

# PHYSIQUE STATISTIQUE

## Bibliographie

- [1] cours persos
- [2] Physique statistique, Texier
- [3] Physique statistique, Diu
- [4] Physique MP-MP\*, Dunod
- [5] Physique statistique, Coutre/Zitoun
- [6] Thermodynamique, Diu
- [7] Journal of Physics A 28, p6289 (1995)

# I Bases de la physique statistique (À COMPLÉTER) ([1], [2])

Principes de la physique statistique, dénombrement, micro-états, ensemble microcanonique...

## 1) Bases

## 2) Facteur de Boltzmann

### a) Atmosphère isotherme

(voir mécanique des fluides)

On considère une couche d'air entre  $z$  et  $z + dz$ , de surface  $S$ . Nous allons faire plusieurs hypothèses :

- On assimile l'air à un gaz parfait diatomique
- La température est uniforme et constante dans toute l'atmosphère
- Le champ de pesanteur est uniforme
- L'étude se fait dans le référentiel terrestre, supposé galiléen
- $\vec{e}_z$  : verticale ascendante
- On suppose qu'il y a un équilibre thermodynamique local, c'est-à-dire sur une échelle mésoscopique

La relation fondamentale de la statique des fluides s'écrit :  $dP = -\rho g dz$

De plus,  $\rho = \frac{PM}{RT}$  donc  $dP = -\frac{MPg}{RT} dz$ , soit  $\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dz$

On intègre entre  $z = 0$ ,  $P = P_0$  et  $z > 0$  et  $P$

$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{Mg}{RT} z$  donc  $P = P_0 e^{-\frac{Mg}{RT} z} = P_0 e^{-\frac{z}{H}}$ ,  $H$  vaut environ 8 km

La pression diminue donc exponentiellement avec l'altitude. Si on s'intéresse maintenant à une molécule présente dans l'atmosphère, elle est constamment en mouvement et n'est pas immobile : on ne peut donc pas connaître son altitude de manière certaine. Il faut alors adopter une démarche probabiliste pour décrire l'état d'une molécule.

### b) Interprétation probabiliste

On cherche la probabilité  $dp(z)$  qu'une molécule a d'être être  $z$  et  $z + dz$ .  $dp(z) = \frac{dN(z)}{N}$ ,  $dN(z)$  est le nombre de molécules présentes entre  $z$  et  $z + dz$ ,  $N$  est une constante de normalisation (obtenue en intégrant  $dN(z)$  pour normaliser  $dp(z)$ ).

Or,  $dN(z) = N_A dn(z)$  et  $P(z)V = n(z)RT$ ,  $dV = Sdz$

Donc  $dp(z) = K e^{-\frac{z}{H}} dz$ ,  $K$  est une constante de normalisation

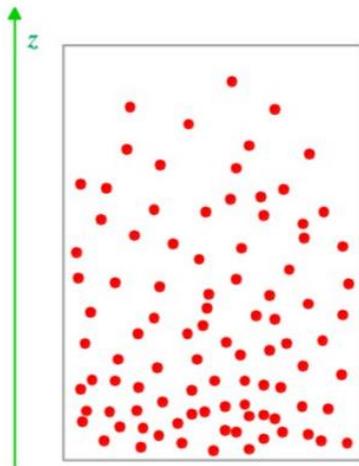
Or,  $\frac{z}{H} = \frac{Mgz}{RT} = \frac{mgz}{k_B T} = \frac{Ep(z)}{k_B T}$

On a maintenant un rapport de deux énergies :  $Ep(z)$  (énergie potentielle de pesanteur d'une molécule de gaz) et  $k_B T$  (énergie d'agitation thermique).

Finalement,  $dp(z)$  suit ce qu'on appelle la loi de Boltzmann :  $dp(z) = K e^{-\frac{E_p(z)}{k_B T}} dz$ , le terme exponentiel est appelé facteur de Boltzmann. Il traduit la compétition entre les deux énergies dans le processus de répartition selon l'altitude des molécules dans l'atmosphère. L'énergie potentielle de pesanteur tend à ramener les molécules vers les altitudes les plus basses, tandis que l'énergie thermique tend à uniformiser leur répartition.

Cette répartition de particules selon la loi de Boltzmann a été vérifiée expérimentalement par Jean Perrin au début du 20<sup>e</sup> siècle. Son expérience a été de créer une suspension de petites sphères de caoutchouc dans de l'eau à température  $T$  fixée, puis à observer au microscope la répartition de ces sphères selon l'altitude dans la suspension. Il a d'abord vérifié que cette répartition suivait la loi de Boltzmann, puis son but a été ensuite d'estimer le nombre d'Avogadro en utilisant le facteur de Boltzmann.

## Expérience de Jean Perrin : Mesure de $N_A$



Suspension de petites sphères  
de caoutchouc dans de l'eau

→ Observation au microscope  
de la répartition des sphères  
selon l'altitude

→ Mesure du nombre  $N$  de  
sphères à différentes altitudes  $z$

# Expérience de Jean Perrin : Mesure de $N_A$

$$N(z = 0) = N_1 = 100 \text{ sphères}$$

$$N(z = h = 90 \text{ }\mu\text{m}) = N_2 = 17 \text{ sphères}$$

$$\text{Rayon d'une sphère } r = 0,212 \text{ }\mu\text{m}$$

$$\text{Masse volumique de la sphère } \mu = 1,194 \text{ kg/L}$$

$$\text{Masse volumique de l'eau } \mu_e = 1 \text{ kg/L}$$

$$T = 293 \text{ K}$$

Pour cela, il a mesuré le nombre de sphères  $N$  à 2 altitudes différentes.

# Expérience de Jean Perrin : Mesure de $N_A$

*Energie potentielle d'une sphère en  $z$  :*

$$Ep(z) = \frac{4}{3} \pi r^3 (\mu - \mu_e) gz$$

*Statistique de Boltzmann :*

$$\frac{N(z=0)}{N(z=h)} = \frac{\exp\left(-\frac{Ep(0)}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{Ep(h)}{k_B T}\right)} = \exp\left(\frac{Ep(h)}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{N_A Ep(h)}{RT}\right) = \frac{N_1}{N_2}$$

$$\Rightarrow N_A = \ln\left(\frac{N_1}{N_2}\right) \frac{RT}{\frac{4}{3} \pi r^3 (\mu - \mu_e) gh}$$

$$N_{A, \text{exp}} \approx 6,3 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

→ Excellente estimation de  $N_A$ . L'expérience de Perrin constitue ainsi une mise en évidence expérimentale de la distribution de Boltzmann.

## II Irréversibilité : du macroscopique au microscopique (voir [1], [2])

En vertu du second principe de la thermodynamique, toutes les transformations ne sont pas réversibles. Une transformation est réversible si elle est renversible (on peut revenir à l'état initial en parcourant les mêmes états intermédiaires en sens inverse) et quasi-statique (elle peut être définie comme une suite continue d'états d'équilibre).

La modification d'une condition extérieure entraîne l'évolution du système d'un état initial vers l'état final. L'irréversibilité n'est pas l'impossibilité de revenir de l'état final à l'état initial, mais l'impossibilité de le faire sans changer fortement les conditions extérieures. Les transformations réelles sont toujours irréversibles. Les principales causes sont :

- Les frottements, ou plus généralement les phénomènes dissipatifs
- L'inhomogénéité des grandeurs intensives (température, pression, concentration...), qui donnent lieu à des phénomènes de diffusion
- Les réactions chimiques

### 1) Aspects macroscopiques

#### a) Exemples

Les phénomènes de diffusion se font car il y a un gradient de concentration, ils se caractérisent par une migration spontanée des particules des endroits où elles sont le plus concentrées vers les endroits où elles le sont le moins.

Pour rappel l'équation de diffusion s'écrit :  $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$

Pour qu'un phénomène soit réversible, il faut que l'on puisse refaire le chemin en sens inverse, cela se traduit par l'invariance des équations par le changement  $t \rightarrow -t$ . Or dans le cas de la diffusion, l'équation devient :  $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \rightarrow -\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$

L'équation n'est pas la même, la diffusion est donc un phénomène irréversible. Effectivement si on considère une bouteille de parfum, les molécules odorantes finissent par emplir la pièce et ne retourneront pas dans la bouteille.

Les frottements induisent une baisse de l'énergie au cours du temps, une partie de l'énergie est en fait dissipée sous forme de chaleur.

On considère un pendule et on postule l'existence d'une force de frottements de la forme :  $\vec{f} = -\alpha \vec{v}$

Dans le cas du pendule simple, seuls le poids et la tension du fil entrent en jeu, leur travail est nul. Le travail élémentaire de la force de frottements s'écrit :  $\delta W = -\alpha v^2 dt$

L'énergie cinétique s'écrit :  $E_c = \frac{1}{2} m l^2 \dot{\theta}^2$

L'énergie potentielle s'écrit :  $E_p = mgl(1 - \cos(\theta))$

D'après le théorème de la puissance mécanique :  $ml^2\dot{\theta}\ddot{\theta} + mgl\dot{\theta}\sin(\theta) = -\alpha l^2\dot{\theta}^2$

On obtient l'équation du mouvement :  $ml^2\ddot{\theta} + \alpha l^2\dot{\theta} + mgl\sin(\theta) = 0$ , qui est l'équation d'un oscillateur amorti.

Dans l'hypothèse des petits angles :  $ml^2\ddot{\theta} + \alpha l^2\dot{\theta} + mgl\theta = 0$

On introduit le coefficient d'amortissement  $\xi$  et la pulsation propre  $\omega_0$  :  $\ddot{\theta} + 2\xi\omega_0\dot{\theta} + \omega_0^2\theta = 0$

On voit bien que le changement  $t \rightarrow -t$  donne une équation différente.

$$\theta(t) = \theta_0 e^{-\omega_0 \xi t} \cos(\omega t + \varphi)$$

## b) Bilan d'entropie

Pour rappel, cette notion de d'irréversibilité est formalisée par l'entropie  $S$ . Le second principe de la thermodynamique s'écrit :  $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}}$ ,  $S_{\text{créée}} = 0$  pour une transformation réversible et  $S_{\text{créée}} < 0$  pour une transformation irréversible.

Le second principe interdit certaines transformations. Par exemple si on lâche une balle, elle va rebondir plusieurs fois jusqu'à tomber au sol à cause de la dissipation. L'inverse ne se produira jamais.

Ex : bilan d'entropie : détente de Joule-Gay-Lussac

On considère deux compartiments de même volume  $V$  aux parois rigides et calorifugés. Ils communiquent par un robinet initialement fermé. Au départ le premier compartiment contient  $n$  moles de gaz à la température  $T$ , l'autre est vide. On ouvre le robinet : le gaz se répartit dans les deux compartiments jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre.

D'après le premier principe :  $\Delta U = W + Q$ . Or les parois sont calorifugées et le volume total est constamment égal à  $2V$ , donc  $\Delta U = 0$ .

D'après le deuxième principe :  $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} = S_{\text{créée}}$

$$\text{Or ici, } \Delta S = \int dS = \int \frac{dU + PdV}{T} = \int_V^{2V} \frac{P}{T} dV = nR \int_V^{2V} \frac{dV}{V} = nR \ln 2$$

Donc  $S_{\text{créée}} = nR \ln 2 > 0$ , la transformation est donc irréversible.

Si on considère qu'initialement les deux compartiments sont remplis du même gaz, alors on doit avoir  $\Delta S = S_{\text{créée}} = 2nR \ln 2$

Pourtant, il n'y a aucune différence entre l'état final et l'état initial : l'opérateur peut enlever ou replacer la paroi sans qu'aucun paramètre d'état ne change, à commencer par la concentration molaire du gaz. L'évolution est alors adiabatique et réversible ! On doit donc avoir en réalité :  $\Delta S = 0$ . Ce problème est connu sous le nom de « paradoxe de Gibbs ». L'erreur que l'on commet dans le calcul précédent vient du fait que l'on suppose les molécules d'un même gaz discernables.

## 2) Aspects microscopiques

### a) Entropie statistique

On peut définir l'entropie grâce à la thermodynamique (**voir plus haut et thermodynamique**).

*Par ailleurs, l'énergie interne d'un système est exprimée à travers un couple de grandeurs physiques appelées variables conjuguées, l'une extensive et l'autre intensive, et leur produit est homogène à une énergie.*

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

*S et T sont donc des variables conjuguées, tout comme p et V ou  $\mu$  et N. S et T caractérisent l'agitation thermique.*

On peut aussi définir l'entropie en physique statistique.

Rappel (postulat fondamental de la physique statistique) : tous les micro-états accessibles d'un système isolé et à l'équilibre sont équiprobables. On note  $\Omega(E)$  le nombre de micro-états accessibles.

Rappel (hypothèse ergodique) : La moyenne dans le temps d'un paramètre quelconque est égale à la moyenne de ce paramètre prise sur un ensemble de systèmes.

$\Omega(E)$  est extrêmement grand pour les systèmes macroscopiques dont la température n'est pas proche du zéro absolu.  $\Omega(E) \sim E^d$  avec d le nombre de degrés de liberté du système.

