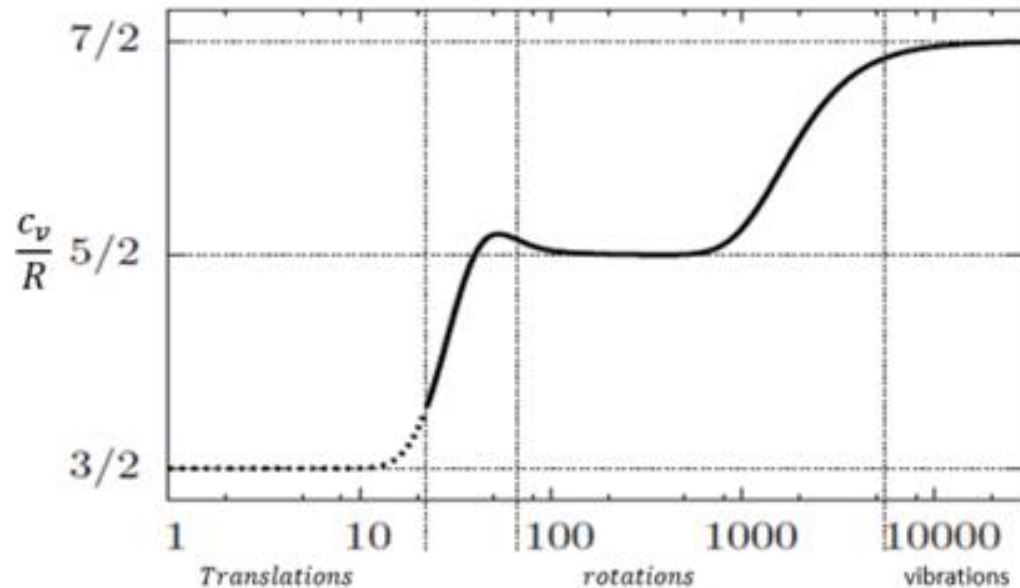
$$\langle E_{\text{rotations}} \rangle = 2 \frac{k_B T}{2} = k_B T$$

Pour un gaz parfait diatomique à haute température : 2 degrés de liberté de vibration supplémentaires



$$E_{\text{vibrations}} = \frac{1}{2} k \xi^2 + \frac{1}{2} m^* \dot{\xi}^2 \quad (m^*, \text{masse "réduite"})$$

$$\langle E_{\text{vibrations}} \rangle = 2 \frac{k_B T}{2} = k_B T$$



Capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz diatomique

L'échelle des températures est logarithmique

Théorème de l'équipartition de l'énergie :

Chaque terme quadratique énergétique

vaut, en valeur moyenne : $\frac{k_B T}{2}$

$$\left\langle \frac{1}{2} k \xi^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m^* \dot{\xi}^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} J \Omega^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

5 – Capacité thermique des solides : Lien vers « Hyperphysics »

Modèle classique de Dulong et Petit (particules identiques et indépendantes) :

Chaque atome du réseau cristallin ressent une force de rappel « moyenne » due à son environnement :

$$\mathcal{E}_{\text{particule}} = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 + \frac{1}{2} k \vec{r}^2$$

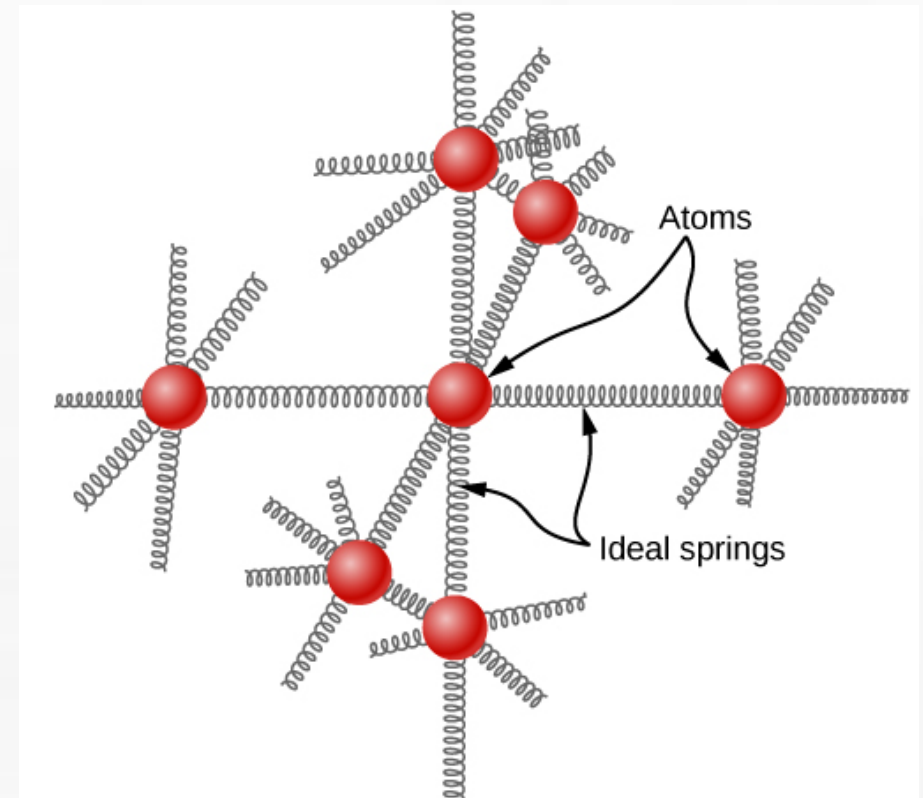
$$\langle \mathcal{E}_{\text{particule}} \rangle = 6 \frac{1}{2} k_B T = 3 k_B T$$

L'énergie interne molaire est :

$$U = 3RT$$

Capacité thermique molaire à volume constant

(loi de Dulong et Petit) : $C_V = 3R$



Modèle d'Einstein :

Chaque atome du réseau cristallin est un oscillateur quantique :

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

La fonction de partition est :

