

# Correction de la composition de Thermodynamique

K. Maussang

Voici le corrigé de l'épreuve de 1996. En général, les corrigés sont fournis dans le BUP. Ce corrigé, pour cette année là, est très succinct et je rajoute donc un corrigé détaillé.

Ne perdez pas de vue qu'il n'est en aucun cas nécessaire d'avoir traité la totalité d'un sujet de concours pour avoir une très bonne note. Ce qui compte, c'est de faire mieux que les autres...

Ce sujet était long et particulièrement difficile dans la dernière partie. Néanmoins, les deux premières parties étaient largement abordables, et constituées de questions classiques...

À titre indicatif, je vous donne un récapitulatif des épreuves de thermodynamique tombées plus ou moins récemment à l'écrit :

**Épreuve A 2011** Effet de serre et réchauffement climatique.

**Épreuve A 2006** Différents domaines de la thermodynamique à l'équilibre.

**Épreuve A 2002** Thermodynamique des processus irréversibles au voisinage de l'équilibre.

**Épreuve A 1999** Exemples d'applications de la thermodynamique classique et des statistiques quantiques.

**Épreuve A 1993** Transitions de phases.

L'épreuve de 2006 est récente et relativement facile. Il est intéressant de la faire pour mettre à plat ses connaissances de base en thermodynamique avec des exercices classiques et variés.

Le sujet de 2002 est beaucoup plus long et difficile car il aborde un sujet assez délicat et souvent mal maîtrisé : les phénomènes irréversibles. Il peut constituer une lecture intéressante afin de travailler les notions importantes et non triviales sur la diffusion, l'entropie et l'irréversibilité.

Bon courage pour la suite de vos révisions...

## I. THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE

### 1. Généralités

On dit qu'un système est en équilibre lorsque toutes ses variables d'état demeurent constantes au cours du temps. Il faut aussi que le système ne soit pas le siège de flux ou de courants permanents (qu'il n'évolue pas quand on l'isole de l'extérieur). Sinon, on parle de système stationnaire, et non pas d'état d'équilibre.

Une variable thermodynamique, ou variable d'état, est une grandeur **macroscopique** caractérisant le système (nombre de particules, charge du système, volume,...). L'expérience montre qu'en général, un petit nombre de paramètres macroscopiques suffit pour déterminer un état d'équilibre du système.

Parmi ces paramètres macroscopiques, certains sont extensifs, c'est-à-dire que ce sont des variables dépendantes la "taille" du système. Plus formellement, si on considère un système thermodynamique  $\Sigma$ , que l'on divise en sous-systèmes  $\sigma_i$ ,  $\Sigma$  est l'union de tout les systèmes  $\sigma_i$ , soit

$$\Sigma = \bigcup_i \sigma_i.$$

Soit  $G$  une grandeur macroscopique.  $G$  est une grandeur extensive, si et seulement si,  $\forall g_i$  grandeur identique associée au sous-système  $\sigma_i$ , on a

$$G = \sum_i g_i.$$

**Remarque :** Les paramètres extensifs d'un système peuvent être définis quelque soit l'état de ce système (ils correspondent à des contraintes qui lui sont imposées).

*Exemples :* volume, masse, nombre de particules, charge électrique,...

D'autres variables d'états sont dites intensives, c'est-à-dire que se sont des variables indépendantes de la "taille" du système. Plus formellement, si on considère un système thermodynamique  $\Sigma$ , que l'on divise en sous-systèmes  $\sigma_i$

$$\Sigma = \bigcup_i \sigma_i.$$

Soit  $G$  une grandeur macroscopique. On considère que  $\Sigma$  est à l'équilibre. Alors  $G$  est une grandeur intensive, si et seulement si,  $\forall g_i$  grandeur identique associée au sous-système  $\sigma_i$ , on a

$$G = g_i, \forall i.$$

**Remarque :** Contrairement aux paramètres extensifs, la définition des variables intensives n'a de sens que pour des états d'équilibre. On peut toutefois admettre (hypothèse de l'équilibre local) qu'un système hors-équilibre est la réunion de sous-systèmes séparément en équilibre.

Exemples : température, pression,...

**Fonction thermodynamique** (ou fonction d'état) :

Un certain nombre de grandeurs physiques macroscopiques associées à un système sont définies de façon univoque pour **un état d'équilibre** donné de ce système : ce sont des fonctions d'état. En particulier, tout paramètre extensif  $X_i$ , servant à définir l'état du système correspond à la fonction d'état

$$(X_1, \dots, X_n) \longrightarrow X_i.$$

**Transformations :**

Une transformation est l'évolution d'un état d'équilibre initial vers un état d'équilibre final sous l'effet de la modification d'une contrainte extérieure. Elle peut être caractérisée d'adiabatique, isobare, isotherme,...