Considérons N particules de spin  $\frac{1}{2}$ , leur projection donne  $\pm\frac{1}{2}$ . On a donc  $2^N$  micro-états.

Si  $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ , cela fait  $2^{6 \cdot 10^{23}}$  micro-états. Pour écrire un tel nombre, à raison de 5 chiffres par cm, il faudrait  $3,8 \cdot 10^4$  année-lumière.

L'entropie statistique est définie (pour un système en équilibre) par :  $S = k_B \ln(\Omega)$

On peut montrer que l'on peut identifier l'entropie statistique à l'entropie thermodynamique.

L'entropie statistique permet de mesurer le manque d'information. Ce dernier augmente avec le nombre de particules. On peut remplacer l'énoncé du postulat fondamental de la physique statistique par le suivant : l'information sur un système à l'équilibre minimum, cela signifie que l'entropie d'information (l'information manquante) est maximum.

On considère un système isolé et on note  $P_i$  la probabilité d'occuper le micro-état i.

L'entropie de ce système s'écrit :  $S = -k_B \sum_i P_i \ln(P_i)$  (formule de Gibbs-Shannon), avec  $\sum_i P_i = 1$

## b) De l'entropie aux propriétés thermodynamiques

$$dE = TdS - pdV + \mu dN + \dots \text{ donc } dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN + \dots$$

$$\text{On a donc : } \left. \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N,\dots}, \left. \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N,\dots} \text{ et } \left. \frac{\mu}{T} = - \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V,\dots}$$

On définit alors la température microcanonique :  $\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E}$ , la pression microcanonique :  $\frac{P^*}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial V}$  et le potentiel chimique microcanonique :  $\frac{\mu^*}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial N}$

Ex : gaz dans une boîte

On considère un gaz parfait monoatomique de N particules dans une boîte cubique de volume V.

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

Règle semi-classique : le nombre d'états quantiques ayant une énergie inférieure à E s'écrit :  $\Phi(E) =$

$$\frac{1}{N!} \int \frac{d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_N}{h^{3N}} \theta(E - H(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}))$$

$$\text{Donc } \Phi(E) \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{\frac{3N}{2}} e^{\frac{5N}{2}}$$

Le nombre de micro-états accessibles vaut donc :  $\Omega(E) = \Phi'(E)\delta E$

$$\Phi'(E) = \frac{3N}{2} \frac{\Phi(E)}{E}$$

L'entropie s'écrit :  $S^* = k_B \ln(\Phi'(E)\delta E) = k_B (\ln(\Phi(E)) + \ln\left(\frac{3N\delta E}{2E}\right))$

Donc  $S^* \approx k_B \ln(\Phi(E)) = Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln\left(\frac{V}{N} \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{\frac{3}{2}}\right)\right)$  (formule de Sackur-Tetrode)

Remarque : en thermodynamique,  $S = Nk_B \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \alpha Nk_B \ln\left(\frac{E}{N}\right) + S_0$

Pour un gaz parfait monoatomique,  $\alpha = 3/2$

- Température :  $S^* = \frac{3Nk_B}{2} \ln(E) + \dots$

$$\frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E} = \frac{3Nk_B}{2E}, \text{ soit } E = \frac{3}{2} Nk_B T^* \text{ et } C_v^* = \frac{3}{2} Nk_B$$

- Pression :  $p^* = \frac{Nk_B T^*}{V}$  (équation d'état du gaz parfait classique)

### c) Paradoxe de Gibbs

On considère deux compartiments de même volume V aux parois rigides et calorifugés, remplis du même gaz à la température T. Ils communiquent par un robinet initialement fermé. On ouvre le robinet : le gaz se répartit dans les deux compartiments jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre.

D'après les principes de la thermodynamique,  $\Delta S = 2Nk_B \ln 2 > 0$

Or la transformation devrait être réversible, donc  $\Delta S = 0$

En physique statistique, en reprenant la formule de Sackur-Tetrode :

$S^* = k_B \ln(\Phi(E)) = 2Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln\left(\frac{2V}{2N} \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{\frac{3}{2}}\right)\right)$  puisque lorsque la paroi est retirée, on se retrouve avec un compartiment de volume 2V contenant 2N particules. On a donc :

$$S^*(T, 2V, 2N) = k_B \ln(\Phi(E)) = Nk_B \left(\frac{5}{2} + \ln\left(\frac{V}{N} \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right)^{\frac{3}{2}}\right)\right) = 2S^*(T, V, N)$$

On a bien  $\Delta S = 0$ .

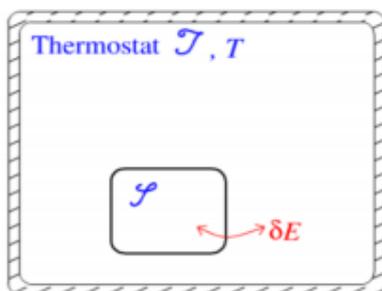
En fait, en thermodynamique, le problème vient du mauvais décompte du nombre de micro-états accessibles. En effet, il faut apporter une correction à  $\Omega$  pour tenir compte du principe d'indiscernabilité des particules du gaz, qui vient de la mécanique quantique : il faut diviser  $\Omega$  par  $N!$  et utiliser la formule de Stirling :  $\ln(N!) \sim N \ln N - N$ , sachant que  $N \gg 1$ .

Nous avons déterminé l'entropie à partir du modèle de l'ensemble microcanonique. Dans cet ensemble, on décrit un système complètement isolé d'énergie  $E$  constante. Mais il existe d'autres ensembles, tels que l'ensemble canonique, qui décrit un système fermé en équilibre thermique avec un thermostat extérieur.

### III L'ensemble canonique (voir [1], [2], [3], [4])

Dans ce cours, nous allons traiter, grâce à la physique statistique, des systèmes thermodynamiques pouvant échanger de l'énergie avec leur milieu extérieur. L'ensemble micro-canonique ne permettant que de décrire des systèmes isolés, nous allons introduire un nouvel ensemble de la physique statistique appelé ensemble canonique.

On va considérer un système fermé  $S$  en contact avec un thermostat, avec lequel il échange de l'énergie. La température du système sera fixée par le thermostat. L'union du système  $S$  et du thermostat forme un système isolé à l'équilibre thermodynamique. Cependant, l'énergie de  $S$  va fluctuer, et ce dernier va sans cesse changer de configuration microscopique (micro-état).



#### 1) Distribution canonique

Nous allons maintenant établir l'expression de la probabilité pour  $S$  d'être dans un certain micro-état.

On note  $l$  un micro-état de  $S$  d'énergie  $E_l$  (l'ensemble des micro-états peut être discret ou continu) et  $L$  un micro-état du thermostat  $T$  d'énergie  $E_L$ . On sait que  $S \cup T$  est isolé et à l'équilibre thermodynamique, et on note  $E_{\text{tot}}$  son énergie totale (qui ne varie donc pas). D'après le postulat de la physique statistique, tous les micro-états de  $S \cup T$  sont équiprobables, et leur énergie vaut  $E_l + E_L$ . On note  $\Omega_{\text{tot}}$  le nombre total de ces micro-états.

On cherche à déterminer la probabilité  $P_l^c$  que  $S$  soit dans le micro-état  $l$ . On fixe donc  $S$  dans l'état  $l$ , et il faut alors dénombrer les micro-états  $L$  du thermostat compatibles, c'est-à-dire vérifiant :

$$E_{tot} \leq E_l + E_L \leq E_{tot} + \delta E$$

$$\Rightarrow E_{tot} - E_l \leq E_L \leq E_{tot} - E_l + \delta E$$

Il faut donc que  $E_L$  soit égal à  $E_{tot} - E_l$ , à  $\delta E$  près. Si on note  $\Omega_T(E)$  le nombre de micro-états du thermostat dont l'énergie vaut  $E$  à  $\delta E$  près, alors il y a  $\Omega_T(E_{tot} - E_l)$  micro-états  $L$  de  $T$  compatibles avec la condition précédente.

Finalement,  $P_l^c = \frac{\Omega_T(E_{tot}-E_l)}{\Omega_{tot}} \propto \Omega_T(E_{tot} - E_l) = e^{\frac{1}{k_B} S_T^*(E_{tot}-E_l)}$ , avec  $S_T^*$  l'entropie micro-canonique du thermostat vérifiant  $S_T^*(E_T) = k_B \ln(\Omega_T(E_T))$ .

Or,  $E_l \ll E_{tot}$ , car l'énergie du système est très inférieure à celle du thermostat, donc on peut développer l'entropie :

$$S_T^*(E_{tot} - E_l) \approx S_T^*(E_{tot}) - E_l \frac{\partial S_T^*}{\partial E_T}(E_{tot}) = S_T^*(E_{tot}) - \frac{E_l}{T}$$

car  $\frac{\partial S_T^*}{\partial E_T} = \frac{1}{T}$  d'après les propriétés de l'ensemble micro-canonique.

Finalement, on arrive à  $P_l^c \propto e^{-\frac{E_l}{k_B T}}$ .

La probabilité d'occupation d'un micro-état  $l$  d'énergie  $E_l$  du système  $S$  vaut donc :

$$P_l^c = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_l}{k_B T}}$$

où  $Z$  est appelée *fonction de partition* du système, et puisque  $\sum_l P_l^c = 1$ , on a :

$$Z = \sum_l e^{-\frac{E_l}{k_B T}}$$

La somme porte sur tous les micro-états du système. La probabilité d'occupation de  $l$  est ainsi liée à  $E_l$  par le biais du facteur de Boltzmann, ce qui généralise l'exemple de la première partie.

En conséquence, si on note  $l$  et  $l'$  deux micro-états de  $S$  tels que  $E_l < E_{l'}$ , alors  $l$  est un micro-état plus probable pour le système que  $l'$ . Cependant, cela ne signifie pas que le niveau d'énergie  $E_l$  est plus probable que le niveau  $E_{l'}$  : cela dépend du degré de dégénérescence de chaque niveau d'énergie.

## 2) Énergie moyenne, capacité thermique

On sait que l'énergie de  $S$  va fluctuer, car il échange de l'énergie avec le thermostat. Exprimons alors l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  du système. Par définition :

$$\langle E \rangle = \sum_l E_l P_l^c$$

De plus, en remplaçant  $P_i^c$  par son expression et en posant  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , on obtient :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} (-\sum_i e^{-\beta E_i})$$

d'où :

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

On peut donc calculer  $\langle E \rangle$  soit à partir des énergies  $E_i$  des micro-états, ou directement à partir de la fonction de partition  $Z$ .

On peut ensuite remonter à la capacité calorifique du système avec :

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$$

Nous allons maintenant traiter deux exemples.

### 3) Applications

#### a) Cristal paramagnétique

On va s'intéresser à un cristal paramagnétique de volume  $V$ . On note  $N$  le nombre d'atomes du cristal qui sont fixés aux noeuds d'un réseau, ce qui les rends discernables.

On va supposer que ces atomes sont identiques et indépendants : cela va nous permettre de considérer uniquement un seul atome, et grâce à ces hypothèses, on pourra déduire le comportement des  $N$  atomes ensemble.

On note  $\vec{\mu}$  le moment magnétique d'un atome, et  $\vec{B} = B\vec{u}_z$  le champ magnétique auquel on va soumettre le cristal paramagnétique. On note également  $T$  la température du système qui sera fixée.

On considère donc un seul atome. En supposant, pour simplifier, que son moment magnétique est proportionnel à un spin 1/2, l'atome peut être dans deux états différents :

- Soit dans un état (+), pour lequel son moment magnétique vaut  $\vec{\mu}_+ = \mu\vec{u}_z$ . L'énergie associée à cet état est donc  $\epsilon_+ = -\vec{\mu}_+ \cdot \vec{B} = -\mu B$

- Soit dans un état (-), pour lequel son moment magnétique vaut  $\vec{\mu}_- = -\mu\vec{u}_z$ . L'énergie associée à cet état est  $\epsilon_- = \mu B$

Le moment magnétique de l'atome est soit dans le même sens que le champ magnétique  $\vec{B}$ , soit dans le sens opposé.

Si on note  $p_+$  la probabilité qu'a l'atome d'être dans l'état (+), et  $p_-$  celle qu'il a d'être dans l'état (-), alors en utilisant la distribution canonique, on obtient :

$$p_+ = \frac{1}{z} e^{-\frac{\epsilon_+}{k_B T}} = \frac{1}{z} e^{\frac{\mu B}{k_B T}}$$

$$\text{et } p_- = \frac{1}{z} e^{-\frac{\epsilon_-}{k_B T}} = \frac{1}{z} e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}$$

avec  $z = e^{\frac{\mu B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu B}{k_B T}} = 2 \operatorname{ch}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)$ , la fonction de partition d'un atome.