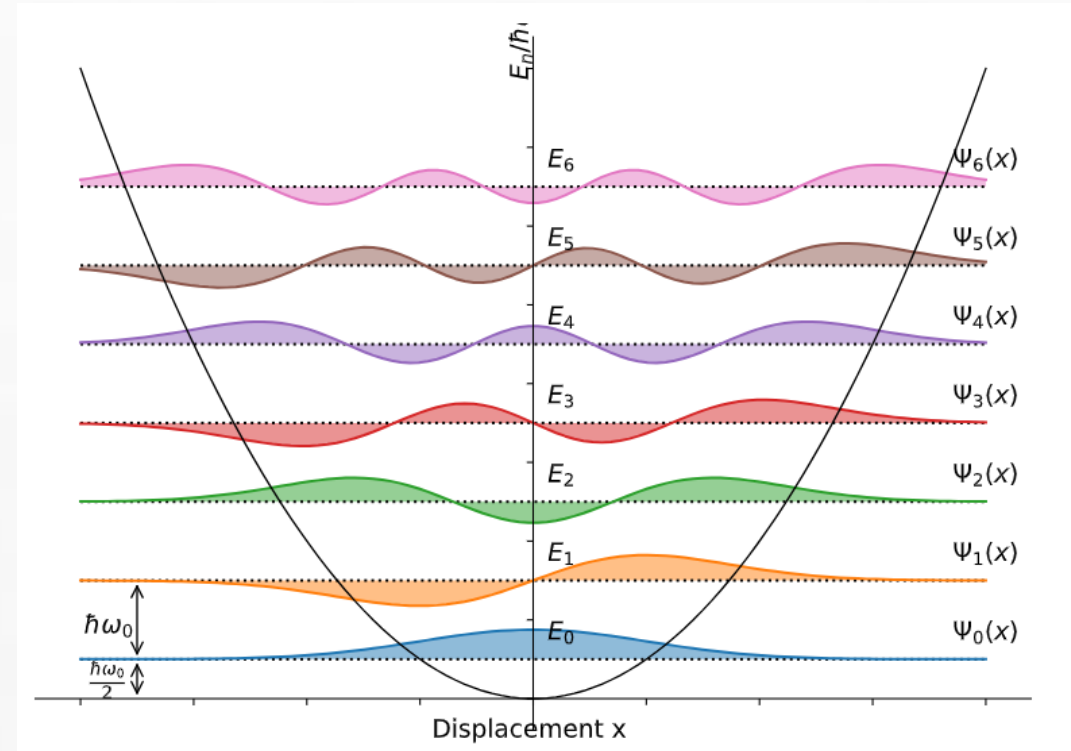
$$Z = \sum_0^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n} = e^{-\frac{\beta h \nu}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta h \nu}}$$

L'énergie moyenne d'une particule est :

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{d}{d\beta} (\ln(Z)) = \frac{1}{2} h \nu + \frac{h \nu}{e^{\beta h \nu} - 1}$$

Pour une mole de solide ($3N_A$ oscillateurs) :

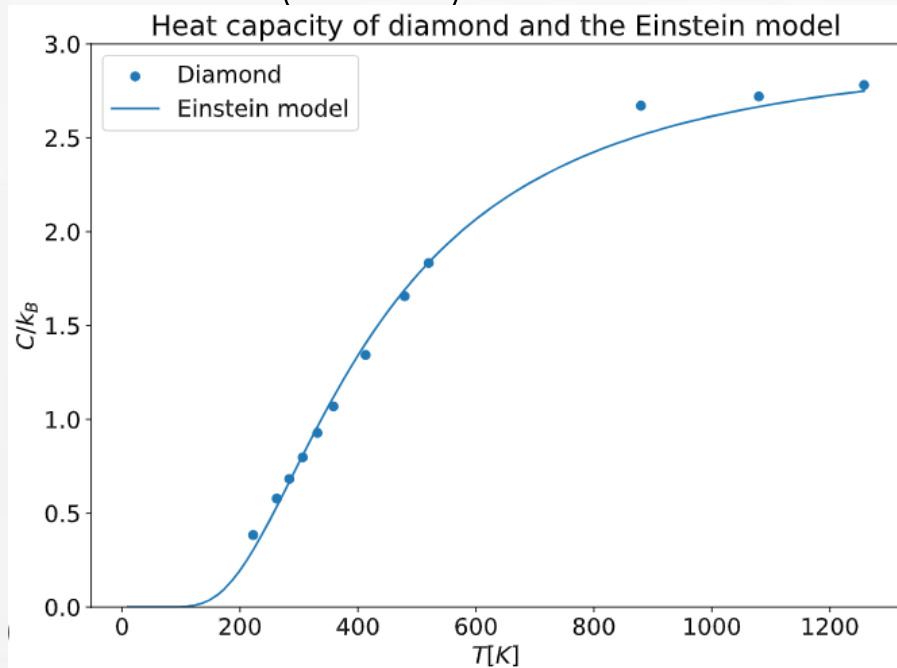
$$U = 3N_A \left(\frac{1}{2} h \nu + \frac{h \nu}{e^{\beta h \nu} - 1} \right)$$



La capacité thermique molaire à volume constant est :

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{dU}{d\beta} \frac{d\beta}{dT} = 3R (\beta h \nu)^2 \frac{e^{\beta h \nu}}{(e^{\beta h \nu} - 1)^2}$$

$$C_V = 3R \frac{\left(\frac{T_E}{T}\right)^2 e^{\frac{T_E}{T}}}{\left(e^{\frac{T_E}{T}} - 1\right)^2} \quad \left(\beta = \frac{1}{k_B T} ; h \nu = k_B T_E, \text{ avec } T_E : \text{température d'Einstein} \right)$$



$$T \gg T_E : C_V \approx 3R$$

$$T \ll T_E : C_V \approx 3R \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}}$$

Champ moyen :

Dans un solide, les interactions entre particules ne sont jamais négligeables. Le modèle proposé par Einstein suppose néanmoins que chacun des atomes ou ions du cristal vibre autour de sa position d'équilibre indépendamment des autres. Le principal intérêt du modèle d'Einstein réside dans sa très grande *simplicité*; mais, de façon plus précise, la possibilité de ramener l'étude d'un solide à celle d'un système de *particules indépendantes* découle de ce que l'on nomme une « *approximation de champ moyen* ».