Si les variations des paramètres d'états sont petites au regard de leur valeurs initiales et finales, on dira que la transformation est **infinitésimale**, indépendamment de toute considérations temporelles.

Si les variations des paramètres et les échanges avec le milieu extérieur sont suffisamment lents (par rapport aux temps de relaxation), on pourra considérer que le système est constamment au voisinage d'un état d'équilibre. Une telle transformation, succession d'états d'équilibres, est qualifiée de **quasistatique**.

Une transformation sera **réversible** si l'inversion du sens de variation des paramètres extérieurs est possible et conduit le système **et l'extérieur** à revenir à l'état d'équilibre initial.

ATTENTION : une transformation quasistatique n'est pas toujours réversible (existence de dissipation, hystérésis,...).

Un système est **isolé** s'il n'échange rien avec l'extérieur.

Un système est **fermé** s'il n'échange pas de matière avec l'extérieur, et donc un système fermé n'est pas toujours isolé (échange de chaleur par exemple).

### 1.1. Premier principe de la thermodynamique

#### 1.1.a) Énergie interne

A priori, l'énergie interne est introduite dans le premier principe. On en a une interprétation physique. Soit  $\Sigma$  un système thermodynamique. Au niveau macroscopique, on peut associer une énergie  $E_{\text{macro}}$  à  $\Sigma$  (mouvement global, etc...). Or,  $\Sigma$  est constitué de particules qui interagissent entre elles, et ont une énergie cinétique et potentielle dans

le référentiel barycentrique, indépendamment de l'énergie macroscopique du système (théorème de König).

L'énergie interne est donc l'énergie microscopique de cet ensemble de particules, à savoir l'énergie cinétique dans le référentiel barycentrique et l'énergie potentielle d'interaction entre elles. On a alors l'énergie totale du système  $E_{\text{totale}} = E_{\text{macro}} + U$ .

#### 1.1.b) Énoncé du premier principe

**Premier principe :** Soit un système thermodynamique  $\Sigma$ , auquel on associe une énergie mécanique  $E_m$  (macroscopique).

À tout système peut être associée une fonction d'état extensive : **l'énergie interne**  $U$ .  
L'énergie totale  $E = E_m + U$ , somme des énergies mécaniques et internes, est une grandeur **conservée** (au sens des bilans, i.e.  $\Delta_c E = 0$ ).  
Donc, au cours d'une transformation, la variation de l'énergie totale  $E$  d'un système est égale à l'énergie **échangée** par ce système avec le milieu extérieur.

L'apport du premier principe est de considérer l'énergie interne  $U$  comme une **fonction d'état extensive** et l'énergie totale  $E$  comme une **grandeur conservée**.

Conséquences pour un système **fermé**

→ le travail  $W$  est l'énergie mécanique échangée :  $\Delta_e E_m = W$ ,

→ la chaleur  $Q$  échangée est l'énergie interne échangée (sous forme non convective, puisque le système est fermé) :  $\Delta_e U = Q$ .

Il vient alors  $\Delta E = W + Q$ .

Enfin, pour un système macroscopiquement au repos,  $\Delta E_m = 0$ , d'où la formule usuelle associée au premier principe

$$\Delta U = W + Q.$$

**Remarques :**

- On peut énoncer le premier principe d'une multitude de façon possibles, utilisez celle qui vous convient le mieux. Il faut cependant **absolument** mentionner le fait que  $U$  est une **fonction d'état** et qu'elle est **extensive**.  
Pour les autres énoncés, reportez-vous aux (bons) bouquins de thermodynamique (ex : BFR, Thermodynamique).
- Par ailleurs, si  $U$  est une fonction d'état (et donc  $\Delta U$  est indépendant du chemin suivi pour un état initial et un état final donnés), les quantités  $Q$  et  $W$  par contre ne sont pas des fonctions d'état et dépendant a priori du chemin suivi.
- Sous forme infinitésimale, on a  $dU = \delta W + \delta Q$ .

**Nécessité du premier principe :** Ce principe exprime la conservation de l'énergie. Il a été nécessaire d'introduire les deux types de transfert<sup>1</sup> (travail et chaleur) du fait de l'existence de transformations sans l'intervention de forces extérieures (ex : fonte d'un glaçon).

