

Physique Statistique

CHAPITRE 4

Capacités thermiques classiques des gaz et solides

Dr N'CHO Janvier Sylvestre

Distribution des vitesses d'un GP (1)

On considère une particule de gaz parfait de masse m sans interaction: son énergie est uniquement cinétique $E = mv^2/2$ pour un gaz de vitesse $\vec{v} = v_x\vec{e}_x + v_y\vec{e}_y + v_z\vec{e}_z$ avec $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$; la probabilité dp pour que sa vitesse soit comprise entre v_x et $v_x + dv_x$, v_y et $v_y + dv_y$, v_z et $v_z + dv_z$ est donnée par :

$$dp = Ae^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp = 1 \Rightarrow A = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}}$$

La loi de distribution des vitesses est telle que :

Distribution des vitesses d'un GP (2)

$$\Rightarrow dp = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z$$

On s'intéresse maintenant à la probabilité dp pour que sa vitesse soit de norme comprise entre v et $v + dv$ est donnée par :

$$dp = A' e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} 4\pi v^2 dv$$

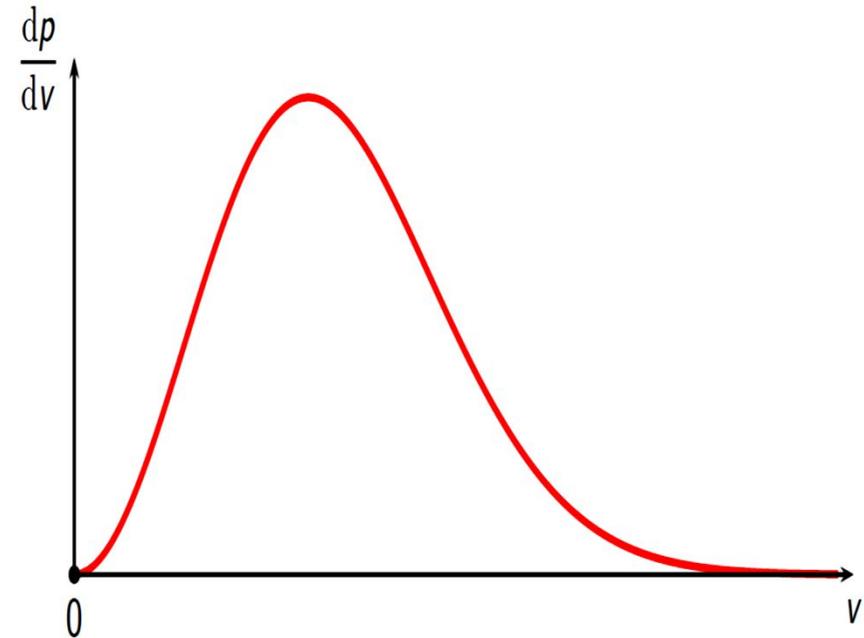
$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp = 1 \Rightarrow A' = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Distribution des vitesses d'un GP (3)