Considérons en effet l'un quelconque des N atomes ou ions qui constituent le cristal. En première approximation, il ressent l'influence des $(N - 1)$ autres particules de façon globale, à travers une *énergie potentielle moyenne* $u_m(\vec{r})$, dépendant de sa position $\vec{r}$, mais pas de celle des autres particules. Repérons $\vec{r}$ par rapport à la position d'équilibre de l'atome considéré, et supposons pour simplifier que le potentiel moyen est isotrope, c'est-à-dire fonction seulement de la distance r à la position d'équilibre. Comme l'atome s'en écarte peu, nous développons le potentiel moyen $u_m(r)$ au voisinage de $r = 0$; ce point correspond à un *minimum* du potentiel moyen, de sorte que

$$\frac{du_m}{dr}(0) = 0 ; \quad \frac{d^2 u_m}{dr^2}(0) \hat{=} K > 0 .$$

Nous avons donc, à l'ordre non trivial le plus bas en r ,

$$u_m(r) \simeq -u_0 + (K/2)r^2 ,$$

où u_0 est l'énergie de liaison (positive) par atome dans le cristal.

A cette approximation, chaque atome ou ion du réseau constitue un oscillateur harmonique à trois dimensions, puisque son énergie s'écrit (m étant sa masse)

$$\varepsilon = \frac{\vec{p}^2}{2m} - u_0 + \frac{K}{2} r^2 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{K}{2} (x^2 + y^2 + z^2) - u_0 .$$

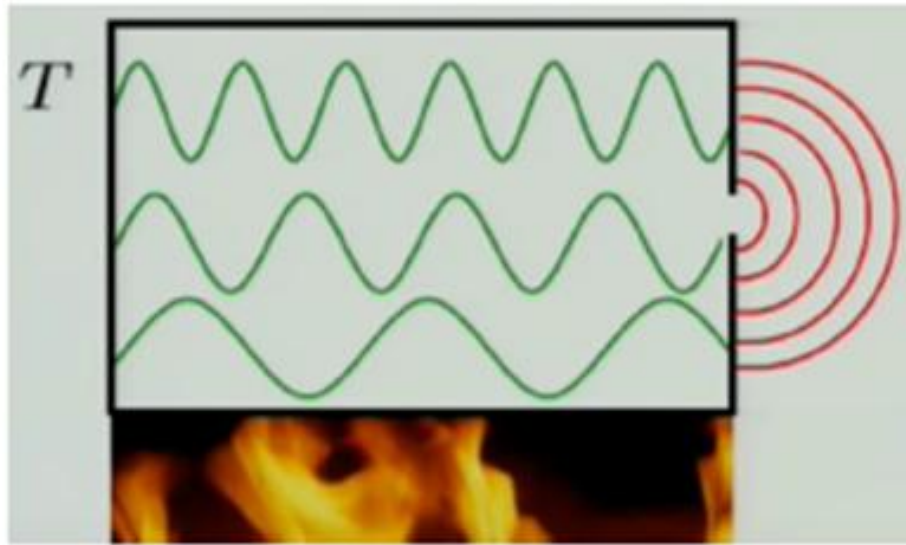
Les vibrations du cristal sont alors décrites comme un *système de N oscillateurs harmoniques à 3 dimensions indépendants*, ayant tous même pulsation

$$\omega_E = \sqrt{K/m} .$$

Rayonnement du corps noir :

On rappelle qu'un corps noir est un corps dont le pouvoir absorbant vaut 1. C'est-à-dire qu'il absorbe toute la puissance reçue. Néanmoins ce corps émet aussi un rayonnement électromagnétique.

Un corps noir est modélisé par une cavité portée à une température T , dont les parois sous agitation thermique se comporte comme un ensemble d'oscillateurs chargés qui rayonnent une onde électromagnétique qui se propage à l'intérieur de la cavité. Si on fait un petit trou on peut récupérer une partie de la puissance électromagnétique rayonnée.



volcan sous-marin actif

Une des expériences importantes, qui ont donné naissance à la mécanique quantique, est l'analyse du rayonnement du corps noir qui a amené Planck à postuler que l'interaction entre la matière et la lumière se fait par quantum d'énergie ε_n

$$\varepsilon_n = nh\nu \text{ où } h \text{ est la constante de Planck } h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s.}$$

L'énergie moyen d'un oscillateur est déterminée en utilisant la loi de Boltzmann :

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{+\infty} \varepsilon_n e^{-\beta \varepsilon_n}}{\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta \varepsilon_n}}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta nh\nu}}{\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta nh\nu}}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial \ln(\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta nh\nu})}{\partial \beta}$$

$$\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta nh\nu} \text{ est la somme d'une suite géométrique de raison } e^{-\beta h\nu}$$

On obtient $\langle \varepsilon \rangle = h\nu \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}$ Calcul de dN

En multipliant par le nombre de modes $dN = V 8\pi \frac{\nu^2 d\nu}{c^3}$ de fréquence entre ν et $\nu + d\nu$, qui peuvent s'établir à l'intérieur de la cavité, on peut déduire

l'énergie par unité de volume transportée par les photons dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + d\nu$:

$$du = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

D'où la densité spectrale

$$u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

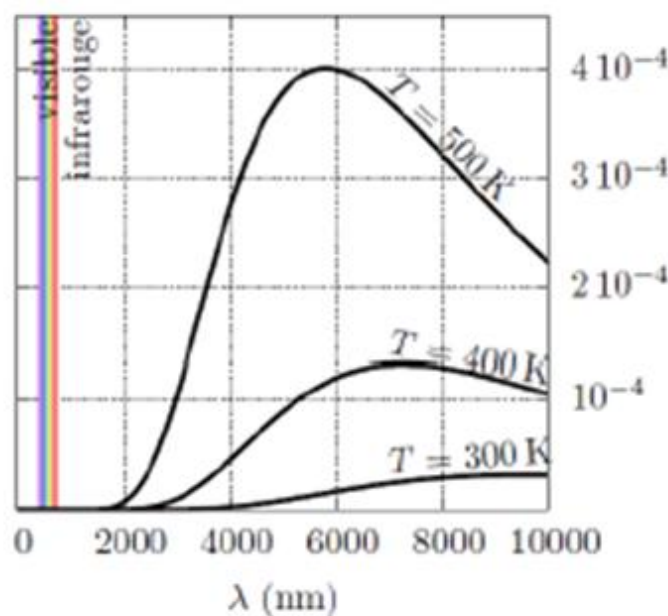
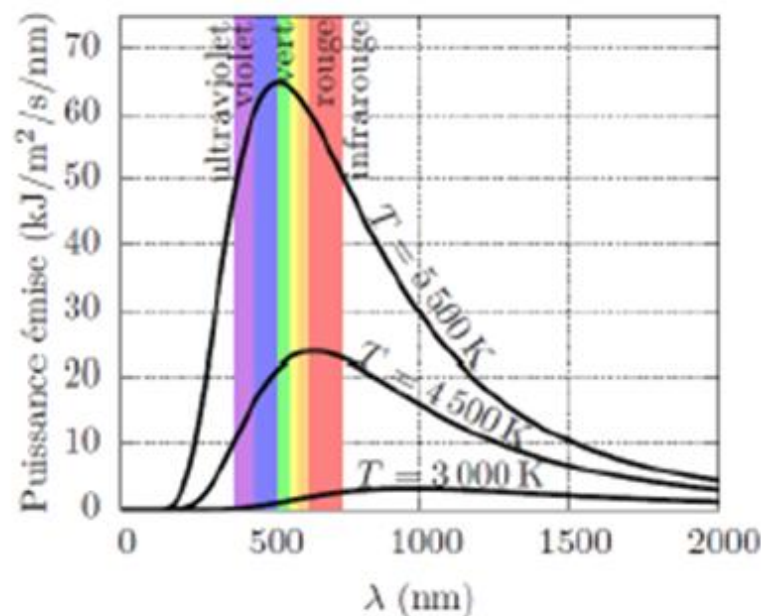
En fonction de la longueur d'onde :

$$u_\lambda = -u_\nu \frac{d\nu}{d\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1}$$

On trouve par dérivation que la longueur d'onde λ_{max} autour de laquelle il y a le plus d'énergie transportée vérifie :

$$e^{\frac{\beta hc}{\lambda_{max}}} \left(5 - \frac{\beta hc}{\lambda_{max}} \right) = 5$$

qui se résout numériquement en $\frac{\beta hc}{\lambda_{max}} = 4.965$ c'est-à-dire $\lambda_{max} T = 2,9 \cdot 10^6 \text{ nm} \cdot K$ en accord avec la loi de déplacement de Wien.



Intensité lumineuse émise par un corps noir en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures

APPLICATIONS

a) rayonnement des étoiles

L'étude du rayonnement des étoiles permet de déterminer de précieuses informations. Un diagramme de Hertzsprung-Russel représente la luminosité d'une étoile en fonction de la température associée à son spectre en supposant un modèle de corps noir. Les différents types d'étoiles se situent en des points différents sur ce diagramme. On identifie notamment la séquence principale qui donne l'évolution (depuis le coin gauche supérieur jusqu'au coin droit inférieur) de certaines étoiles. A partir d'une mesure de la température on peut en déduire l'âge de l'étoile et en comparant la luminosité mesurée à la luminosité attendue on peut aussi calibrer l'atténuation du rayonnement entre l'étoile et l'observateur. Certaines étoiles subissent des modifications importantes et quittent la séquence principale au cours de leur vie pour se transformer par exemple en géantes très lumineuses.

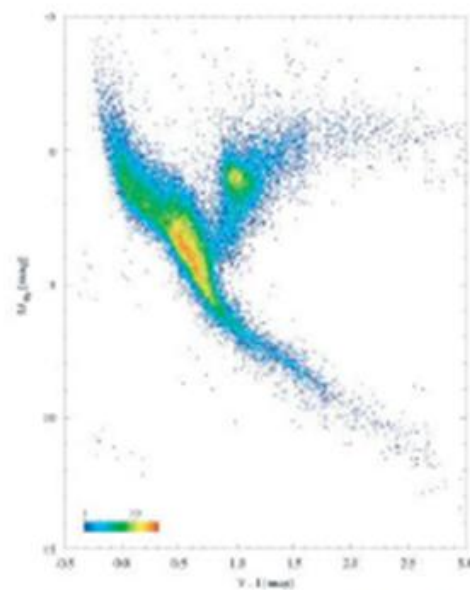
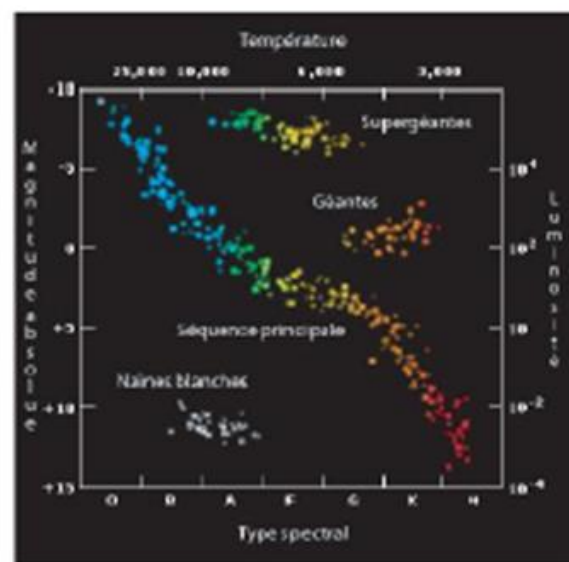
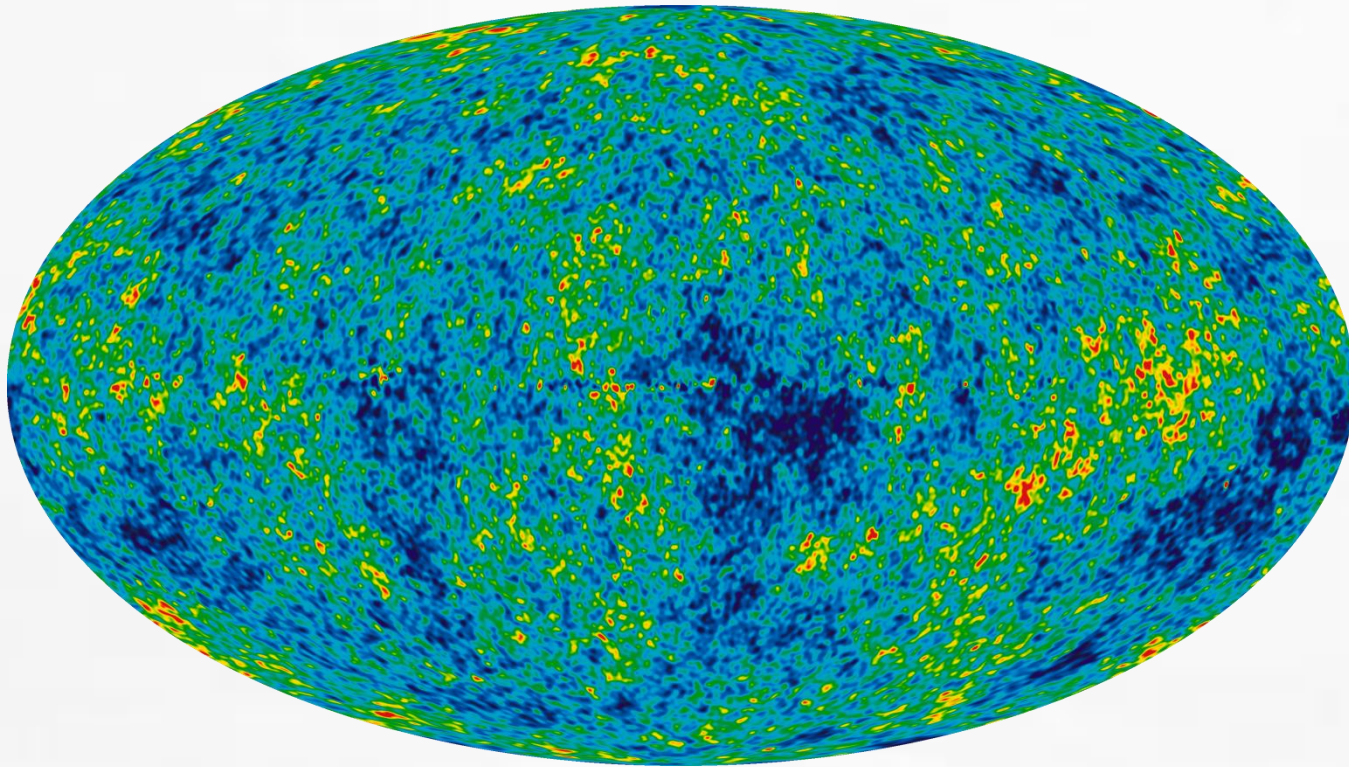