La grandeur macroscopique que l'on va chercher à exprimer est l'aimantation du cristal. Il faut d'abord déterminer l'expression du moment magnétique moyen d'un atome, On peut le calculer simplement, car l'atome n'a que deux états possibles :

$$\langle \vec{\mu} \rangle = p_+ \vec{\mu}_+ + p_- \vec{\mu}_- = \mu(p_+ - p_-) \vec{u}_z$$

On obtient alors :

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \mu \operatorname{th}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \vec{u}_z$$

On en déduit l'aimantation moyenne  $\vec{M}$  du cristal :

$$\boxed{\vec{M} = \frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle = \frac{N\mu}{V} \operatorname{th}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \vec{u}_z}$$

En supposant  $B > 0$  et  $\mu > 0$ , on remarque que  $\vec{M} \cdot \vec{u}_z > 0$ , ce qui est cohérent avec le fait que l'on s'intéresse à un cristal paramagnétique : l'aimantation qu'il acquiert lorsqu'on le soumet à un champ magnétique est dans le même sens que ce dernier.

De plus, la valeur de cette aimantation va dépendre du rapport  $\frac{\mu B}{k_B T}$  :

- Si  $\mu B \gg k_B T$ ,  $M \approx \frac{N\mu}{V}$  : tous les moments magnétiques sont dans le sens du champ magnétique, ce dernier étant suffisamment élevé. L'aimantation est alors maximale.

On a alors  $p_+ \sim 1$  et  $p_- \sim 0$  : presque tous les atomes sont dans l'état +.

- Si  $\mu B \ll k_B T$ ,  $M$  est alors proportionnelle à  $B$  :  $M \approx \frac{N\mu^2}{V k_B T} B = \frac{\chi_m}{\mu_0} B$ , avec  $\chi_m$  la susceptibilité magnétique du cristal.

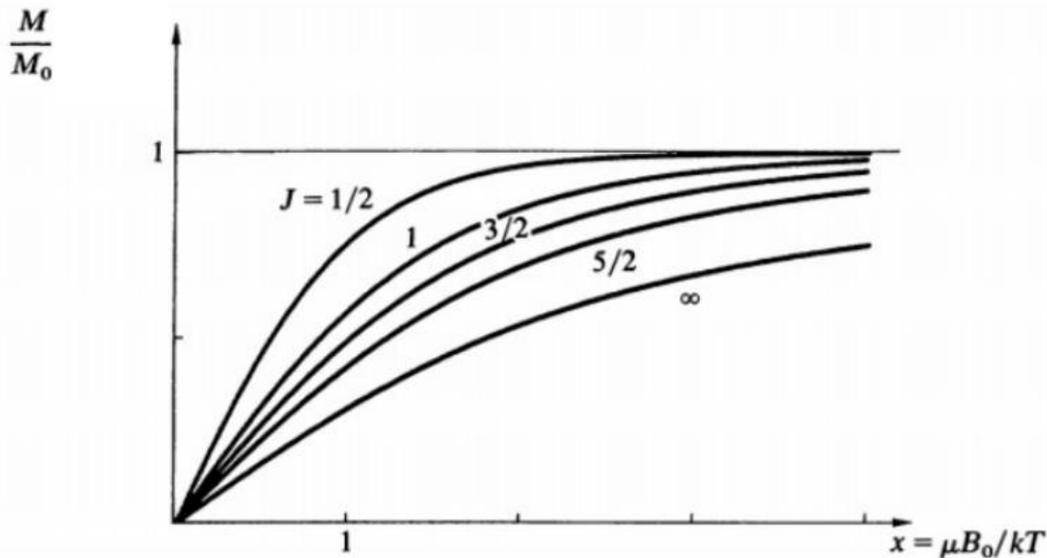
On retrouve alors la loi de Curie pour les paramagnétiques, à savoir que  $\chi_m = \frac{N\mu^2 \mu_0}{V k_B T} = \frac{C}{T}$ .

On a  $p_+ \sim p_- \sim \frac{1}{2}$  : il y a autant d'atomes dans l'état + que dans l'état -, et l'aimantation résultante est alors très faible.

On peut calculer un ordre de grandeur de  $\frac{\mu B}{k_B T}$  :

On prend  $B = 1 \text{ T}$ ,  $\mu = \mu_B = 9,2 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$  (magnéton de Bohr),  $T = 300 \text{ K}$ . On trouve un rapport d'environ 100,  $\mu B \ll k_B T$ , donc l'aimantation du paramagnétique est très faible et la loi de Curie est valable, ce qui est conforme avec la réalité physique.

# Paramagnétisme



Valeur maximale :  $M = M_0 = \frac{N\mu}{V}$ . En prenant  $\frac{N}{V} \sim 10^{29} \text{m}^{-3}$ , on obtient  $\chi_m \sim 10^{-3}$ , ce qui est un bon ordre de grandeur pour la susceptibilité magnétique d'un paramagnétique.

## b) Capacité thermique des solides

Nous allons chercher à établir la dépendance en température de la capacité thermique des solides. On va utiliser pour cela le modèle d'Einstein. On considère un solide ayant  $N$  atomes, et qui est isolant et non magnétique, ceci afin de considérer uniquement la contribution à la capacité thermique venant des atomes du réseau (et non celle des électrons de conduction pour un conducteur par exemple). Sa température  $T$  est fixée.

L'hypothèse d'Einstein est alors de considérer chaque atome comme un oscillateur harmonique quantique à trois dimensions, puisque les atomes ne sont pas parfaitement immobiles dans le solide et oscillent autour de leur position d'équilibre. Einstein suppose également que chaque atome vibre à la même fréquence  $\nu$  dans les trois directions de l'espace, et ceci indépendamment des autres atomes.

Ainsi, on décrit le solide cristallin comme un ensemble de  $3N$  oscillateurs harmoniques quantiques à une dimension, identiques et indépendants. Comme précédemment pour le paramagnétisme, on va donc s'intéresser à un seul oscillateur unidimensionnel, avant de déduire les propriétés des  $3N$  oscillateurs ensemble.

Un oscillateur quantique unidimensionnel possède un ensemble discret de micro-états notés  $n$ , d'énergie  $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ , avec  $n$  un entier naturel.

La probabilité d'occupation de l'état  $n$  est donc :  $P_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$ ,

$$\text{avec } Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n = \frac{1}{2sh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}$$

On peut alors déduire l'énergie moyenne  $\langle \varepsilon \rangle$  d'un oscillateur à partir de la fonction de partition :

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\hbar\omega}{2} \frac{1}{\text{th}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}$$

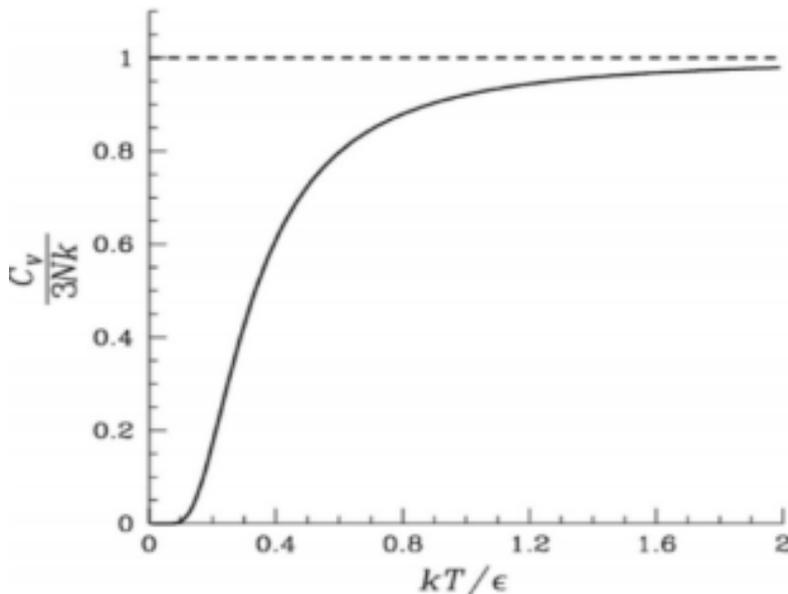
Étant donné que le solide cristallin correspond à  $3N$  oscillateurs indépendants et identiques à celui que l'on vient de traiter, on peut calculer l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  du solide comme suit :

$$\langle E \rangle = 3N \langle \varepsilon \rangle = \frac{3N\hbar\omega}{2} \frac{1}{\text{th}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} = \frac{3N\hbar\omega}{2} \frac{1}{\text{th}\left(\frac{T_E}{2T}\right)}, \text{ avec } T_E = \frac{\hbar\omega}{k_B} \text{ la température d'Einstein,}$$

qui dépend de la fréquence d'oscillation des atomes.

On peut alors en déduire la capacité thermique :

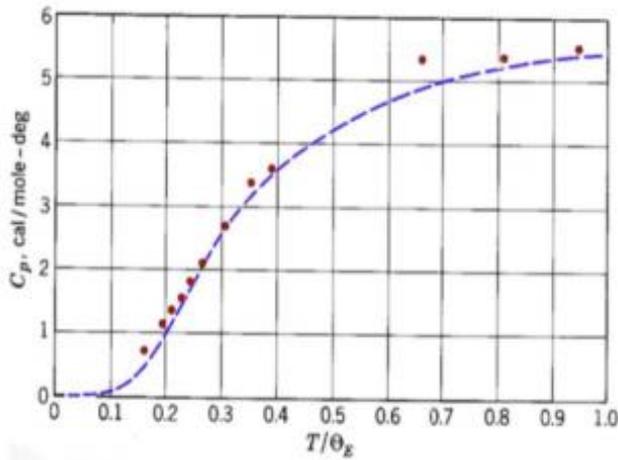
$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{2T}\right)^2 \frac{1}{\text{sh}^2\left(\frac{T_E}{2T}\right)}$$



Le modèle d'Einstein permet donc de comprendre le fait que la capacité thermique d'un solide tend vers 0 lorsque la température tend vers 0. Il permet aussi de retrouver la loi empirique de Dulong-Petit aux hautes températures, à savoir  $C_V \sim 3Nk_B$ .

De plus, le modèle est qualitativement en accord avec les valeurs expérimentales. Cependant, il s'agit d'un modèle très simplifié : le modèle posé ensuite par Debye est plus complexe, et permet de décrire plus quantitativement la variation de la capacité calorifique d'un solide en fonction de la température.

La courbe suivante montre la comparaison entre la courbe prédite par le modèle d'Einstein avec  $T_E = 1320$  K (en bleu) et les valeurs expérimentales de la capacité thermique du diamant (en rouge) pour différentes températures :



Dans ce cours, nous avons pu décrire, grâce à l'ensemble canonique, des systèmes échangeant de l'énergie avec leur milieu extérieur, et dont la température était fixée. Cependant, ces systèmes étaient fermés : pour traiter des systèmes échangeant des particules avec l'extérieur, il faudrait introduire un nouvel ensemble de la physique statistique, l'ensemble grand-canonique.

#### IV L'ensemble grand-canonique (**À COMPLÉTER**) (voir [1], [2])

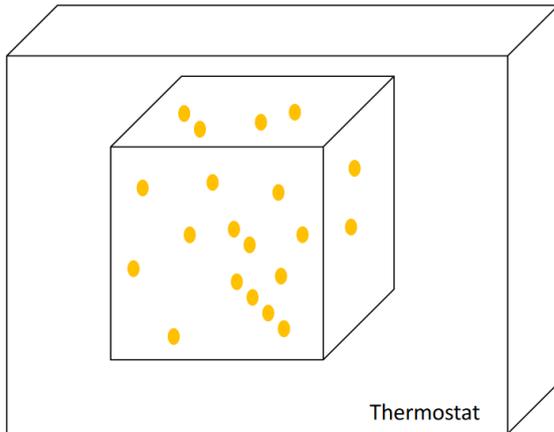
#### V Mouvements moléculaires (voir [1], [2], [3], [5])

Lorsqu'on étudie le modèle du gaz parfait on s'intéresse souvent simplement aux mouvements de translation des molécules qui constituent le gaz dans un premier temps. Mais le problème peut être beaucoup plus compliqué si on considère les mouvements internes, de rotation et de vibration. C'est ce qu'on va étudier dans ce cours.

##### 1) Position du problème et traitement classique

On considère un gaz parfait, constitué de  $N$  molécules dans un volume  $V$ . Ce gaz est en contact avec un thermostat à la température  $T$ . Les molécules du gaz sont diatomiques et hétéronucléaires.

# Systeme considere



- Gaz parfait , N molecules dans un volume V
- En contact avec un thermostat à T
- Molecules diatomiques heteronucleaire



On se place donc dans le formalisme canonique. On se placera egalement dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann, pour determiner la fonction de partition totale du gaz de facon approchee a partir de celle d'une molecule.

Par ailleurs, l'energie des electrons etant de l'ordre de l'eV, la temperature electronique correspondante est telle que  $k_B T_e = 1\text{eV}$  d'ou  $T_e \approx 12000\text{K}$ . On se placera a des temperatures faibles devant cette temperature caracteristique. Cela revient a dire qu'on ne s'interessera pas a la dynamique des electrons, qui est decouplee de celle des noyaux. La presence des electrons sera modelisee par un potentiel effectif.