$$dp = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} 4\pi v^2 dv$$

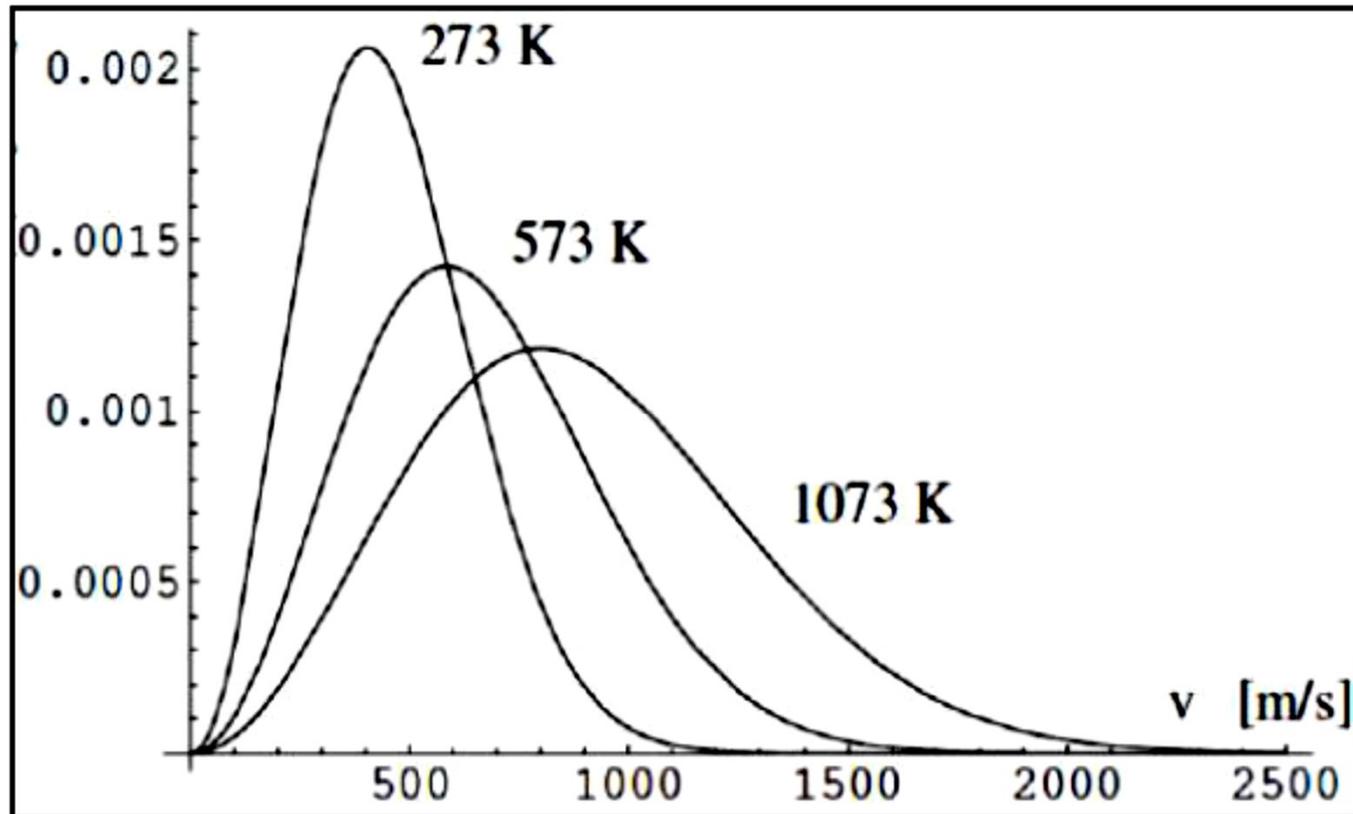
La densité de probabilité de la vitesse d'être entre v et $v + dv$ est :

$$dp = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} 4\pi v^2 dv$$



Distribution des vitesses d'un GP (4)

La distribution de Maxwell des vitesses varie rapidement avec la température du gaz :



Vitesses caractéristiques

On peut définir trois vitesses caractéristiques du chaos moléculaire qui règne dans un gaz thermalisé : la vitesse moyenne, la vitesse la plus probable ainsi que la vitesse quadratique.

Formules utiles

Quelques formules utiles :

$$\left\{ \begin{array}{l} I_n = \int_0^\infty x^n e^{-ax^2} dx \\ I_{n+2} = -\frac{\partial I_n}{\partial a} \end{array} \right. \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\ I_1 = \frac{1}{2a} \end{array} \right.$$

Vitesse la plus probable

Toutes les vitesses n'ont pas la même chance d'être observées. Il existe en effet **une vitesse \tilde{v} qui rend maximum la densité de probabilité dp/dv** et qui ne dépend que de la température et de la nature du gaz. La densité de probabilité passe par un maximum lorsque:

$$\frac{d}{dv} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} = \left(2v - \frac{mv^3}{k_B T} \right) e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} = 0$$

$$v = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

Vitesse moyenne

La vitesse moyenne \bar{v} est la moyenne de la norme de v , c'est-à-dire

$$\bar{v} = \int v dp = \int_0^\infty \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} 4\pi v^3 dv$$

Comme

$$I_3 = \frac{\partial I_1}{\partial a} = \frac{1}{2a^2} \Rightarrow \bar{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \frac{(2k_B T)^2}{2m^2}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Cette vitesse est légèrement supérieure à la vitesse \bar{v} .