Diagramme de Hertzsprung-Russel. A gauche, représentation schématique. A droite diagramme mesuré (source : site de l'ESA)

b) Fond diffus cosmologique

Depuis le Big Bang l'univers subit une expansion et un refroidissement. Le rayonnement appelé fond diffus cosmologique a été observé pour la première fois par Penzias et Wilson en 1964 dans le domaine micro-ondes (température moyenne très basse, de l'ordre de 3 kelvins (K)). Aujourd'hui de nombreuses études astrophysiques reposent sur la caractérisation des très faibles variations spatiales de ce rayonnement (satellites COBE, WMAP, et PLANCK)



Système à trois niveaux

On considère un système à trois niveaux, le fondamental (d'énergie nulle) n'est pas dégénéré, le premier état excité (d'énergie $\epsilon_1 = \epsilon$) est dégénéré deux fois tandis qu'un troisième niveau, d'énergie $\epsilon_2 = 2\epsilon$ est dégénéré 4 fois.

1. Donner les expressions des probabilités $\mathcal{P}_0$, $\mathcal{P}_1$ et $\mathcal{P}_2$ d'être dans chaque état, le système étant à l'équilibre en contact thermique avec un thermostat à la température T .
 2. Calculer ces probabilités dans les limites $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$.
 3. Ordonner $\mathcal{P}_0$, $\mathcal{P}_1$ et $\mathcal{P}_2$ en fonction de la température T . Définir une température dite d'inversion T_i .
-

Distribution des vitesses

1. A partir de la distribution de Maxwell des vitesses, déterminer la valeur la plus probable du module v_0 de v_x .
2. En passant en coordonnées sphériques, déterminer la valeur moyenne du module v de la vitesse. Commenter. On donne pour $\alpha > 0$

$$\int_0^\infty u^3 \exp(-\alpha u^2) du = \frac{1}{2\alpha^2}$$

Balance de précision

Une balance de précision est réalisée avec un ressort de très faible raideur K et de longueur à vide l_0 dont on mesure la longueur l quand on suspend une masse.

1. Quel est l'allongement l_{eq} si on suspend une masse m ?
 2. Le système est plongé dans l'air à la température T . Quelle est la valeur de la longueur moyenne l du ressort quand une masse m est suspendue ?
 3. On pose $u = l - l_{eq}$. Quelle est l'énergie potentielle du système ?
 4. Donner en utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie l'écart-type Δu .
 5. Quelle masse minimale peut-on mesurer avec ce système ?
-

Paramagnétisme de Brillouin

Le paramagnétisme représente la capacité d'un matériau à s'aimanter lorsqu'il est placé dans un champ magnétique extérieur $\vec{B}$. Il décrit toute une classe de matériaux dont les molécules ou atomes présentent un moment magnétique permanent (assimilable à un petit aimant). A haute température ou faible champ magnétique, les aimants sont désorientés en moyenne par l'agitation thermique. A basse température, ou fort champ magnétique, les aimants s'alignent avec le champ $\vec{B}$, le matériau acquiert alors une aimantation macroscopique.

Ce modèle n'est pas utilisable pour les matériaux diamagnétiques (dont les atomes ne possèdent pas de moment magnétique permanent, mais qui est induit par $\vec{B}$), dont l'aimantation est beaucoup plus faible, ni pour les matériaux ferromagnétiques (comme le fer doux, l'acier...), dont l'aimantation est beaucoup plus forte.

En présence d'un champ magnétique extérieur porté par $\vec{e}_z$, les moments ne peuvent prendre en mécanique quantique que certains niveaux d'énergie bien définis, associés à l'énergie magnétique $\epsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, de la forme :

$$E = J_z g \mu_B B$$

où g est une constante appelée facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr, B la norme du champ magnétique et J_z un nombre quantique associé au moment cinétique en projection suivant $\vec{e}_z$. J_z est un entier tel que $J_z \in \llbracket -J; J \rrbracket$.