Dans ce cadre de travail, en indiquant les deux noyaux par 1 et 2 on peut ecrire que l'hamiltonien de la molecule est :

$$H_{\text{molecule}} = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V_{\text{liaison}}(\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|)$$

Les deux premiers termes correspondent a l'energie cinetique des noyaux, le dernier a l'energie de la liaison, qui est la resultante de differents termes d'interactions Coulombiennes et d'energie des electrons.

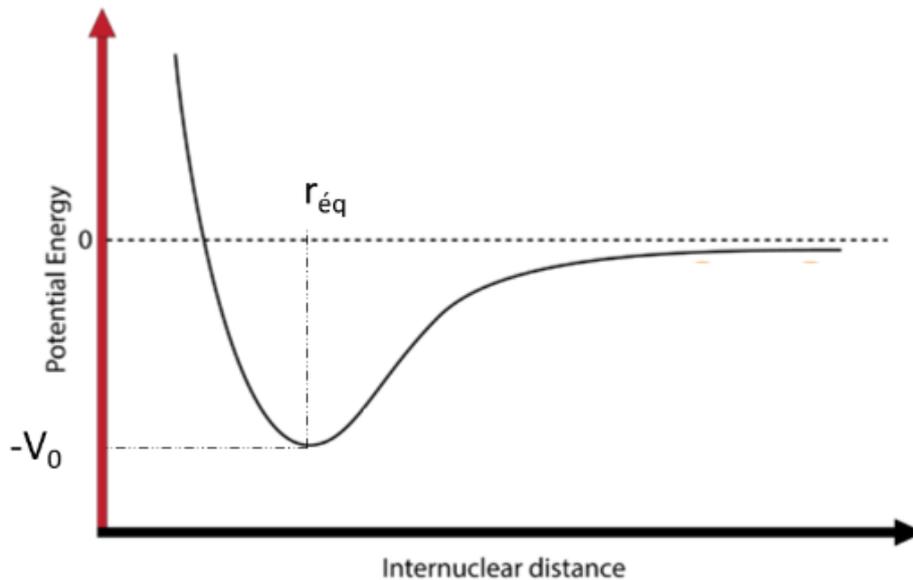
On peut reecrire le hamiltonien :

$$H_{\text{molecule}} = \frac{\vec{P}^2}{2m_{\text{tot}}} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V_{\text{liaison}}(\|\vec{r}\|)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \text{ l'impulsion totale} \\ m_{\text{tot}} = m_1 + m_2 \text{ la masse totale} \\ \mu = \frac{1}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}} \text{ la masse reduite} \\ \frac{\vec{p}}{\mu} = \frac{\vec{p}_1}{m_1} - \frac{\vec{p}_2}{m_2} \text{ qui definit l'impulsion relative} \\ \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \text{ la position relative} \end{array} \right.$$

Le premier terme du Hamiltonien correspond à la translation du centre de masse. On a donc découplage exact entre la translation du centre de masse et les variables relatives qui vont concerner la rotation et la vibration de la molécule.

On va maintenant procéder à des approximations pour pouvoir traiter le problème. L'énergie de la liaison  $V_{\text{liaison}}$  a l'allure suivante :



Si le potentiel est très piqué autour de la position d'équilibre et/ou on se place au fond du puits, on peut faire une approximation harmonique du potentiel :  $V_{\text{liaison}}(r) \approx -V_0 + \frac{1}{2}\mu\omega^2(r - r_{\text{eq}})^2$

Par ailleurs si les échelles de temps de la rotation et de la vibration sont très différentes, on peut les découpler : on considère d'une part les mouvements de vibration de la molécule, et d'autre part la rotation est approximée par un rotateur rigide de longueur  $r_{\text{eq}}$ .

On peut alors écrire l'hamiltonien d'une molécule comme :

$$H_{\text{molécule}} = \frac{\vec{P}^2}{2m_{\text{tot}}} + \frac{\vec{p}_{\text{rot}}^2}{2\mu} + \frac{\vec{p}_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2(r - r_{\text{eq}})^2 - V_0$$

L'hamiltonien est entièrement découplé pour la translation, la rotation et la vibration. Le premier terme est de translation, le second de rotation et les deux suivants de vibration.

On va commencer par traiter classiquement le problème, c'est-à-dire on se place à haute température.

Le traitement classique du rotateur rigide, si on se place en coordonnées sphériques, donne que

$H_{\text{rot}} = \frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2(\theta)})$ , où on a introduit  $I$  le moment d'inertie de la molécule. Les termes  $p_\theta$  et  $p_\phi$  correspondent aux moments conjugués et sont homogènes à des moments cinétiques.

On voit donc que la contribution de la rotation à l'hamiltonien contient 2 termes quadratiques. Finalement on voit que l'hamiltonien contient : 3 termes quadratiques pour la translation (impulsions selon 3 directions x,y,z), 2 termes quadratiques pour la rotation et 2 pour la vibration.

Le théorème d'équipartition de l'énergie donne que l'énergie moyenne pour une molécule est alors :

$\langle E \rangle_{\text{molécule}} = \frac{7}{2} k_B T$ , car il y a 7 termes quadratiques dans l'hamiltonien. L'énergie moyenne pour le gaz est donc :  $\langle E \rangle_{\text{gaz}} = \frac{7}{2} N k_B T$ .

On en déduit que la capacité calorifique vaut :  $C_V = \frac{7}{2} N k_B$

Classiquement, on s'attend donc à trouver une capacité calorifique de  $\frac{7}{2} N k_B$ . On s'intéresse à cette grandeur car elle peut se mesurer. Expérimentalement, à température ambiante on trouve plutôt  $C_V \approx \frac{5}{2} N k_B$ . A température ambiante le traitement classique n'est donc pas valide ! On va traiter le problème plus en détail pour comprendre pourquoi.

## 2) Fonction de partition et gel des degrés de liberté

On reste toujours dans l'approximation du rotateur rigide, et le découplage entre rotation et vibration.

On va utiliser l'approximation de Maxwell-Boltzmann qui donne la fonction de partition totale du gaz par  $Z = \frac{z_{\text{molécule}}^N}{N!}$  avec  $z_{\text{molécule}} = z_{\text{trans}} z_{\text{vib}} z_{\text{rot}} e^{\beta V_0}$

### a) Translation

La fonction de partition pour la translation est donnée classiquement par :

$$z_{\text{trans}} = \int \frac{d^3 R d^3 P}{h^3} e^{-\frac{\beta \vec{P}^2}{2m_{\text{tot}}}} = \frac{V}{\Lambda_T^3}$$

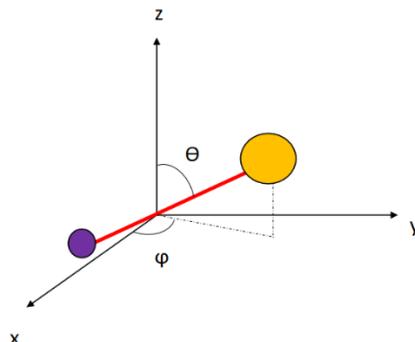
Où on a introduit la longueur d'onde thermique  $\Lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_{\text{tot}} k_B T}}$ .

Cela permet de calculer l'énergie moyenne,  $\langle E \rangle_{\text{trans}} = \frac{3}{2} N k_B T$  donc  $C_{V_{\text{trans}}} = \frac{3}{2} N k_B$ . On retrouve le théorème de l'équipartition de l'énergie, mais c'est normal car on a fait un traitement classique à nouveau pour la translation.

On va en revanche réaliser un traitement quantique pour les autres types de mouvement.

### b) Rotation

#### Rotateur rigide



Le traitement quantique du rotateur rigide donne  $H_{rot} = \frac{\vec{L}^2}{2I}$  où  $\vec{L}$  est le moment cinétique.

Ses valeurs possibles, qui sont ses valeurs propres, sont  $\hbar^2 l(l+1)$  où  $l$  est un entier naturel. L'énergie cinétique de rotation va donc être  $\epsilon_{rot,l} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$ . Les niveaux d'énergie sont dégénérés,  $2l+1$  fois pour l'énergie  $\epsilon_{rot,l}$  correspondant aux  $2l+1$  valeurs possibles de la projection de  $\vec{L}$  sur un axe, valant  $\hbar m$  où  $-l \leq m \leq l$ .

La fonction de partition pour la rotation d'une molécule est donc

$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) e^{-\frac{\beta \hbar^2 l(l+1)}{2I}}$$

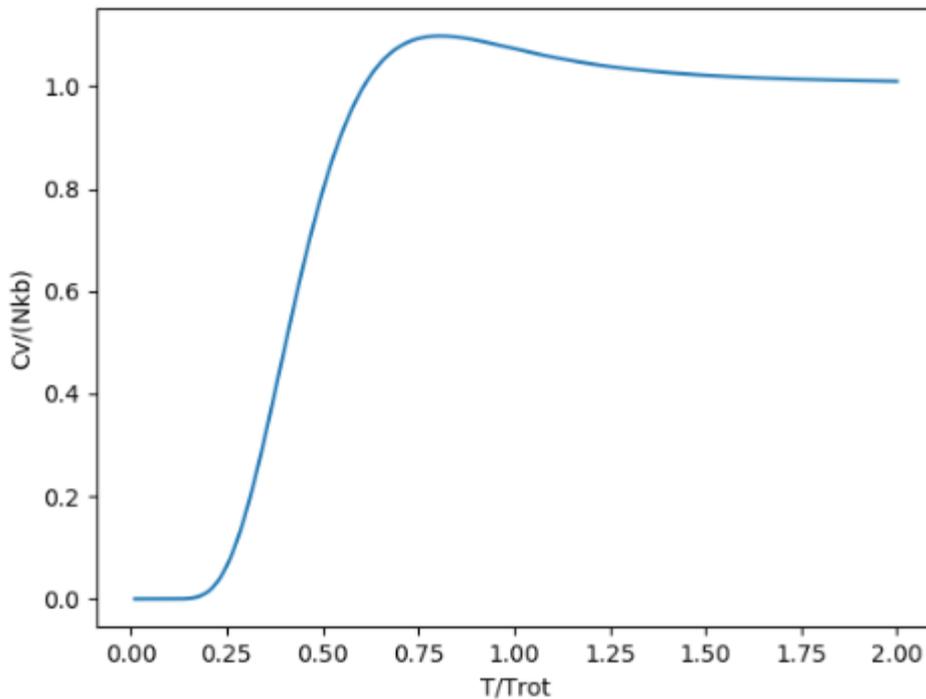
On introduit la température caractéristique de rotation  $T_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$ . On peut alors réécrire la fonction de partition  $z_{rot} = \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_{rot} l(l+1)}{T}}$

Cette somme ne se calcule pas analytiquement, mais on peut travailler avec des sommes. On obtient que l'énergie moyenne de la rotation pour une molécule est :

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{l=0}^{+\infty} l(l+1)(2l+1)k_B T_{rot} e^{-\frac{T_{rot} l(l+1)}{T}}}{\sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_{rot} l(l+1)}{T}}}$$

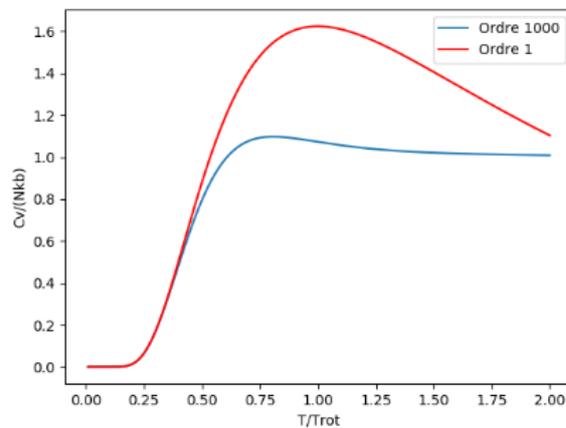
On voit que l'expression de l'énergie moyenne est déjà compliquée, celle de la capacité calorifique l'est encore plus ! Elle ne se calcule pas non plus analytiquement mais on peut la résoudre numériquement.

Si on trace la contribution de la rotation à la capacité calorifique divisée par  $Nk_B$  calculée sur les 1000 premiers ordres, en fonction du rapport de la température sur la température de rotation on obtient la courbe suivante :



On voit effectivement qu'à température grande devant la température de rotation, on retrouve la limite classique et le résultat de l'équirépartition de l'énergie. En revanche, à température faible devant la température de rotation, on trouve un autre comportement, la contribution de la rotation à la capacité calorifique tend vers 0! Cela correspond à ce qu'on appelle un gel des degrés de liberté. Lorsque la température est faible devant la température de rotation, la molécule reste globalement dans l'état fondamental  $l=0$ , et il n'y a pas de rotation.