Vitesse quadratique moyenne

La vitesse moyenne $\overline{v^2}$ est la moyenne de la norme de v^2 , c'est-à-dire

$$\overline{v^2} = \int v^2 dp = \int_0^\infty \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} 4\pi v^4 dv$$

Comme

$$I_3 = \frac{\partial I_2}{\partial a} = \frac{3}{8a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \Rightarrow \overline{v^2} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \frac{6k_B T}{8m} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}$$

$$\overline{v^2} = \frac{3k_B T}{m} = \frac{3RT}{M}$$

Equipartition de l'énergie et capacités thermiques

Théorème de l'équipartition de l'énergie (1)

On suppose que les niveaux d'énergie sont suffisamment proches pour raisonner sur un continuum et que le nombre d'états quantiques est le même pour toutes les énergies. On considère un degré de liberté quadratique X apparaissant dans l'énergie selon $E = a\xi^2 + b$,

C'est par exemple :

- Pour un ressort $\frac{1}{2} kx^2$
- Pour un pendule de torsion $\frac{1}{2} C_{tor} \theta^2$
- Pour une bobine $\frac{1}{2} Li^2$
- Pour un condensateur $\frac{1}{2} Cu^2$
- Pour une partie de l'énergie cinétique $\frac{1}{2} mv_x^2$

Théorème de l'équipartition de l'énergie (2)

La loi de Boltzmann entraine :

$$dp = A e^{-\frac{a\xi^2}{k_B T}} d\xi$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{a}{\pi k_B T}}$$

L'énergie moyenne du degré de liberté quadratique est:

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

Posons

$$u = \sqrt{\frac{a}{k_B T}} \varepsilon$$

Théorème de l'équipartition de l'énergie (3)

$$\Rightarrow \overline{a\varepsilon^2} = \frac{k_B T}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 e^{-u^2} du$$

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

$$\Rightarrow \overline{a\varepsilon^2} = \frac{k_B T}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{1}{2} k_B T$$

L'énergie moyenne d'un degré de liberté quadratique pour une particule est :

$$\overline{a\varepsilon^2} = \frac{1}{2} k_B T$$

Théorème de l'équipartition de l'énergie (3)

Énoncé du théorème

Dans un système classique en équilibre à la température T , chaque degré de liberté intervenant de façon quadratique dans l'énergie, contribue à l'énergie totale à raison de:

$$\frac{1}{2}k_B T \quad \text{ou} \quad \frac{1}{2}RT$$

pour une particule ou une mole de particules.

NB: Un système est dit classique quand les effets quantiques sont négligeables. Ceci est réalisé quand l'énergie thermique $\frac{1}{2}k_B T$ est beaucoup plus grande que l'écart entre deux niveaux d'énergie consécutifs.

Appliquer le Théorème de l'équipartition

Deux cas sont possibles

□ Soit on connaît l'expression de l'énergie du système en équilibre à la température T , auquel cas il faut comptabiliser le nombre de termes quadratiques (c'est-à-dire élevés au carré) indépendants et multiplier ce nombre par :

$$\frac{1}{2} k_B T \quad \text{ou} \quad \frac{1}{2} RT$$

□ Soit on a une connaissance plus qualitative du système, ce qui implique une analyse physique des degrés de liberté possible, en n'oubliant pas par exemple de tenir compte des éléments de symétrie du problème.

Gaz parfait monoatomique

L'atome est assimilé à un point et possède 3 degrés de liberté quadratiques pour les trois mouvements possibles dans les directions Ox , Oy et Oz auxquels correspondent les vitesses v_x , v_y et v_z . Puisque le gaz est parfait, il n'y a pas d'énergie potentielle liée à des interactions, son énergie est : $E = E_c = m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2$. Il y a trois termes quadratiques à prendre en compte dans la moyenne d'où une énergie moyenne:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{ou} \quad \langle E_{syst,tot} \rangle = \frac{3}{2} RT$$

La capacité thermique molaire est

$$C_{V,mol} = \frac{d\langle E_{syst,tot} \rangle}{dT} = \frac{3}{2} R$$

Gaz parfait diatomique (1)