1. Calculer la fonction de partition du système, en simplifiant l'expression obtenue.
2. Calculer l'énergie moyenne. On rappelle :

$$\frac{d \ln(\sinh x)}{dx} = \coth(x)$$

3. L'aimantation est définie comme

$$M = -\frac{1}{V} \left\langle \frac{\partial E}{\partial B} \right\rangle$$

Montrer que

$$M = \frac{k_B T}{V} \frac{\partial \ln Z}{\partial B}$$

puis calculer M , en introduisant la densité volumique de particules $n = N/V$.

4. Interpréter physiquement les différentes limites en température.
5. Effectuer un développement limité de M pour $B \rightarrow 0$. On donne pour $x \rightarrow 0$:

$$\coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + o(x)$$

Obtenir enfin la susceptibilité magnétique $\chi_m = \lim_{B \rightarrow 0} \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B}$, où μ_0 est la perméabilité du vide. χ_m représente la capacité du matériau à acquérir une aimantation. On montrera que $\chi_m = \frac{C}{T}$: c'est la loi de Curie.

Estimer en ordre de grandeur la densité particulaire dans un solide. On donne $g\mu_B \approx 2 \cdot 10^{-23} \text{ J.T}^{-1}$. Evaluer χ_m à 300 K et comparer aux valeurs tabulées de l'ordre de 10^{-4} .

Distribution de Maxwell – Boltzmann :

On veut maintenant décrire la distribution d'équilibre des vitesses des molécules dans un gaz à la température T lorsque l'on néglige l'influence de tout champ extérieur.

1) Justifier que $\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$, où $\langle - \rangle$ représente la valeur moyenne sur toutes les molécules du gaz et où (v_x, v_y, v_z) sont les trois composantes de la vitesse en coordonnées cartésiennes.

Par analogie avec l'équation (1), on admet que la densité des molécules dans l'espace des vitesses est proportionnelle à $\exp[-E_c(\vec{v})/E_0(T)]$, où $E_c(\vec{v})$ est l'énergie cinétique d'une molécule. C'est la distribution de Maxwell – Boltzmann.

2) Montrer que la loi de distribution de probabilité de chacune des composantes (v_x, v_y, v_z) de la vitesse est décrite par une loi « gaussienne » ou « normale », et écrire la probabilité pour que les composantes de la vitesse soient respectivement comprises entre v_x et $v_x + dv_x$, entre v_y et $v_y + dv_y$ et entre v_z et $v_z + dv_z$.

3) Montrer que la « vitesse quadratique moyenne » $v_q = \sqrt{\langle \vec{v}^2 \rangle}$ vérifie $v_q^2 = 3k_B T / m$, où m est la masse d'une molécule.

On s'intéresse maintenant à la distribution de probabilité de la norme de la vitesse $v = \|\vec{v}\|$.

4) Déterminer la probabilité $p(v)dv$ que cette norme soit comprise entre v et $v + dv$. La fonction $p(v)$ est appelée densité de probabilité de v .

5) En déduire que la valeur moyenne de la norme de la vitesse d'une molécule est donnée par :

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (2)$$

c. Chocs sur une surface :

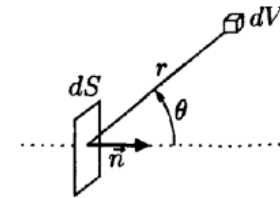
On considère une petite surface dS et l'on veut compter le nombre moyen de chocs de molécules du gaz sur un côté donné de cette surface pendant un temps τ . On note $\vec{n}$ le vecteur unitaire sortant normal à l'élément de surface.

Dans un premier temps, on ne compte que les chocs des molécules ayant une vitesse comprise entre v et $v + dv$.

1) De quelle région de l'espace peuvent venir les molécules du gaz susceptibles de frapper la surface pendant le temps τ ? On repère les points de ce volume par leurs coordonnées sphériques (r, θ, φ) d'axe $\vec{n}$ (voir la figure). Quelles sont les valeurs pertinentes de (r, θ, φ) ?

On considère un petit volume dV dans cette région de l'espace.

2) Exprimez le nombre total de molécules dans le volume dV en fonction de la pression et de la température du gaz, puis le nombre de molécules avec une vitesse entre v et $v + dv$. On exprimera le résultat à l'aide de la fonction $p(v)$ introduite à la question 1.2.4. Quelle approximation fait-on ? Est-elle justifiée si l'on veut appliquer ces résultats au microscope ?



3) Quelle est la proportion des molécules dans le volume dV qui vont dans la bonne direction pour heurter la surface dS ?

4) En déduire le nombre moyen de chocs sur la surface dS pendant le temps τ par des molécules ayant une vitesse entre v et $v + dv$.

5) On tient maintenant compte de toutes les vitesses possibles. Montrer que le nombre total moyen de chocs sur la surface dS pendant le temps τ est de la forme $\tau n_c dS$ avec

$$n_c = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (3)$$

Préciser la dimension et l'ordre de grandeur de n_c .



Calcul de la pression cinétique

L'expérience de Kappler

L'expérience de Kappler (1931) a permis de mesurer la constante de Boltzmann à partir des fluctuations de position d'un petit pendule de torsion placé dans une enceinte thermostatée de température T . Le pendule est constitué avec un petit miroir suspendu au bout d'un fil de quartz. Ce miroir peut tourner autour de l'axe du fil et sa position est repérée par l'angle de torsion θ du fil (angle entre la normale $\vec{n}$ au miroir et la direction $\vec{n}_0$ de celle-ci lorsque le fil n'est pas déformé). L'énergie potentielle associée à la torsion du fil est $\frac{1}{2}C\theta^2$ où C est une constante caractérisant le fil.

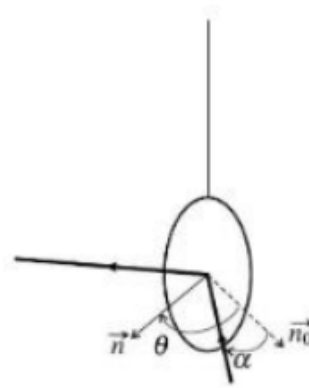


Figure 2 – Situation géométrique de l'expérience de Kappler

1. Un rayon lumineux arrivant sur le miroir fait un angle α avec $\vec{n}_0$. Quel est l'angle α' entre le rayon réfléchi et $\vec{n}_0$? Le rayon réfléchi arrive sur un film photographique situé à grande distance L du miroir. Exprimer le déplacement d du point d'impact lorsque θ varie d'un angle très faible $\Delta\theta$.