On aurait pu se demander comment on aurait pu faire si on ne disposait pas d'outil numérique. On peut remarquer que si on se place à faible température, seuls les premiers termes de la somme vont être importants. On peut par exemple se placer à l'ordre 1 dans la somme pour la fonction de partition. On peut alors faire le calcul de façon analytique. Si on compare les résultats obtenus entre l'ordre 1 et l'ordre 1000 :



Il y a un très bon accord à faible température, ce qui est suffisant pour comprendre le gel des degrés de liberté. L'outil numérique n'est donc pas nécessaire pour comprendre les cas limites, il permet néanmoins de connaître la capacité calorifique à toute température.

Si on regarde des ordres de grandeur des températures de rotation pour différentes molécules, on voit qu'elles sont au maximum de la dizaine de Kelvin (monoxyde de carbone : 2,8 K). Ce sont des températures faibles, à température ambiante, les degrés de liberté de rotation ne sont pas gelés, la limite classique est valide pour la rotation à température ambiante.

Molécule	H <sub>2</sub>	HD	CO
Trot	85.3K	64K	2.8K
Tebu(Patm)	20.35K		81.65K

On peut remarquer en comparant ces températures aux températures d'ébullition à pression atmosphérique des mêmes gaz que parfois la température de rotation va être plus faible. Les mesurer peut donc être assez difficile.

Ce qui est remarquable, c'est que la température de rotation permet de remonter à des informations sur la molécule. Par exemple, dans le cas de la molécule HD (hydrogène-deutérium),  $T_{rot} = 64K$ . Or on a également  $T_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} = \frac{\hbar^2}{2k_B\mu r_{eq}^2}$ . On peut donc remonter à la valeur de  $r_{eq}$  qui correspond à la longueur de la liaison. On trouve ici  $r_{eq} \approx 0.7\text{\AA}$ . La valeur tabulée est de  $0.7414\text{\AA}$ . Les capacités calorifiques permettent de remonter à de l'information microscopique!

### c) Vibration

On a modélisé la vibration par un oscillateur harmonique, par conséquent  $\epsilon_{vib,n} = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ .

On a donc  $z_{vib} = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})}$

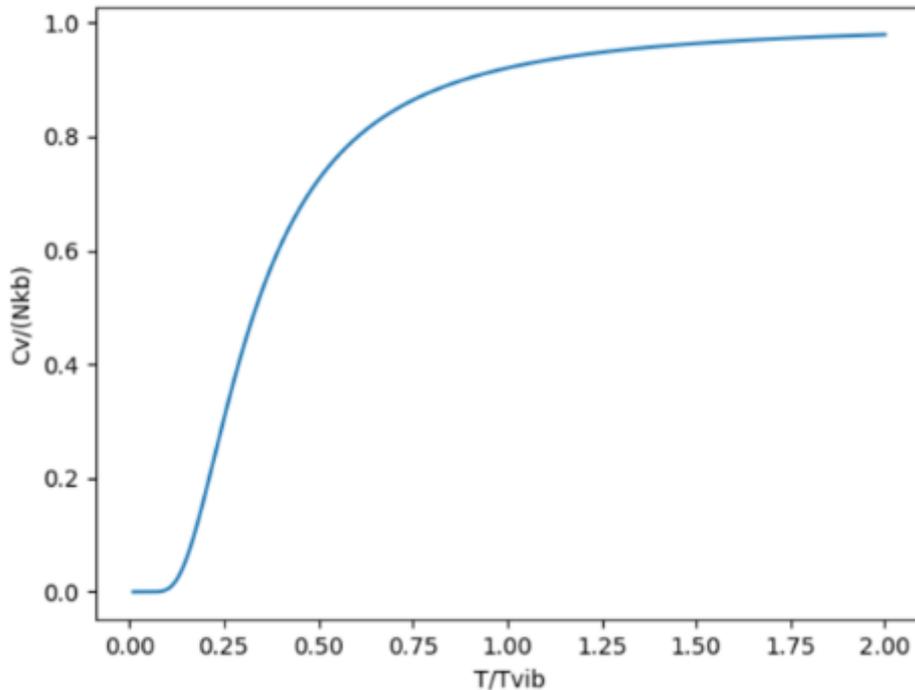
En factorisant, on reconnaît une somme géométrique, et on peut montrer que

$$z_{vib} = \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}}$$

Cette fois on voit que contrairement à la rotation, on a un résultat exact! On introduit de façon analogue la température caractéristique de vibration  $T_{vib} = \frac{\hbar\omega}{k_B}$ , qui permet de réécrire la fonction de partition comme  $z_{vib} = \frac{1}{2 \sinh \frac{T_{vib}}{2T}}$

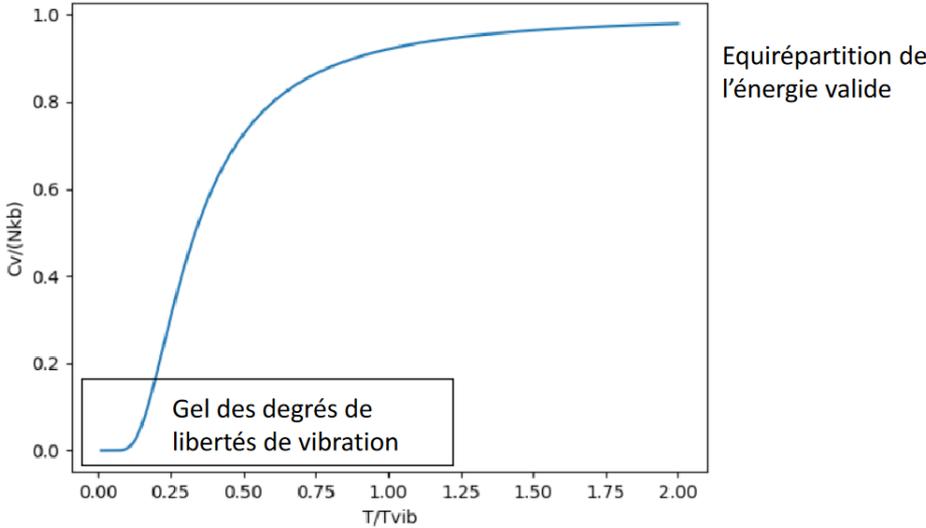
On en calcule la contribution de la vibration à la capacité calorifique  $Cv_{vib} = Nk_B \left( \frac{T_{vib}}{2T} \right)^2$

On peut à nouveau tracer la courbe numériquement :



On voit à nouveau comme pour la rotation, qu'à température grande devant la température caractéristique, on retrouve la limite classique, mais que pour une température faible devant la température caractéristique, on constate un gel des degrés de liberté (de vibration cette fois). A faible température, l'oscillateur harmonique reste dans son état fondamental à  $n=0$ .

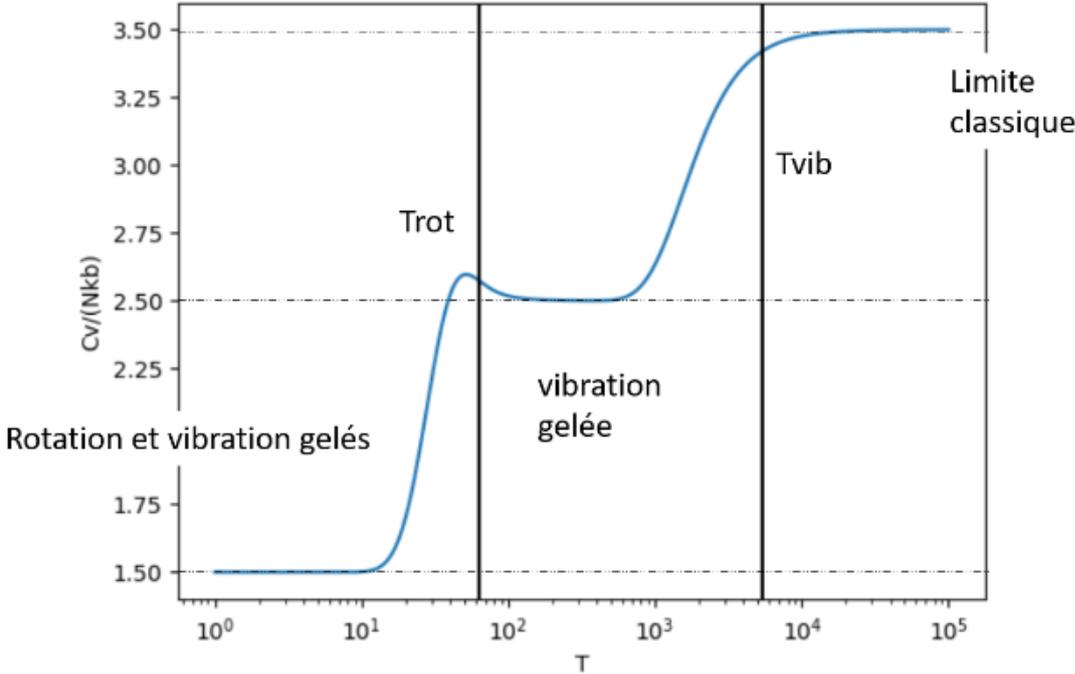
# Contribution de la vibration



Si on regarde des ordres de grandeurs de  $T_{vib}$  on voit qu'elles sont de quelques milliers de K (3103 K pour le monoxyde de carbone). Ce sont donc les degrés de liberté de vibration qui sont gelés à température ambiante !

Molécule	H <sub>2</sub>	HD	CO
Tvib	6215K	5382K	3103K

Si on résume les résultats, pour la molécule HD :



A très faible température, la rotation et la vibration sont gelées, les molécules ont simplement un mouvement de translation et la capacité calorifique vaut  $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$ . Quand on passe à une température plus grande que celle de rotation, les degrés de liberté de rotation sont dégelés, la molécule présente des mouvements de translation et de rotation. La capacité calorifique vaut  $C_V = \frac{5}{2}Nk_B$ . On voit que c'est là qu'on se situe à température ambiante. Quand la température devient plus élevée que celle de vibration la capacité calorifique vaut  $C_V = \frac{7}{2}Nk_B$ , tous les degrés de libertés sont dégelés et on atteint la limite classique.

On voit alors que la mesure de la capacité calorifique nous permet de remonter à des informations sur le comportement de la molécule, ici le fait qu'à température ambiante elle vaut  $C_V = \frac{5}{2}Nk_B$  correspond au gel des degrés de liberté de vibration.

### 3) Limites du modèle

Le modèle développé jusqu'ici permet de remonter à des résultats intéressants, il reste néanmoins limité.

Notamment, on peut apporter des termes correctifs au modèle pour prendre en compte :

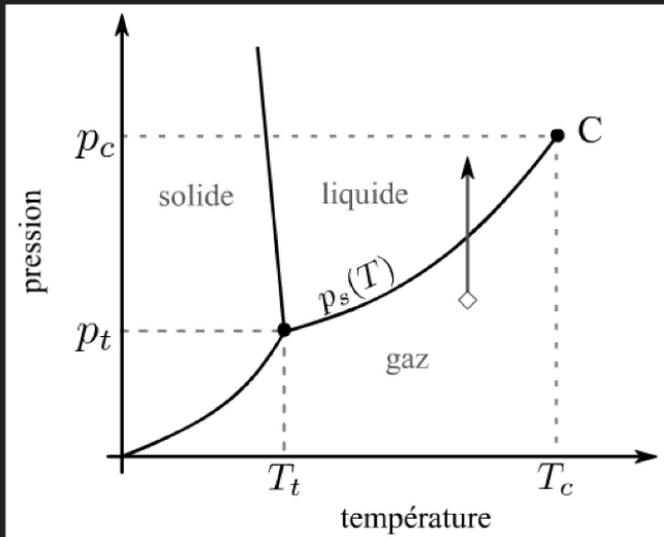
- L'anharmonicité : quand on commence à monter à des niveaux d'excitation élevés, l'approximation harmonique est de moins en moins valable
- La déformation de la molécule sous l'effet de sa rotation
- Le couplage rotation-vibration (rovibration) : prend en compte le fait que la longueur de la liaison n'est pas fixée mais varie au cours du temps, ce qui influe la rotation

On peut remonter à la valeur des termes correctifs en spectroscopie, pour affiner le modèle.

Une autre limite est qu'on a développé le modèle pour des molécules diatomiques hétéronucléaires uniquement. On ne s'est pas intéressé à des molécules homonucléaires car la situation est plus compliquée : si les 2 noyaux sont identiques, la fonction d'onde de la molécule doit obéir au postulat de symétrisation. Elle doit être symétrique ou antisymétrique relativement à l'échange simultané des positions des noyaux et de la projection des spins nucléaires, selon si ce sont des fermions ou des bosons.