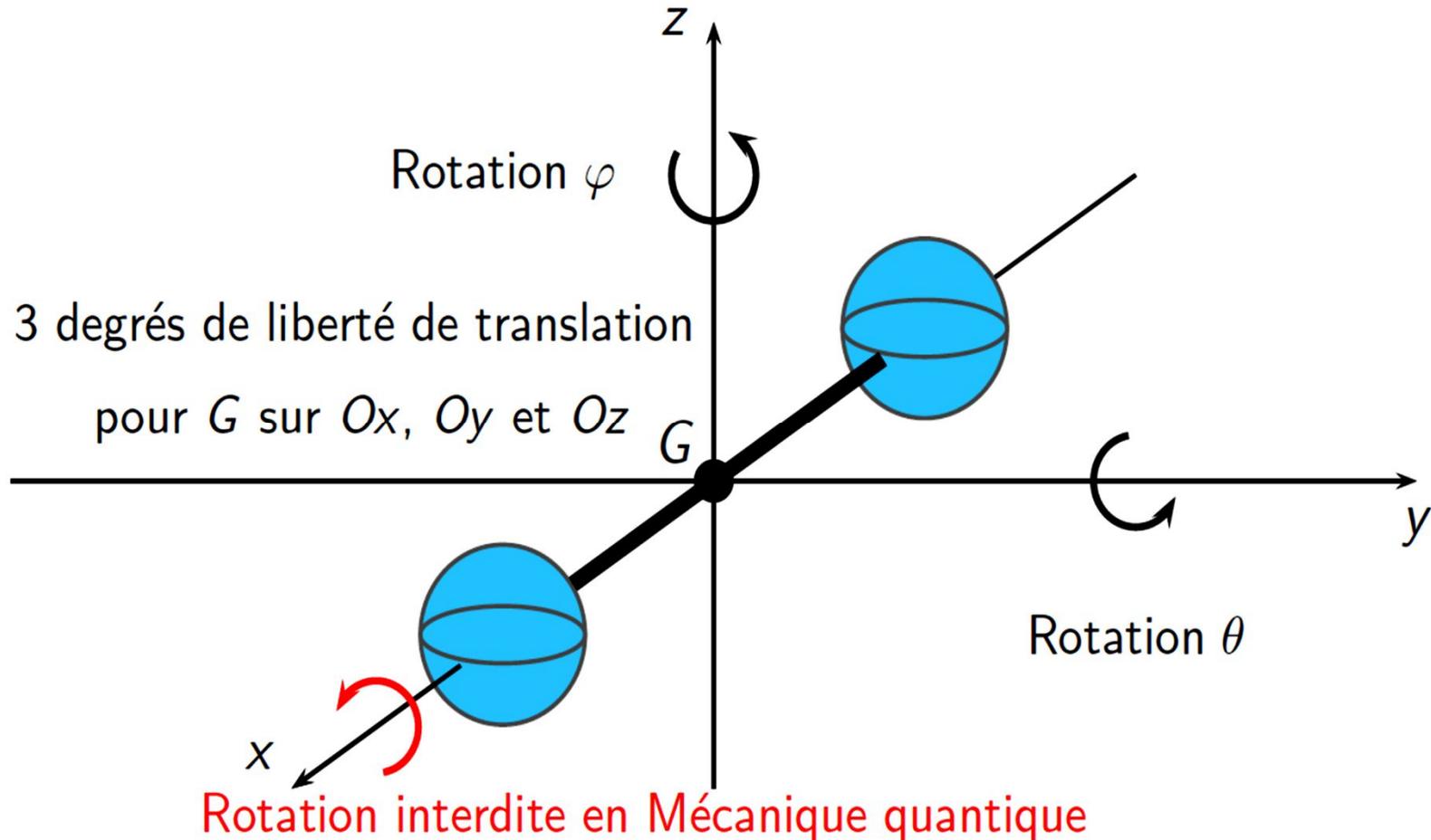
Pour le gaz parfait diatomique, il faut prendre en compte les degrés de libertés indépendants qui viennent se rajouter à la translation d'ensemble. A basse température:

$$C_{V,mol} = \frac{3}{2} R$$

comme pour le gaz monoatomique.

A partir de $T \sim 50\text{K}$ ($E \sim 1\text{ meV}$), il faut considérer le mouvement de rotation autour de ses deux axes (le troisième axe étant axe de symétrie), soit deux termes quadratiques indépendants supplémentaires.