$U$  est une fonction d'état conservative, indépendante du chemin suivi, et n'est en aucun cas liée aux concepts de transformation irréversible/quasistatique. Rien ne permet, dans un bilan de  $U$ , de "mesurer" une quelconque irréversibilité (au final,  $\Delta U = 0$ ) ou de quasistaticité.

### Évolution de l'énergie interne au cours d'une transformation quelconque :

??? question vague...

Par exemple : on a, pour une transformation infinitésimale,  $dU = \delta W + \delta Q$ .

Pour un fluide, le travail des forces de pressions externes s'écrit  $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$  et si la transformation est quasistatique,  $P = P_{\text{ext}}$ .

#### 1.2. Second principe de la thermodynamique

##### 1.2.a) Énoncé du second principe

Alors que le premier principe est un principe de conservation, le second principe est un **principe d'évolution**.

<sup>1</sup>On peut donner un sens clair aux notions de travail et de chaleur dans le cadre de la mécanique quantique. Si les particules du système sont susceptibles d'occuper des niveaux d'énergie  $\mathcal{E}_k$  et que leur nombre moyen dans un niveau donné est  $n_k$ , alors l'énergie interne, pour un système globalement au repos, sera

$$U = \sum_k \mathcal{E}_k n_k.$$

Lors d'une transformation infinitésimale du système, on aura

$$dU = \sum_k \mathcal{E}_k dn_k + \sum_k n_k d\mathcal{E}_k.$$

Les valeurs des énergies propres  $\mathcal{E}_k$  sont dépendantes des contraintes extérieures et pas du nombre d'occupation du niveau (en première approximation) et une transformation qui ne modifie pas les contraintes extérieures donnera lieu simplement à un échange de chaleur.

On peut alors identifier  $\delta W = \sum_k n_k d\mathcal{E}_k$  au travail reçu, et l'autre terme, correspondant à une modification de la répartition microscopique des particules dans les différents niveaux, et sera donc assimilé à l'échange de chaleur  $\delta Q = \sum_k \mathcal{E}_k dn_k$ .

À tout système peut être associée une **fonction d'état extensive** : l'entropie  $S$

- l'entropie **produite** est toujours positive ou nulle,  $\Delta_e S \geq 0$ , l'égalité n'a lieu **que** pour une transformation réversible.
- l'entropie échangée dans le cas d'un **système fermé** échangeant la quantité de chaleur  $Q$  avec un **thermostat** à la température  $T_{\text{th}}$  vaut

$$\Delta_e S = \frac{Q}{T_{\text{th}}}.$$

L'entropie est une grandeur non conservée.

Pour un système fermé :

- Système isolé : dans ces conditions  $\Delta_e S = 0$ , et  $\Delta_c S \geq 0$ . L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter. En particulier, l'entropie d'un système en équilibre est maximale.
- Pour un échange thermique **réversible** avec une source (ce qui implique en particulier l'uniformité de la température  $T$  du système et son égalité avec celle de la source  $T_{\text{th}}$ ), alors  $\delta_c S = 0$  et donc

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Comme pour le premier principe, il est indispensable de préciser que  $S$  est une **fonction d'état**, et qu'elle est **extensive**.

**Généralisation :** Si un système est mis **successivement en contact** avec plusieurs sources de chaleur à des températures infiniment voisines et desquelles il reçoit des chaleurs infinitésimales de façon **réversible**, alors

$$\Delta S = \Delta_e S = \int \frac{\delta Q}{T}.$$

Si le système n'évolue pas de façon réversible, avec  $\Delta_c S \geq 0$  et donc  $\Delta S \geq \Delta_e S$ . Pour l'évolution au contact d'un thermostat à la température  $T_0$ , alors  $\Delta S \geq \frac{Q}{T_0}$  et plus généralement<sup>2</sup>

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}.$$

Ce principe est expérimentalement nécessaire pour quantifier la réversibilité d'une transformation et le sens d'évolution d'un système.

<sup>2</sup>Cf. leçon sur les machines thermiques.

Signification physique : Cf. Leçon sur l'entropie statistique.

Une transformation sera réversible si  $\Delta_c S = 0$ , soit  $\Delta S_{\text{total}} = 0$  où  $\Delta S_{\text{total}} = S_{\text{extérieur}} + S_{\text{système}}$ .

### 1.2.b) Entropie

En thermodynamique classique,  $S$  est introduite dans le second principe.