## VI Transitions de phase (voir [1], [2], [3], [6], [7])

### Diagramme de phase de l'eau



Pour l'eau :

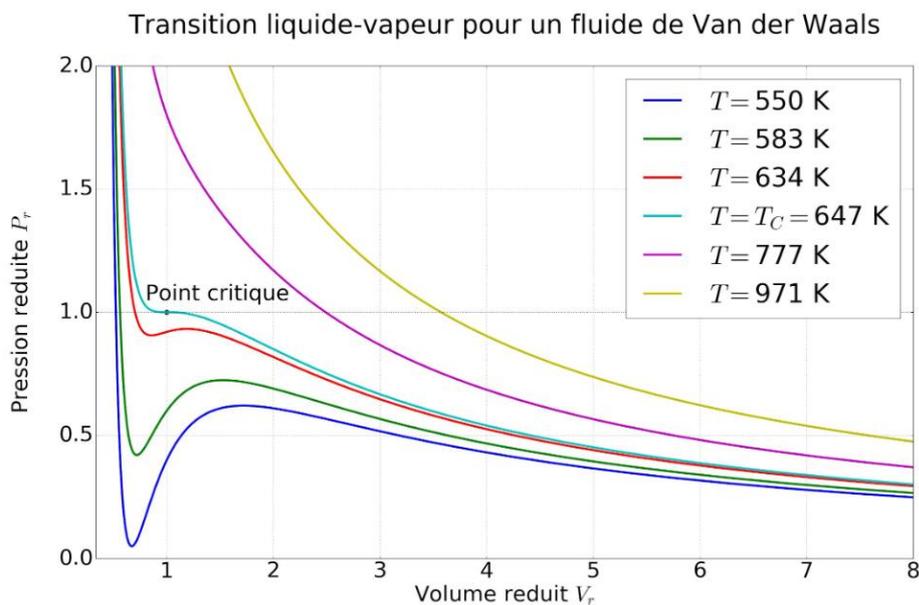
$$p_c = 221.2 \text{ bars}$$

$$T_c = 374.15 \text{ }^\circ\text{C}$$

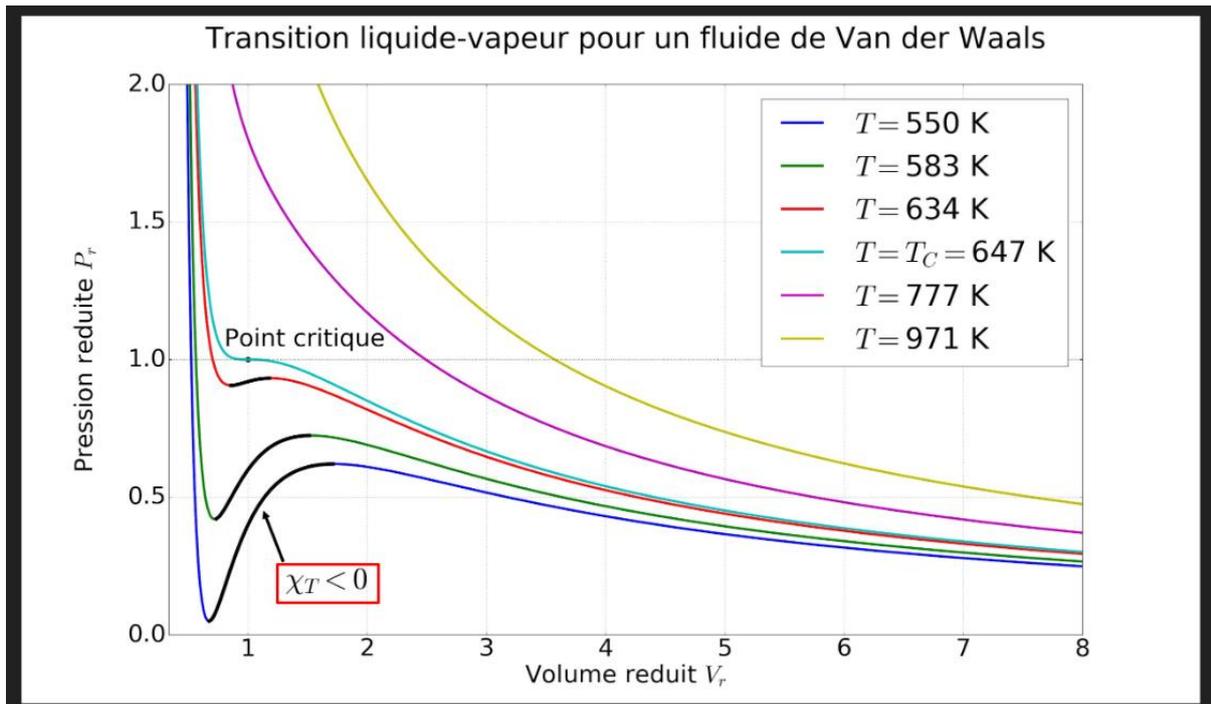
### 1) Transition liquide-gaz

Gaz de Van der Waals (modèle de sphères dures, gaz homogène, interactions entre particules modélisés par un potentiel moyen) :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

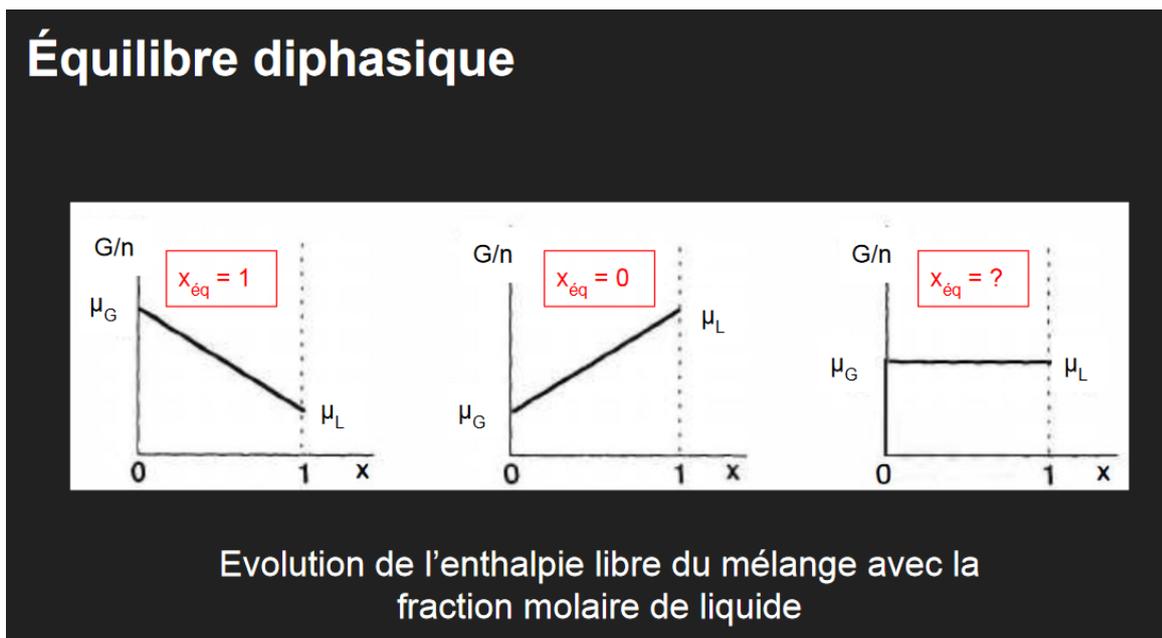


Si l'on trace les isothermes données par l'équation de Van der Waals dans le diagramme de Clapeyron, on remarque que pour les températures les plus faibles, il existe une zone du diagramme où  $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0$ , c'est-à-dire que  $\chi_T < 0$ , ce qui, on le sait, donne lieu à des systèmes instables du point de vue thermodynamique. Ces zones du diagramme ne sont donc pas viables, et il est nécessaire de remettre en cause nos hypothèses.



Notons d'ores et déjà un point crucial : le fait qu'il existe des zones où  $\chi_T < 0$  ne signifie pas forcément que le modèle de Van der Waals est complètement à revoir. Au contraire, c'est une manifestation du modèle lui-même qui, en quelque sorte, prédit la transition de phase. Cette zone a donc un intérêt tout particulier : c'est un lieu où le modèle nous force à regarder de plus près le comportement du système, et à reconsidérer les hypothèses que nous y avons faites.

Une simple observation expérimentale du système permet déjà de remettre en question l'hypothèse d'homogénéité du milieu. Clairement, le milieu n'est pas homogène et présente deux phases. Grâce à la thermodynamique, on peut tracer  $G$  (enthalpie libre) pour un équilibre diphasique en fonction de  $x$  (fraction molaire de la phase liquide) et  $T$  :



À  $T$ ,  $p$  et  $n$  constants,  $G$  doit être minimale par rapport à  $x$ . Si  $T$  et  $p$  sont telles que  $G_l = G_v$  alors  $G$  est minimale quel que soit  $x$  (on peut le choisir arbitrairement).

C'est cette nouvelle condition que l'on utilise pour comprendre l'anomalie mise en lumière par l'équation d'état. En effet, cette condition donne implicitement une relation entre  $p$  et  $T$  dans le cas où l'on considère un équilibre diphasique, ce qui fait qu'à température fixée (c'est-à-dire sur un isotherme dans le diagramme de Clapeyron), la pression est également fixée. On obtient donc un palier dans le tracé de l'isotherme. On pourrait également montrer que la condition sur les potentiels chimiques donne la valeur de  $p$  où l'on doit positionner le palier.

La présence d'un palier de pression dans le diagramme de Clapeyron implique une discontinuité du volume lors de la transition de phase. Notons  $A$  le point du diagramme où l'on a apparition de la première goutte de liquide et  $B$  celui où la dernière bulle de vapeur disparaît. Alors, si  $T < T_c$ , on a  $v_A \neq v_B$ . Cette discontinuité du volume revient à une discontinuité du potentiel thermodynamique que l'on a utilisé, à savoir  $G$  puisque :  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V$

Cette discontinuité d'une dérivée première du potentiel thermodynamique fait de cette transition de phase une transition dite du premier ordre.

L'égalité des potentiels chimiques en  $A$  et en  $B$  implique que cette discontinuité de volume s'accompagne d'une discontinuité de l'entropie : c'est la relation de Clapeyron :

$$s_B - s_A = (v_B - v_A) \frac{dp_{sat}}{dT}$$

Comme  $v_B \neq v_A$  et  $\frac{dp_{sat}}{dT} \neq 0$  a priori, on a bien  $s_A \neq s_B$ . On peut au passage remarquer que puisque  $v_B > v_A$ , et que  $\frac{dp_{sat}}{dT} > 0$ , on a  $s_B > s_A$ . On retrouve bien le fait que l'entropie des gaz est supérieure à celle des liquides, que l'on relie au nombre d'états accessibles plus élevé dans les gaz que dans les liquides. En général on définit la chaleur latente de vaporisation  $L_{vap}(T)$  comme étant :

$$L_{vap}(T) = T(s_B - s_A)$$

où, pour éviter de surcharger la notation, on a noté  $s_A$  et  $s_B$  les entropies molaires respectives des états  $A$  et  $B$  à la température  $T$  et à la pression  $p_{sat}(T)$ . Ainsi, on obtient la relation dite de CLAPEYRON :

$$L_{vap}(T) = T(v_B - v_A) \frac{dp_{sat}}{dT}$$

On peut relier la chaleur latente à la variation de l'enthalpie molaire au cours de la transformation grâce à :

$$dh = Tds + vdp + \mu dn = Tds \quad \Rightarrow \quad h_G - h_L = T(s_L - s_G) = L_{vap}(T)$$

où la première égalité vient du fait que sur le palier, la pression est fixée (et le nombre total de particules ne change pas). Or, puisque la pression est constante durant cette transformation, l'enthalpie molaire est reliée au transfert thermique lors de la transformation de  $A$  à  $B$ , d'où :

$$h_G - h_L = L_{vap}(T) = q_{L \rightarrow G}$$

Puisque  $L_{vap}(T) > 0$ , on a bien  $q_{L \rightarrow G} > 0$  et il faut fournir de l'énergie sous forme de chaleur au système pour générer la transition de phase. Cette énergie provient en l'occurrence du thermostat. L'état gazeux étant un état où l'intensité des interactions entre particules est beaucoup plus faible qu'à l'état liquide, le fait qu'il faille payer de l'énergie pour passer de liquide à gazeux est clair : on retrouve le sens commun.

Avec le cadre d'étude que l'on s'est donné, on peut également étudier une autre transition : celle qui mène d'un état de mélange liquide-gaz à l'état supercritique.