Gaz parfait diatomique (2)



5 degrés de libertés quadratiques

Gaz parfait diatomique (3)

Les 5 degrés de libertés quadratiques contribuant à l'énergie sont:

$$E = E_c = \frac{1}{2} m (v_{Gx}^2 + v_{Gy}^2 + v_{Gz}^2) + \frac{1}{2} J_{Gz} \dot{\varphi}^2 + \frac{1}{2} J_{Gz} \dot{\theta}^2$$

d'où une énergie moyenne:

$$\langle E \rangle = \frac{5}{2} k_B T \quad \text{ou} \quad \langle E_{syst,tot} \rangle = \frac{5}{2} RT$$

La capacité thermique molaire est

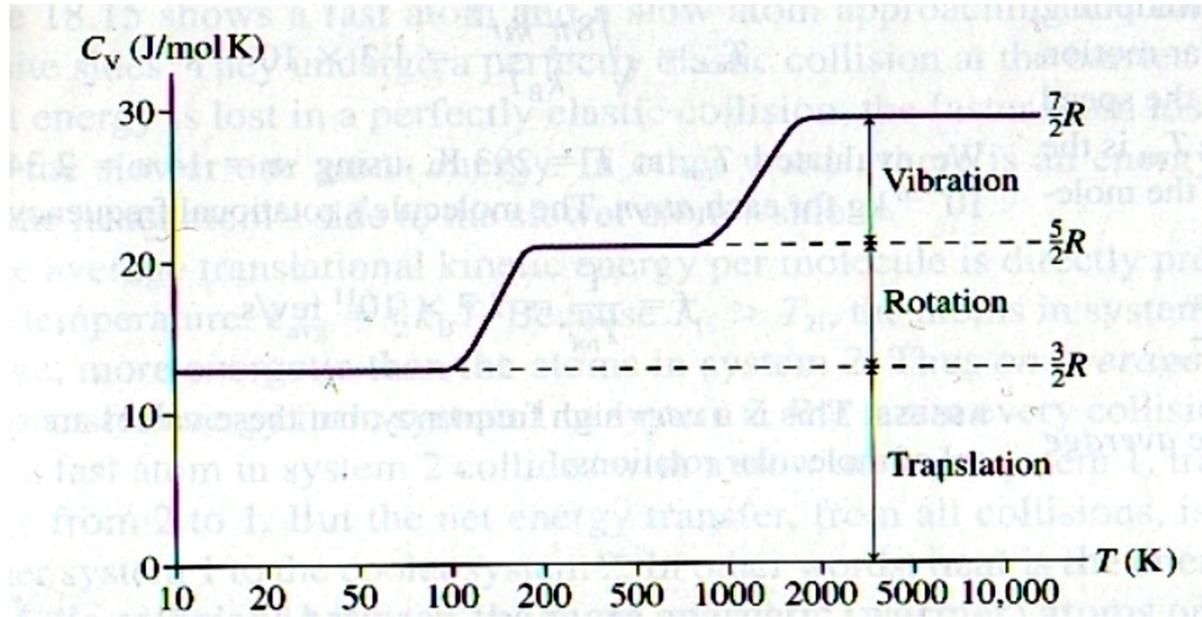
$$C_{V,mol} = \frac{d\langle E_{syst,tot} \rangle}{dT} = \frac{5}{2} R$$

Gaz parfait diatomique (4)

Les vibrations que l'on peut modéliser comme un système masse ressort, viennent s'ajouter pour $T \sim 5000\text{K}$ ($E \sim 0,1\text{ eV}$) où 2 termes quadratiques s'ajoutent à l'énergie totale: énergie cinétique et énergie potentielle élastique, soit:

$$C_{V,mol} = \frac{d\langle E_{syst,tot} \rangle}{dT} = \frac{7}{2} R$$

Récapitulatif (1)



$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R \text{ pour } T \leq 100 \text{ K environ.}$$

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R \text{ pour } 100 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K environ.}$$

$$C_{V,m} = \frac{7}{2}R \text{ pour } T \geq 1000 \text{ K environ.}$$

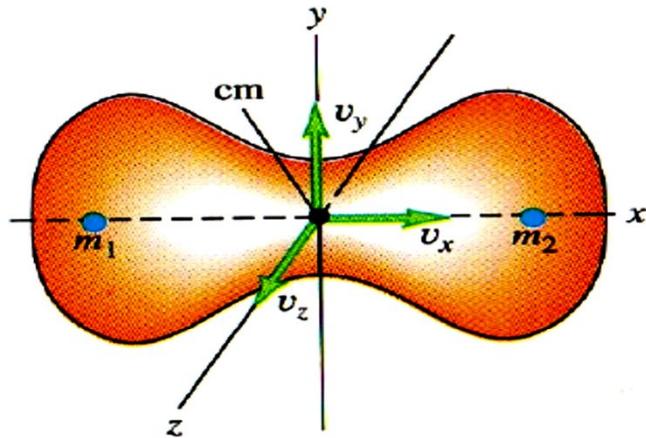
✓ Cela signifie que pour les très basses températures, l'énergie interne n'est due qu'aux **mouvements de translation** du centre de masse de la molécule. Les mouvements propres n'apparaissent qu'à partir de certaines températures limites. En effet, il faut suffisamment d'énergie pour mettre en œuvre les mouvements propres