En thermodynamique statistique, dans le cadre de la *description microcanonique*, on a

$$S = k_B \ln \Omega,$$

où  $\Omega$  est le nombre de microétats accessibles. Plus de précisions dans vos cours et dans les bouquins (ex : le DGLR, abréviation pour *Physique Statistique*, Dui, Guthmann, Lederer, Roulet).

Une transformation adiabatique se fait sans échanges de chaleur (remarque : une transformation adiabatique peut être irréversible).

Une transformation isentropique se fait à entropie constante  $\Delta S = 0$  (remarque : une transformation isentropique peut être irréversible, par contre une transformation adiabatique et isentropique est nécessairement réversible).

Pour réaliser une adiabatique, il faut isoler thermiquement le système. Si la durée de la transformation est très courte devant le temps caractéristique des échanges thermiques, on pourra considérer que la transformation est adiabatique.

Pour effectuer une isentropique : tout cycle ramenant un fluide à son état initial réalise une isentropique pour ce fluide. Sinon on effectue une adiabatique réversible.

### 1.3. Fonctions d'états

Pour une transformation quasistatique réversible, on a  $\delta W = V_I dV_E$  et  $\delta Q = T dS$ . On a alors

$$dU = T dS + V_I dV_E.$$

On définit l'enthalpie par  $H = U - V_I V_E$ , l'énergie libre  $A = U - TS$ , et l'enthalpie libre par  $G = U - TS - V_I V_E = H - TS$ . L'ensemble de ces fonctions d'états sont obtenues à partir de transformations de Legendre appliquées à  $U$ . Elle permettent de travailler avec des variables thermodynamiques adaptée au problème considéré.

## 2. Cas du gaz parfait

### 2.1. Définition du gaz parfait

**Macroscopiquement**, on peut définir un gaz parfait comme un gaz vérifiant la loi de Boyle-Mariotte (Cf. BFR Thermodynamique) : à température donnée, le produit  $PV$  est constant, et  $PV$  est proportionnel à  $T$  soit  $PV \propto T$ . Sa capacité calorifique est constante ( $C_V$  et  $C_P$ ), et  $U$  et  $H$  ne dépendent que de  $T$  (1<sup>re</sup> et 2<sup>e</sup> lois de Joule).

**Microscopiquement**, le modèle du gaz parfait décrit un gaz de particules considérées comme **ponctuelles, sans interactions** hormis les **chocs ponctuels** (il n'existe donc pas d'énergie d'interaction dans ce gaz).

L'équation d'état du gaz parfait est

$$PV = nRT = Nk_B T,$$

( $P$  pression,  $V$  volume,  $n$  nombre de moles de gaz,  $R$  constante des gaz parfaits). Les gaz réels s'approchent du comportement d'un gaz parfait aux faibles pressions (en effet, cela "limite" l'effet des interactions quand la densité est faible), ou aux faibles densités.

### 2.2. Fonctions d'état

#### 2.2.a) Énergie interne

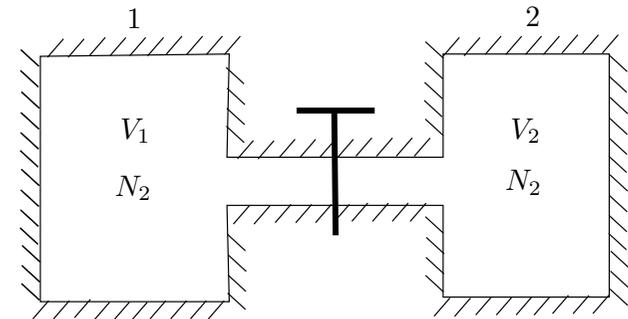


Figure 1: Détente de Joule–Gay-Lussac.

**Détente de Joule–Gay-Lussac** : On relie deux récipients par un tuyau, le tout étant calorifugé (transformation adiabatique). Le tuyau est muni d'un robinet, initialement fermé. Le récipient [2] est vide initialement et le récipient [1] est rempli de gaz. On ouvre le robinet, et le gaz se détend dans le récipient [2]. À l'équilibre, on mesure la température finale du gaz.

Une telle transformation est évidemment non réversible, non quasistatique. Elle est adiabatique (isolé thermiquement) donc  $Q = 0$  durant la transformation. Le volume total passe de  $V_1$  à  $V_1 + V_2$ . Cependant, l'évolution est due au relâchement d'une contrainte (le robinet). Il n'y a pas de travail des forces extérieures, donc  $W = 0$ . On a donc  $\Delta U = W + Q = 0$ , l'énergie interne est conservée :

la détente de Joule–Gay-Lussac est **isoénergétique**.