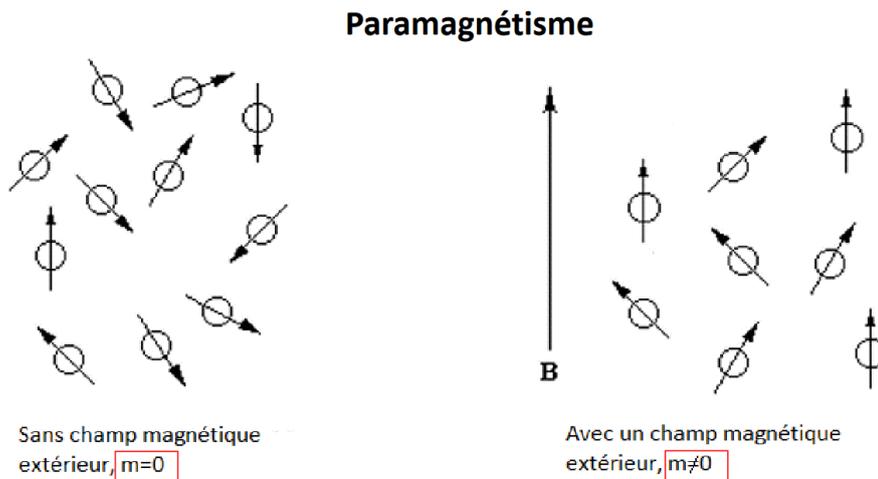
Pour  $T = T_c$ , on a  $v_l = v_g$  et donc  $L_{vap} = 0$ . Les dérivées premières sont de nouveau continues. On voit que  $\chi_T$  tend vers  $+\infty$  au point critique. Or :

$\chi_T = -\left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T$ , la transition en température au point critique est une transition du second ordre.

## 2) Transition ferromagnétique-paramagnétique

### a) Paramagnétisme de Brillouin

#### Alignement des moments magnétiques permanent en présence d'un champ extérieur



On considère un matériau paramagnétique, où les atomes sont localisés, à la température  $T$ . Ce matériau est constitué de  $N \gg 1$  atomes ce qui justifie une approche statistique. On va chercher l'aimantation locale  $\vec{m}$  lorsque l'on excite le matériau avec un champ  $\vec{B} = B\vec{u}_z$ . On va pour cela calculer la fonction de partition et au préalable le hamiltonien de notre système.

$$H_{\text{at}} = -\vec{\mu}_{\text{at}} \cdot \vec{B} = g_J \mu_B J_z B$$

Avec  $J_z$  qui varie entre  $-J$  et  $+J$ . On suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les moments magnétiques :

$$H = \sum_{i=0}^n H_{\text{at}i} = \sum_{i=0}^n g_J \mu_B J_{iz}$$

Comme les atomes sont discernables et que le hamiltonien est séparable :  $Z = (z_{\text{atome}})^N$ . On s'intéresse à  $z_{\text{atome}}$ . Pour simplifier, on s'intéresse à un unique électron de spin  $\frac{1}{2}$  sur une orbitale  $s$ ,  $J = \frac{1}{2}$ ,  $S = \frac{1}{2}$  et  $L = 0$ .

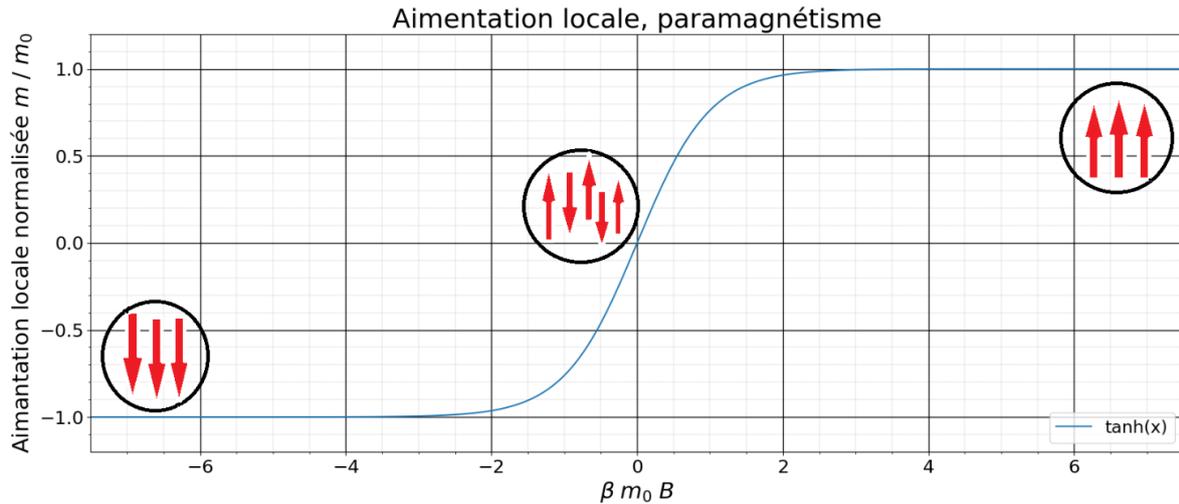
$$z_{\text{at}} = e^{\beta \epsilon_B} + e^{-\beta \epsilon_B} = 2 \operatorname{ch}(\beta \epsilon_B)$$

avec  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  et  $\epsilon_B = m_0 B = g_J \mu_B J B = \mu_B B$  (dans le cas de l'électron).

$$f = -k_B T \ln(z_{\text{at}}) = -\frac{1}{\beta} \ln(2 \operatorname{ch}(\beta \epsilon_B))$$

D'où la projection de  $\vec{m}$  sur  $\vec{u}_z$  :

$$m = -\frac{\partial f}{\partial B} = m_0 \operatorname{th}(\beta \epsilon_B) = m_0 \operatorname{th}\left(\frac{\epsilon_B}{k_B T}\right)$$



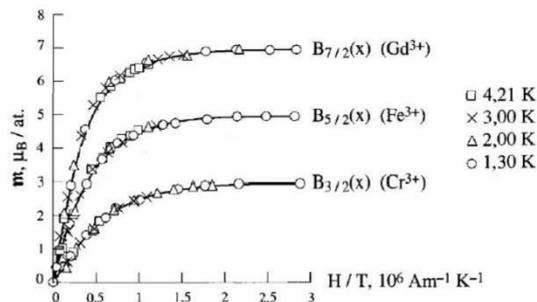
Avec un moment cinétique total  $J$  quelconque :

$$m = g_J \mu_B J B_J \left( \frac{g_J \mu_B B_0 J}{k_B T} \right)$$

Avec  $B_J$  la fonction de Brillouin:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique :

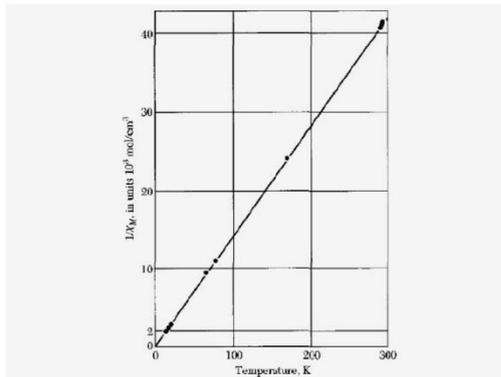


On s'intéresse à la réponse du matériau  $\chi_m$ .

$$\chi_m = n\mu_0 \left. \frac{\partial m}{\partial B} \right|_{B=0} = n\mu_0 \frac{\partial}{\partial B} \left( m_0 \times \frac{m_0 B}{k_B T} \right) = \frac{n\mu_0 m_0^2}{k_B T} = \frac{C}{T}$$

ODG :  $n = 10^{29} \text{ m}^{-3}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $m_0 = \mu_0$ , on trouve  $\chi_m \sim 3 \times 10^{-3}$ .

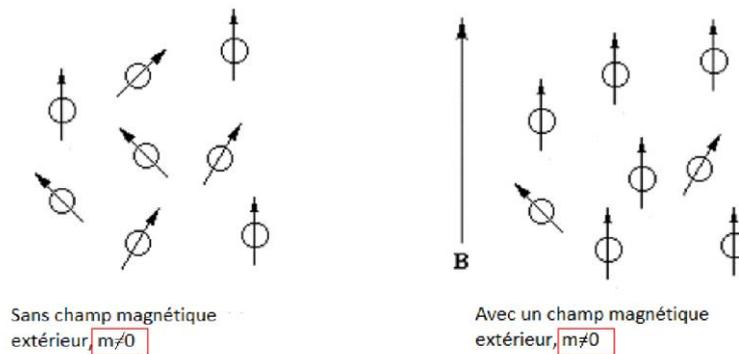
## Loi de Curie:



### b) Ferromagnétisme et modèle d'Ising

#### Alignement des moments magnétique permanent en présence d'un champ extérieur

##### Ferromagnétisme



On cherche à ajouter une interaction entre les moments magnétiques (seule possibilité faisant intervenir les moments seulement). Cette interaction peut-elle correspondre à l'interaction dipolaire ?

$E_{\text{mag}} \sim \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \mu^2$  avec  $r$  la distance entre les moments (donc inter-atomique) typique.

En ordg,  $\mu = \mu_B$ ,  $r \sim 0.1 \text{ nm}$ , on trouve  $E_{\text{mag}} \sim 10^{-24} \text{ J} \sim 10^{-5} \text{ eV} \ll k_B T$ .

L'interaction étant loin de l'énergie thermique à température ambiante, celle-ci ne peut expliquer l'état ferromagnétique.

L'origine du couplage entre les moments magnétiques réside dans l'interaction d'échange qui repose sur la répulsion coulombienne et le principe d'exclusion de Pauli. On peut écrire alors un hamiltonien de couplage entre les spins  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$  :

$H_{\text{int}} = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$  qui correspond à un couplage entre les spins et avec  $J$  une constante de couplage.

Le cas  $J > 0$  favorise l'alignement des spins et correspond à au cas du ferromagnétisme.

On en déduit l'hamiltonien de Ising en ajoutant cette interaction au hamiltonien du cas paramagnétique et en projetant l'interaction selon  $\vec{u}_z$  :

$$H_{\text{Ising}} = m_0 B \sum_i S_{iz} - J \sum_{\langle i,j \rangle} S_{iz} S_{jz}$$

avec  $\langle, \rangle$  une somme sur les plus proches voisins, on considère en effet que l'interaction est à courte portée puisqu'elle est d'origine coulombienne.

Bien que cette interaction soit la plus simple possible, ce hamiltonien est compliqué à résoudre à cause du couplage qui nous oblige à considérer l'ensemble des interactions. Le hamiltonien n'est plus séparable. On va le simplifier en effectuant une approximation : l'approximation du champ moyen.

L'idée c'est de remarquer que chaque spin est en interaction avec plein d'autres spins autour de lui, on peut alors considérer que l'aimantation moyenne de ces spins sera proche de l'aimantation locale moyenne du matériau.

$$S_{iz} = \frac{m}{m_0} + \delta S_{iz} \text{ (fluctuation autour de la moyenne)}$$

$$\begin{aligned} S_{iz} \times S_{jz} &= \left( \frac{m}{m_0} + \delta S_{iz} \right) \left( \frac{m}{m_0} + \delta S_{jz} \right) \\ &= \left( \frac{m}{m_0} \right)^2 + \frac{m}{m_0} (\delta S_{iz} + \delta S_{jz}) + \cancel{\delta S_{iz} \delta S_{jz}} \\ &\sim - \left( \frac{m}{m_0} \right)^2 + \frac{m}{m_0} (S_{iz} + S_{jz}) \end{aligned}$$

Ordre 2

**Approximation du champ moyen**

On réécrit la somme en supposant q voisins où l'on divise par 2 pour éviter le double comptage :

$$\sum_{\langle i,j \rangle} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \text{voisins}}$$

D'où :

$$\sum_{\langle i,j \rangle} S_{iz} S_{jz} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \text{voisins}} S_{iz} S_{jz} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \text{voisins}} \left[ - \left( \frac{m}{m_0} \right)^2 + \frac{m}{m_0} (S_{iz} + S_{jz}) \right] = - \frac{Nq \left( \frac{m}{m_0} \right)^2}{2} + q \frac{m}{m_0} \sum_{i=1}^N S_{iz}$$

On en déduit le hamiltonien de champ moyen :

$$H_{\text{cm}} = \frac{NJq \left( \frac{m}{m_0} \right)^2}{2} + (m_0 B - J \frac{m}{m_0} q) \sum_{i=1}^N S_{iz}$$

On calcule  $z_{\text{at}}$  :  $z_{\text{at}} = e^{-\beta J q \frac{m^2}{2m_0^2}} (2 \text{ch}(\beta (J q \frac{m}{m_0} - m_0 B)))$