2. Du fait des chocs des molécules du gaz contenu dans l'enceinte avec le miroir, l'angle θ fluctue autour de 0.

a) En utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie, exprimer $\langle\theta^2\rangle$

b) Avec les données $T = 287,1\text{ K}$; $C = 9,428 \times 10^{-16} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-2}$ et $L = 0,865\text{ m}$, Kappler a mesuré $\langle d^2 \rangle = 1,250 \times 10^{-5} \text{ m}^2$. Quelle valeur de la constante de Boltzmann a-t-il trouvé?

3. Le fil était en quartz, de longueur l et de diamètre δ , et sa constante de raideur vérifie la relation obtenue par la mécanique des milieux continus $C = G \frac{\pi\delta^4}{32l}$ où $G = 31,14 \times 10^6 \text{ Pa}$ est le module de rigidité du quartz. En supposant que l était de l'ordre de 1 m, déterminer l'ordre de grandeur de δ .

1. L'angle d'incidence du rayon sur le miroir est $i = \theta - \alpha$ donc, par loi de Descartes de la réflexion, l'angle de réflexion (par rapport à $\vec{n}$) est $i' = -i$, d'où $\alpha' = i' + \theta$ (avec $\vec{n}_0$) fournit

$$\alpha' = 2\theta - i$$

Si l'angle θ varie de $\Delta\theta$, le rayon réfléchi tourne de l'angle double $\Delta\alpha' = 2\Delta\theta$ et se déplace sur la pellicule (assez loin, c'est-à-dire avec $L \gg d$) de

$$d \approx L\Delta\alpha' = 2L\Delta\theta$$

2.

a) Par application directe du théorème d'équipartition de l'énergie (comme incité par l'énoncé), il vient

$$\left\langle \frac{1}{2} C \theta^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

donc

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{k_B T}{C}.$$

b) Les fluctuations de l'angle θ autour de la valeur 0 sont associées à des fluctuations de $d = 2L\theta$ autour de 0 aussi (en raisonnant avec d algébrique). Du coup,

$$\langle d^2 \rangle = 4L^2 \langle \theta^2 \rangle,$$

donc

$$k_B = \frac{C \langle d^2 \rangle}{4L^2 T} = 1,37 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Le résultat est remarquablement proche de la valeur tabulée à **rigoureusement** $1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, mais l'énoncé ne fournit pas les incertitudes de mesure pour affiner davantage la critique du résultat en l'assortissant de son incertitude.

3. On obtient un diamètre de fil

$$\delta = \left(\frac{32Cl}{\pi G} \right)^{1/4} \approx 4 \mu\text{m}$$

Aperçu de l'effet thermoélectrique

On communique aux électrons d'une plaque métallique en tungstène de l'énergie par chauffage. On admet que les électrons se comportent comme les molécules d'un gaz parfait et suivent la statistique de Maxwell-Boltzmann. Le nombre dn_v d'électrons de conduction par unité de volume, ayant une composante de leur vitesse suivant un axe (O_x) égale à v_x à dv_x près, est donné par l'expression

$$dn_v = n_v \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x$$

n_v est le nombre total d'électrons de conduction par unité de volume.

1. L'énergie d'extraction W_s est l'énergie nécessaire pour qu'un électron soit extrait du métal. Quelle vitesse minimale v_0 doit avoir un électron pour sortir du métal ? Effectuer l'application numérique pour $W_s = 4,5 \text{ eV}$.

2. En se limitant à la direction (O_x), perpendiculaire à la plaque, quel domaine de vitesse correspond aux électrons sortants ? En déduire le nombre total d'électrons émis par unité de temps et de surface, ainsi que le vecteur courant électrique volumique maximal $\vec{J}_e$.

3. Le tungstène a des masses molaire et volumique $M = 184 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\rho = 19,3 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. En outre, sa conduction électrique est assurée par un électron par atome. Calculer n_v puis le vecteur courant électrique volumique à 2000 K.

1. L'énergie cinétique d'un électron, obtenu par chauffage du filament, et permettant l'extraction du métal est telle que $\frac{1}{2}mv^2 > W_s$ d'où

$$v_0 = \sqrt{\frac{2W_s}{m}} = 1,3 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

On vérifie que l'électron est non relativiste ($v_0 \ll c$). On peut bien raisonner avec la mécanique classique.

2. Le domaine des vitesses des électrons sortants est $v_x \in [v_0, c]$. Cependant, en mécanique classique pour laquelle on peut utiliser la statistique de Maxwell-Boltzmann, on peut étendre ce domaine en première approximation à $v_x \in [v_0; \infty[$.

$$dN = S dt n_v \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_{v_0}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x.$$

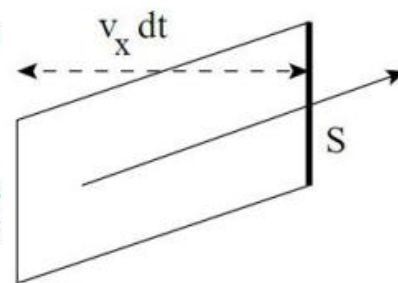
On intègre et comme $W_s = \frac{1}{2}mv_0^2$, on tire le nombre d'électrons émis par unité de temps et de surface :

$$\frac{dN}{S dt} = n_v \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{W_s}{k_B T}\right).$$

Le nombre d'électrons émis par unité de temps est dN/dt avec

$$dN = \int_{\text{sortants}} dV dn_v.$$

dV représente le volume occupé par les électrons qui vont sortir à travers une section S pendant dt et vaut $dV = v_x dt S$ (voir figure). Alors,



On en déduit le vecteur densité de courant électrique :

$$\vec{J}_e = \frac{dN}{S dt} (-e) \hat{e}_x = -n_v e \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{W_s}{k_B T}\right) \hat{e}_x.$$

3. Puisque $n_v = \frac{\rho}{M/N_A}$, on déduit

$$n_v = 6,3 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

et, à 2000 K (en notant que $k_B T = 0,17 \text{ eV}$,

$$|\vec{J}_e| = 3,3 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}.$$

Loi de Dulong et Petit

On considère un solide homogène et isotrope à la température T . Ses atomes sont disposés à l'équilibre, sur un réseau. Chaque atome de masse m peut effectuer de petits déplacements autour de sa position d'équilibre. On pourra étudier le déplacement de l'atome placé en O à l'équilibre. Les interactions entre cet atome et le reste du cristal sont décrites par un potentiel d'interaction $U(x, y, z)$.