Un gaz parfait a son énergie interne qui ne dépend que de  $T$  ( $U = U(T)$ , 1<sup>re</sup> loi de Joule : l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de  $T$ ). Si  $\Delta U = 0$ , alors  $T_i = T_f$ .

On a  $C_V = nc_V$  où  $C_V$  est la capacité thermique à volume constant, et  $n$  le nombre de moles de gaz.

On a, par définition,

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

et comme  $C_V$  est indépendant de  $T$  et  $V$ , on a, en intégrant,  $U(T, V) = C_V T + C^{te}$ . Donc  $U = C_V T + C^{te}$ , et en utilisant les données du problème  $c_V = \frac{C_V}{n}$ , on obtient  $U = nc_V T + C^{te}$  où  $U_0$  est une constante.

ATTENTION : on demande l'énergie interne **molaire**, soit

$$U_m = c_V T + U_0.$$

**Remarque :** On trouve bien que  $U$  est extensive.

### 2.2.b) Détente de Joule–Gay-Lussac

a. On a

$$\begin{cases} T_1 = T_2 \text{ (Gaz parfait),} \\ U_1 = U_2 = nc_V T_1 + U_0 = \frac{c_V}{R} P_1 V_1 + U_0. \end{cases}$$

De plus  $T_1 = T_2$ , donc  $P_1 V_1 = P_2 V_2 = 2P_2 V_1$  d'où  $P_2 = \frac{P_1}{2}$ .

**Bilan enthalpique :**  $H_2 = P_2 V_2 + U_2 = P_1 V_1 + U_1 = H_1$ , donc

$$H_1 = H_2 = \left( \frac{c_V}{R} + 1 \right) P_1 V_1 + U_0.$$

**Bilan entropique :** On a  $dU = nc_V dT$ . Or, pour une infinitésimale réversible  $dU = TdS - PdV$ , donc  $TdS - PdV = nc_V dT$ . On a de plus l'équation d'état  $V = \frac{nRT}{P}$  mais surtout  $P = \frac{nRT}{V}$ , soit

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V},$$

d'où, en intégrant,

$$S = nc_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0,$$

où  $S_0, T_0, V_0$  sont des constantes.

Dans le cas considéré, on a  $\Delta S = S_2 - S_1 = nc_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln 2$ .

$$\Delta S = nR \ln 2.$$

b. On a toujours  $\Delta U = 0$ . À part  $\Delta S \geq 0$ , on ne peut rien dire de plus.

### 2.2.c) Enthalpie

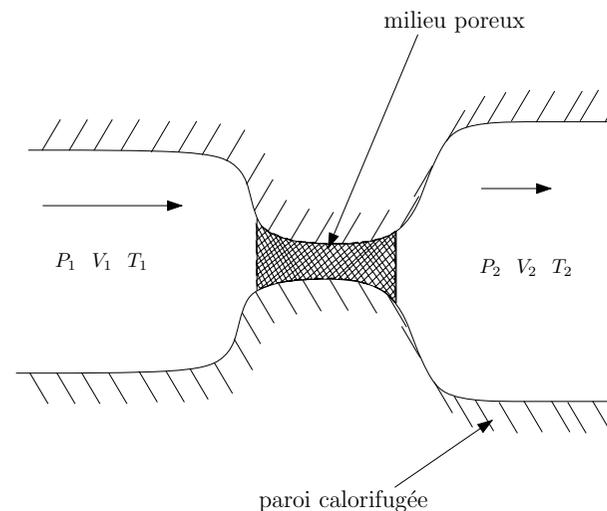


Figure 2: Détente de Joule–Thomson.

Lors d'une détente de Joule–Thomson, la température d'un gaz parfait reste constante. En effet, on montre facilement (Cf. cours thermodynamique, BFR Thermodynamique) qu'une telle détente est **isoenthalpique**. Pour un gaz parfait,  $H$  est une fonction de  $T$  uniquement. La détente étant isoenthalpique, la température reste constante.

La 2<sup>e</sup> loi de Joule stipule qu'un gaz parfait possède une enthalpie qui ne dépend que de la température.

On a  $H = H(T)$ , or  $C_P = nc_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$  donc l'**enthalpie molaire** vaut

$$H_m(T) = c_P T + H_0,$$

où  $H_0$  est une constante et  $c_P$  est la capacité thermique molaire à pression constante.