Récapitulatif (2)

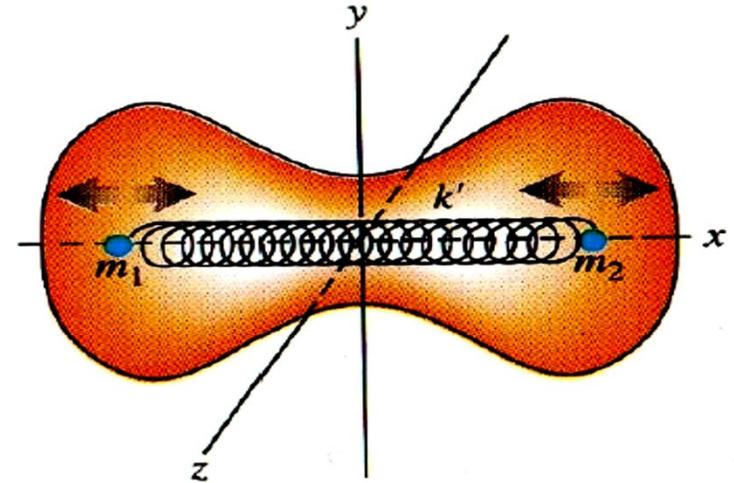
- ✓ Dans le domaine de températures usuelles $100 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}$, pour les molécules diatomiques ($\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$), il y a cinq degrés de liberté, trois de translation et **deux de rotations**.
- ✓ Ce n'est qu'aux hautes températures qu'apparaissent **deux nouveaux degrés de liberté de vibration**

Seule la physique quantique permet de comprendre exactement d'où proviennent les 4 degrés de liberté propre supplémentaire de la molécule. Une image classique d'une molécule diatomique (deux sphères reliées par un ressort) donne cependant une image simple de l'origine de ces degrés de liberté supplémentaire comme cela est illustré sur la figure ci-dessous.

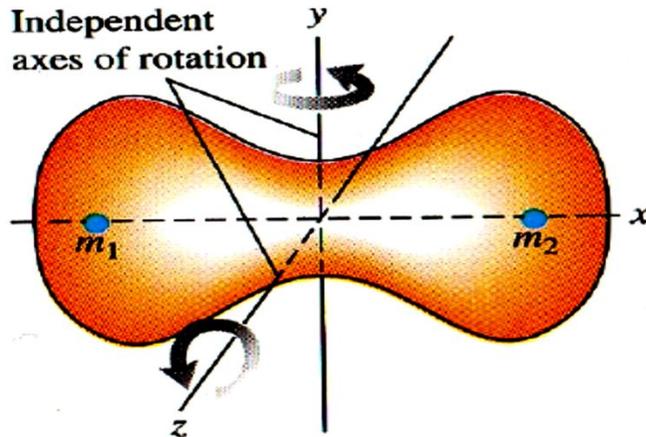
Récapitulatif (3)



(a) Translational motion



(c) Vibrational motion



(b) Rotational motion

18.15 A diatomic molecule. Almost all the mass of each atom is in its tiny nucleus. (a) The center of mass has three independent velocity components. (b) The molecule has two independent axes of rotation through its center of mass. (c) The atoms and “spring” have additional kinetic and potential energies of vibration.

Atome du réseau cristallin (1)

Un atome du réseau cristallin du solide possède 3 degrés de liberté de translation sur Ox , Oy et Oz . Si on considère le modèle d'Einstein classique où le solide est vu comme un assemblage de motifs (atomes, molécules, ions) reliés les uns aux autres par des ressorts indépendants il faut compter par motifs 6 degrés de liberté :

$$\langle E \rangle = \frac{6}{2} k_B T \quad \text{ou} \quad \langle E_{syst,tot} \rangle = \frac{6}{2} RT = 3RT$$

$$C_{V,mol} = \frac{d\langle E_{syst,tot} \rangle}{dT} = 3R$$

Atome du réseau cristallin (2)

On retrouve la loi de Dulong et Petit, cependant **incorrecte à basse température** où $C_{V,mol} \rightarrow 0$. Il faut alors faire intervenir la mécanique quantique.