1. En s'appuyant sur un raisonnement unidimensionnel, expliquer pourquoi la connaissance du détail du potentiel $U(x, y, z)$ importe peu si le déplacement de l'atome est suffisamment petit. Comment peut-on alors modéliser l'expression de ce potentiel $U(x, y, z)$ à l'aide d'une constante de raideur k ?
2. Quelle est l'énergie mécanique d'un atome ?
3. A l'équilibre thermique, que dire de l'énergie moyenne $\langle E \rangle$?
4. Exprimer la capacité thermique molaire à volume constant C_{Vm} de ce solide.
5. En 1819, les chimistes Dulong et Petit constatèrent expérimentalement cette loi de capacité thermique. Quelques résultats plus récents concernant certains cristaux sont donnés dans le tableau suivant :

Cristal	Al	Cu	Fe	Sn	FeO	Si	diamant
C_{Vm} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	23,4	23,8	24,7	25,4	50,6	19,8	6,1

Commenter la validité de la loi ? Quels phénomènes pourraient expliquer les divergences éventuelles ?

Capacité thermique des solides

Afin d'expliquer l'écart entre la loi de Dulong et Petit et l'expérience à basse température (notamment le fait que $C_{Vm} \rightarrow 0$ lorsque $T \rightarrow 0$), on utilise le modèle unidimensionnel suivant (modèle d'Einstein, 1907). Chaque atome de masse m est considéré comme un oscillateur harmonique quantique à une dimension. Quantiquement, les énergies d'un oscillateur harmonique unidimensionnel d'énergie potentielle $E_p(x) = 1/2 m \omega^2 x^2$ sont $E_n = (n + 1/2) \hbar \omega$ où ω est une constante et n un entier naturel. On pose $u = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$

1. Pour un solide en équilibre avec un thermostat de température T , exprimer la probabilité qu'un atome soit dans l'état indicé par n .
2. Montrer que l'énergie moyenne d'un atome vaut :

$$\bar{\epsilon}(T) = \frac{\hbar \omega}{2} \frac{1}{\tanh(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T})}$$

On donne pour $\alpha > 0$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \exp(-\alpha n) = \frac{1}{4 \sinh^2(\alpha/2)}$$

3. Evaluer la capacité thermique molaire $C_{Vm}(T)$ du solide. La tracer.
4. Quelle est la limite haute température ? Quelle loi retrouve-t-on ?
5. Quelle est la limite à basse température ? Comment l'interpréter simplement ?

Polarisation d'orientation

On s'intéresse à un milieu constitué de molécules polaires ayant un moment dipolaire électrique $\vec{p}$ de module p d'orientation aléatoire en l'absence de champ électrique extérieur. Dans un champ électrique extérieur $\vec{E} = E\vec{u}_z$, on repère la direction du dipôle par ses coordonnées θ et φ . On rappelle que l'énergie potentielle d'un dipôle dans le champ extérieur $\vec{E}$ s'écrit :

$$E_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}$$

On admet que les dipôles sont indépendants et que l'orientation des dipôles est régie par une distribution de Boltzmann. Le nombre de dipôles dont la direction est (θ, φ) à $d\theta$ et $d\varphi$ près est de la forme :

$$dN = f(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$$

1. Donner la forme de $f(\theta, \varphi)$ et calculer la fonction de partition Z du système. On posera

$$u = \frac{pE}{k_B T}$$

2. Justifier que le moment dipolaire total est parallèle à Oz et calculer la valeur moyenne $\langle p_z \rangle$ de la projection de $\vec{p}$ sur Oz . Tracer $\langle p_z \rangle$ en fonction de u . Commenter.
3. Pour des champs électriques pas trop intenses et des températures élevées (préciser), montrer que le moment dipolaire moyen est proportionnel à E et calculer la polarisabilité α du milieu définie par $\langle p_z \rangle = \epsilon_0 \alpha E$.
4. A $T = 300$ K les molécules d'eau ont un moment dipolaire individuel de 1,84 D (1D = $1/3 \cdot 10^{-29}$ C.m). L'approximation $u \ll 1$ est-elle justifiée ?

Transitions vibrationnelles

On considère une molécule linéaire diatomique, et on modélise l'élasticité de la liaison moléculaire par un oscillateur harmonique.

Une molécule A-B dont la cohésion est assurée par une liaison chimique peut être décrite dans le référentiel barycentrique par un oscillateur de raideur k , de masse μ et de pulsation propre ω_0 telles que :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

1. En appliquant le principe fondamental de la dynamique aux atomes A et B, retrouver les résultats proposés en étudiant l'évolution de la distance $AB(t)$.

La mécanique quantique montre que les états sont quantifiés et décrits à l'aide d'un nombre quantique n associé à l'énergie. En prenant l'origine des énergies au niveau fondamental $n = 0$, on a :

$$\epsilon_n = n\hbar\omega_0 \quad \text{avec} \quad n \in \mathbb{N}$$

molécule	$T_{vib}(\text{K})$
H ₂	6210
HD	5380
D ₂	4390
O ₂	2230
Cl ₂	810
I ₂	310

2. On définit la température caractéristique $T_{vib} = \frac{\hbar\omega_0}{k_B}$. Commenter l'évolution des valeurs de T_{vib} pour différentes molécules linéaires. Conclusion à température ambiante ?
3. Calculer la fonction de partition z .
4. L'énergie moyenne pour une particule peut être obtenue par $\langle \epsilon \rangle = -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}$ où $\beta = \frac{1}{k_B T}$. En déduire $\langle \epsilon \rangle$.
5. En déduire la capacité thermique molaire $C_{V_{mvib}}(T)$ associée aux états de vibration en fonction de R et de $x = T_{vib}/T$. Commenter sa valeur dans le cas $T \gg T_{vib}$. Tracer l'allure de $C_{vib}(T)$.