### 2.2.d) Détente de Joule–Thomson

a. Le gaz est parfait, donc  $T_1 = T_2$ , et donc  $U_1 = U_2$  et  $H_1 = H_2$ . Donc

$H_1 = nc_P T_1 + H_0$  et  $U_1 = nc_V T + U_0 = n(c_P - R)T + U_0$ . De plus  $dH = TdS +$

$VdP = nc_p dT$ , d'où l'on tire l'expression de  $dS$

$$dS = nc_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P},$$

et en intégrant

$$S = nc_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0} + S_0,$$

où  $S_0$ ,  $T_0$  et  $P_0$  sont des constantes. Dans ce cas, on obtient  $\Delta S = nR \ln 2 \geq 0$ .

**b.** Si le gaz n'est plus parfait, on a toujours une détente isoenthalpique  $\Delta H = 0$ . Ensuite, on ne peut plus dire grand chose à part  $\Delta S \geq 0$ .

### 2.2.e) Entropie

On a les coefficients thermoélastiques  $l$  et  $h$  définis à partir de l'échange infinitésimal de chaleur suivant les variables utilisées. En variables  $\{T, V\}$ , pour une **transformation réversible infinitésimale seulement**,

$$\delta Q = nc_V dT + l dV,$$

et en variables  $\{T, P\}$

$$\delta Q = nc_p dT + h dP.$$

Donc comme  $\delta Q = TdS$ , on obtient  $TdS = nc_V dT + l dV = nc_p dT + h dP$ .

**Pour un gaz parfait**,  $dU = nc_V dT = \delta Q + \delta W = TdS - PdV = nc_V dT + (l - P)dV$ .  
Donc  $l = P$ .

De plus,  $dH = nc_p dT = TdS + VdP = nc_p dT + (h + V)dP$ , et donc  $h = -V$ . Alors

$$\begin{aligned} dS &= nc_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = nc_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP \\ &= nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = nc_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}, \end{aligned}$$

d'où l'on tire

$$S = nc_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0 = nc_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0} + S_0,$$

avec  $T_0$ ,  $V_0$ ,  $P_0$  et  $S_0$  des constantes (3<sup>e</sup> façon de trouver  $S$  pour un gaz parfait). Attention, l'énoncé demande l'expression de l'entropie **molaire** et donc la "vrai" réponse est

$$s = c_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} + s_0 = c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} + s_0,$$

### 2.2.f) Énergie libre et enthalpie libre

En utilisant les expressions de  $s(T, V)$  et  $s(T, P)$ , on obtient l'énergie libre **molaire**

$$a(T, V) = c_V T \left( 1 - \ln \frac{T}{T_0} \right) - RT \ln \frac{V}{V_0} - Ts_0,$$

et l'enthalpie **molaire**

$$g(T, V) = c_p T \left( 1 - \ln \frac{T}{T_0} \right) + RT \ln \frac{P}{P_0} + Ts_0.$$

### 2.3. Mélange de deux gaz

On considère le système  $\{G_1 + G_2\}$ . L'enceinte est adiabatique dans la transformation est adiabatique :  $Q = 0$ . De même, on relâche une contrainte (la paroi) et donc il n'y a pas de travail des forces extérieures :  $W = 0$ . Par conséquent  $\Delta U = 0$ . On a  $n$  moles de gaz dans **1** et  $n$  dans **2**, soit au total  $2n$  moles de gaz. À l'état final, l'équilibre impose  $T_1 = T_2$ . Donc  $\Delta U = 2nc_V T_1 - 2nc_V T_0$  soit  $T_1 = T_2 = T_0$ .

De plus, si  $T_1 = T_0$  alors, comme le gaz est parfait,  $\Delta H = 0$  (2<sup>e</sup> loi de Joule). Chacun des gaz (s'ils sont différents) occupent un volume  $2V_0$ , avec  $n$  moles à la température  $T_0$ . Leur pression **partielle** sont donc égales et valent  $p_1 = p_2 = p_0/2$  (Cf. équation d'état).

**Variation d'entropie :** à partir de l'expression de  $S$  trouvée précédemment, on obtient, si  $G_1$  et  $G_2$  sont différents

$$\begin{cases} \Delta S_1 = nR \ln 2 \text{ pour } G_1, \\ \Delta S_2 = nR \ln 2 \text{ pour } G_2. \end{cases}$$

D'où

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2nR \ln 2.$$

Si les deux gaz sont identiques, il n'y a pas de différences entre l'état final et initial alors  $\Delta S = 0$ . Cependant,  $\Delta S > 0$  d'après le résultat précédent. C'est le PARADOXE DE GIBBS, lié aux problèmes de discernabilité des particules. Cf. BFR Thermodynamique, DGLR et cours de Thermodynamique pour plus de détails.