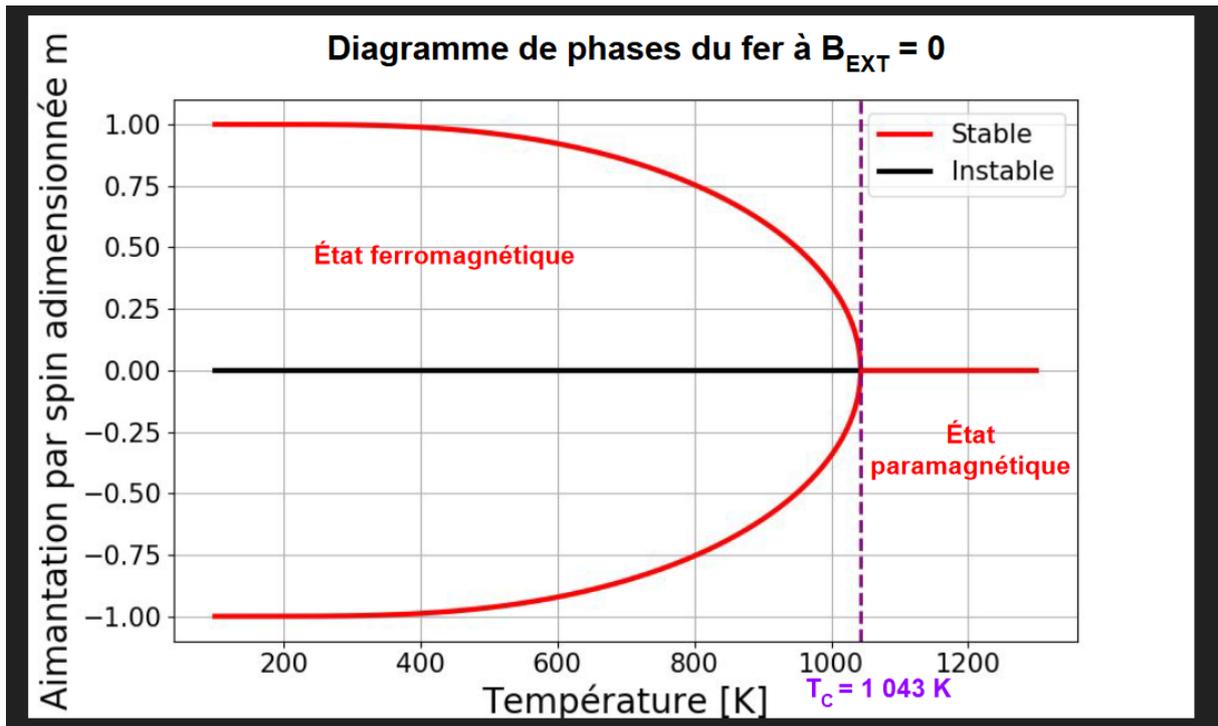
On calcule ensuite la fonction de partition (l'hamiltonien étant séparable) :

$$f_{\text{cm}}(T, B, m) = -\frac{1}{\beta} \ln(z_{\text{at}}) = \frac{1}{2} J q \left( \frac{m}{m_0} \right)^2 - \frac{1}{\beta} \ln(2 \text{ch}(\beta (J q \frac{m}{m_0} - m_0 B)))$$

On cherche maintenant l'aimantation, pour cela on va minimiser l'énergie libre.

$\frac{\partial f_{\text{cm}}}{\partial m} = 0$  nous donne une équation dite auto-cohérente (l'aimantation locale dépend d'elle même) :

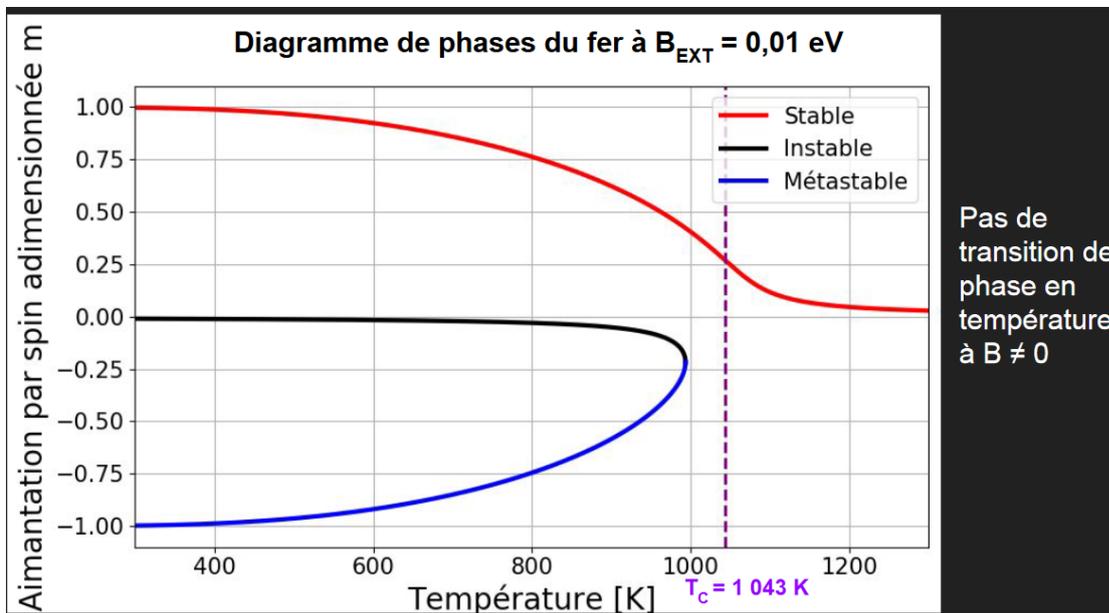
$$m = m_0 \text{th}(\beta (J q \frac{m}{m_0} - m_0 B))$$



On remarque que selon la température, il y a 1 ou 3 solutions. La transition de phase se fait à  $T_c = \frac{Jq}{k_B}$

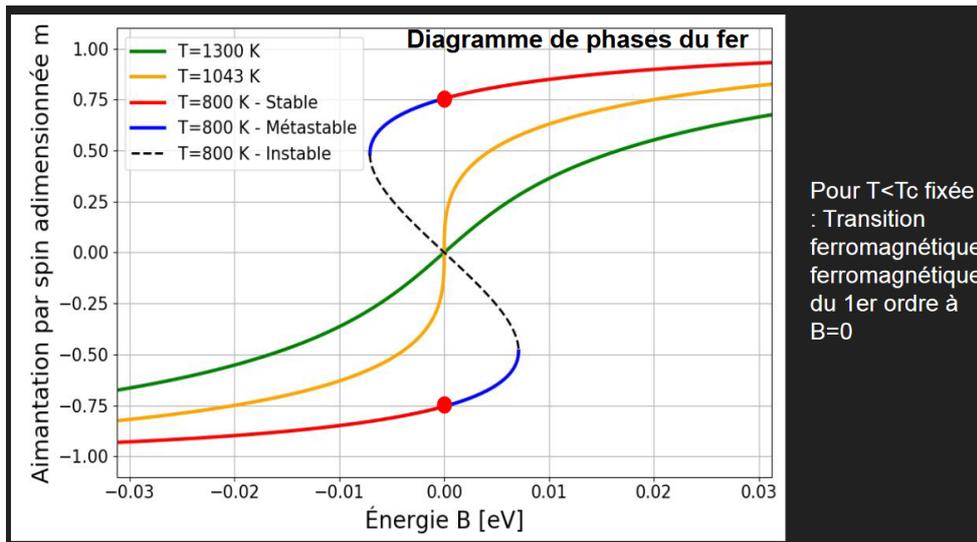
Pour  $T > T_c$  : phase paramagnétique,  $\vec{m} = \vec{0}$ , 3 solutions

Pour  $T < T_c$  : phase ferromagnétique,  $\vec{m} \neq \vec{0}$ , 1 solution

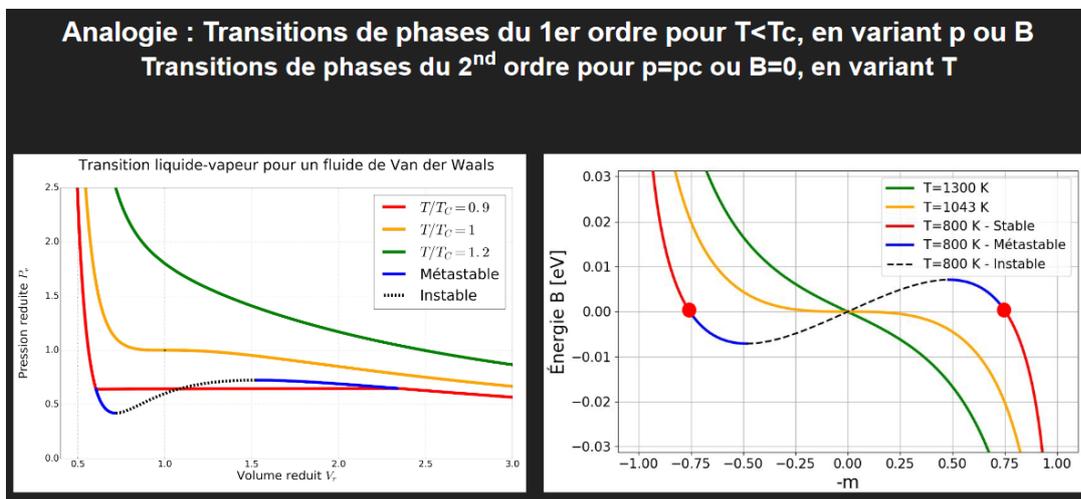


L'aimantation  $m(T)$  est continue, or  $m(T) \propto -\frac{\partial F}{\partial B}$ , la transition est au moins du premier ordre.

Dans le diagramme  $(B, m)$ , à  $T < T_c$ , l'aimantation est discontinue autour de  $B = 0$  : c'est une transition du premier ordre avec  $B$ .



### 3) Universalité



	Liquide / gaz	Paramagnétique / ferromagnétique
<b>Grandeurs conjuguées</b>	$v = \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T$	$m = - \left( \frac{\partial f}{\partial B} \right)_T$
<b><math>T &gt; T_c</math></b>	Volume par particule $v$ variant continûment avec $(p, T)$ Phase supercritique	Aimantation par particule $m$ variant continûment avec $(B, T)$ Phase paramagnétique
<b><math>T &lt; T_c</math></b>	Transition du 1er ordre liquide / gaz Discontinuité de $v$ , en variant $p$ Présence d'états métastables Enthalpie de vaporisation : présence d'états de mélange diphasique	Transition du 1er ordre ferro / ferro Discontinuité de $m$ , en variant $B$ Présence d'états métastables Brisure spontanée de symétrie à $B=0$
<b><math>T = T_c</math></b>	Transition du 2nd ordre en un point critique à $(P_c, v_c, T_c)$	Transition du 2nd ordre en un point critique à $(B=0, m=0, T_c)$

Les couples  $(p, v)$  et  $(B, -m)$  sont analogues pour les propriétés de transition de phase.

Pour le modèle d'Ising, lorsque  $T \rightarrow T_c$ , on peut développer l'équation d'état autour de  $m^*(T) \rightarrow 0$  quand  $B = 0$  :

$$m \approx \frac{T_c}{T} m - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 m^3 \text{ et donc } m(T) = \pm \sqrt{3 \frac{T_c - T}{T_c}} \propto |T_c - T|^\beta, \text{ avec } \beta = 1/2$$

De même, près du point critique, on montre que l'équation de Van der Waals devient :

$$\pi = 4\tau - 6\tau\phi - \frac{3}{2}\phi^3, \text{ avec } \pi = \frac{P}{P_c} - 1, \tau = \frac{T}{T_c} - 1 \text{ et } \phi = \frac{v}{v_c} - 1$$

En partant de  $v = v_c$  et en augmentant la température à partir de  $T < T_c$ , on obtient  $\phi = 0$  et  $\pi \sim 4\tau$

En reportant dans l'équation de Van der Waals, on obtient donc :  $\phi \approx 2\sqrt{-\tau}$

Finalement,  $|v - v_c| \propto |T - T_c|^\beta$ , avec  $\beta = 1/2$

### Exposants critiques en champ moyen

Liquide / gaz	Paramagnétique / ferromagnétique	Champ moyen
$C_V(T) \propto  T - T_c ^{-\alpha}$	$C_m(T) \propto  T - T_c ^{-\alpha}$	$\alpha = 0$
$(n(P_c, T) - n_c) \propto (T_c - T)^\beta$	$m(B = 0, T) \propto (T_c - T)^\beta$	$\beta = 1/2$
$(n(P, T_c) - n_c) \propto (P - P_c)^{1/\delta}$	$m(B, T_c) \propto B^{1/\delta}$	$\delta = 3$
$\chi_T(P_c, T) \propto  T - T_c ^{-\gamma}$	$\chi_m(T) \propto  T - T_c ^{-\gamma}$	$\gamma = 1$

### Exposants critiques expérimentaux

	liquide-gaz		para-ferro	
Capacité calorifique	$C(T) \sim  t ^{-\alpha}$	CO <sub>2</sub> $\alpha = 0.111(1)$	$C(T) \sim  t ^{-\alpha}$	FeF <sub>2</sub> $\alpha = 0.11(3)$
Paramètre d'ordre	densité $n(T) - n_c \sim (-t)^\beta$	CO <sub>2</sub> $\beta = 0.324(2)$	aimantation $m(T, 0) \sim (-t)^\beta$	FeF <sub>2</sub> $\beta = 0.325(2)$
Susceptibilité	Compressibilité $\kappa_T(T) \sim  t ^{-\gamma}$	Xe $\gamma = 1.246(10)$	Susceptibilité $\chi(T) \sim  t ^{-\gamma}$	FeF <sub>2</sub> $\gamma = 1.25(1)$

Les similitudes sont-elles liées à l'approche qu'on a choisie (champ moyen) ou à une réalité physique ? Quand on compare aux résultats : le champ moyen est faux... Sauf que les exposants critiques sont quand même identiques dans les deux situations ! C'est donc bien une réalité physique !