## II. THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Vitesse quadratique moyenne : } u^2 = \int_0^{+\infty} v^2 f(v) dv, \\ \text{Vitesse moyenne : } v_m = \int_0^{+\infty} v f(v) dv, \\ \text{Vitesse la plus probable : } v^* \text{ tel que } \left. \frac{df}{dv} \right|_{v^*} = 0. \end{array} \right.$$

### 1. Étude de la pression

#### 1.1. Pression cinétique

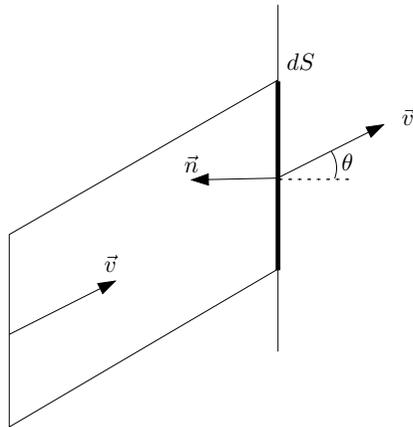


Figure 3: Calcul cinétique de la pression d'un gaz sur une paroi.

On a  $\|\vec{v}_1\| = \|\vec{v}_2\|$  et  $\theta = \theta'$ . Au cours du choc, la particule cède à la paroi une quantité de mouvement

$$\delta\vec{p} = m(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) = -2mv \cos \theta \vec{n},$$

où  $\vec{n}$  est la normale à la surface. Soit  $dn$ , le nombre de particules entrant en collision avec la surface  $dS$ , à la vitesse  $\vec{v}$  à  $d^3v$  près (entre  $t$  et  $t + dt$ ). Ces particules sont contenues dans le volume engendré par la surface  $dS$  et le déplacement  $\vec{v}dt$ , soit  $v \cos \theta dS dt$ .

On a  $f(v)$  probabilité d'avoir une vitesse de module  $v$ . Probabilité d'avoir  $\vec{v}$  à  $dv, d\theta, d\varphi$  :

$$\underbrace{f(v)dv}_{\text{probabilité du module}} \cdot \underbrace{\frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi}}_{\text{probabilité de la direction}}$$

**Remarque :** pour balayer tout l'espace, on a  $\varphi \in [0, 2\pi], \theta \in [0, \pi]$ .

Donc

$$dn = \frac{N}{V} v \cos \theta dS dt f(v) dv \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi},$$

que l'on peut intégrer sur  $\varphi$ ,

$$dn = \frac{N}{V} \frac{1}{2} v \cos \theta \sin \theta dS dt f(v) dv d\theta.$$

Chacune de ces particules cède, après choc, une quantité de mouvement  $\delta\vec{p} = -2mv \cos \theta \vec{n}$  à la paroi pendant  $dt$ . Soit  $\Delta\vec{p}$  la variation de quantité de mouvement de  $dS$  pendant  $dt$ ,  $\Delta\vec{p} = dn \delta\vec{p}$

$$d\Delta\vec{p} = -\frac{N}{V} v^2 f(v) dv \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \vec{n} dS dt m,$$

et en intégrant,

$$d\Delta\vec{p} = -\frac{N}{V} \left( \int_0^{+\infty} v^2 f(v) dv \right) \left( \int_0^{+\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \right) \vec{n} dS dt m.$$

Attention, ici  $\theta \in [0, +\frac{\pi}{2}]$  car on ne considère que les particules à la gauche de la paroi **entrant en collision** avec elle. De plus

$$\int_0^{+\infty} v^2 f(v) dv = u^2, \text{ et } \int_0^{+\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = -\int_0^{+\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta d \cos \theta = -\left[ \cos^3 \theta \right]_0^{+\frac{\pi}{2}} = \frac{1}{3}.$$

d'où

$$\Delta\vec{p} = -\frac{1}{3} \frac{N}{V} m u^2 dS dt \vec{n}.$$

Soit  $n = \frac{N}{V}$  la densité particulaire, on trouve la pression cinétique  $P = -\frac{d\vec{p} \cdot \vec{n}}{dS dt}$  (force surfacique), d'où

$$P = \frac{nm u^2}{3}.$$

On appelle cette pression la pression cinétique car on peut l'exprimer avec l'énergie cinétique moyenne  $e_c$  d'une particule  $P = \frac{2}{3} n e_c$ . La force de pression est due aux collisions

des particules sur la paroi, ces dernières étant due à l'existence d'une énergie cinétique non nulle des particules de gaz.

1.2. Méthode du Viriel

**Rappel :** Démonstration du théorème du Viriel.

On considère un ensemble de  $N$  particules. On considère la quantité (appelé le Viriel)

$$\mathcal{V} = \sum_i m_i \vec{r}_i \cdot \vec{v}_i,$$

avec  $m_i$  masse de la particule  $i$ ,  $\vec{r}_i$  position et  $\vec{v}_i$  la vitesse. On a alors

$$\frac{d\mathcal{V}}{dt} = \sum_i m_i v_i^2 + \sum_i m_i \vec{a}_i \cdot \vec{r}_i = 2 \sum_i e_c^i + \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i = 2E_c + \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i.$$

où  $E_c$  est l'énergie cinétique totale. Si on considère une moyenne temporelle

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} f dt,$$

alors

$$\overline{\frac{d\mathcal{V}}{dt}} = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} \frac{d\mathcal{V}}{dt} dt = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} [\mathcal{V}(T/2) - \mathcal{V}(-T/2)] = 0.$$

On en déduit

$$2\bar{E}_c = -\overline{\sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i},$$

où  $\vec{F}_i$  est la force totale sur la particule  $i$ . C'est le théorème du Viriel.

On distingue, dans  $\vec{F}_i$ , les forces extérieures  $\vec{f}_i$  et les forces intérieures  $\vec{f}_{i,j}$  (force de la particule  $j$  sur  $i$ ). Alors

$$2\bar{E}_c = -\overline{\sum_i \vec{f}_i \cdot \vec{r}_i} - \overline{\sum_{i,j} \vec{f}_{i,j} \cdot \vec{r}_i}.$$

**Cas du gaz parfait :**  $\vec{f}_{i,j} = 0$  car les particules n'interagissent pas. Les forces extérieures sont les forces de pression

$$\sum_i \vec{f}_i \cdot \vec{r}_i = \iint Pd\vec{S} \cdot \vec{r} = P \iint \vec{r} \cdot d\vec{S} = P \iiint \text{div } \vec{r} d^3r = 3PV.$$

car la pression extérieur est uniforme. On en déduit  $2\bar{E}_c = 3PV$ , or  $\bar{E}_c = ne_c$ . D'où le résultat

$$P = \frac{2}{3} ne_c.$$

On retrouve bien les résultats précédents.

1.3. Travail des forces de pression

On se place dans le référentiel du piston. Les chocs sont élastiques.

$$\begin{cases} \text{Vitesse initiale : } & \vec{v}_p = \vec{v} - \vec{u}_d, \\ \text{Vitesse finale : } & \vec{v}'_p = \vec{v}' - \vec{u}_d. \end{cases}$$

On se place dans le plan  $Oxy$ . Le déplacement est selon  $\vec{u}_y$ . On a (lois du choc)

$$\vec{v}_p = v \sin \theta \vec{u}_x - (v \cos \theta + u_d) \vec{u}_y \Rightarrow \vec{v}'_p = v \sin \theta \vec{u}_x + (v \cos \theta + u_d) \vec{u}_y$$

D'où finalement, en repassant au référentiel initial

$$\vec{v}' = v \sin \theta \vec{u}_x + (v \cos \theta + 2u_d) \vec{u}_y$$

D'où la variation d'énergie cinétique de la particule après le choc

$$\delta e_c = \frac{1}{2} m (4u_d^2 + 4vu_d \cos \theta) = \frac{1}{2} m (4u_d^2 - 4\vec{v} \cdot \vec{u}_d).$$

Si le piston se déplace lentement, on peut négliger  $u_d^2$  devant  $\vec{v} \cdot \vec{u}_d$  (i.e. la vitesse typique des particules est grande devant la vitesse du piston). Donc  $\delta e_c \approx -2m\vec{v} \cdot \vec{u}_d$ . Les particules heurtant le piston entre  $t$  et  $t + dt$ , avec une vitesse de composante  $v_y < 0$ , doivent être dans la couche d'épaisseur  $-v_y dt$  en amont du piston pour qu'il y ait collision. On se restreint aux particules ayant une composante selon  $y$  comprise entre  $v_y$  et  $v_y + dv_y$  de probabilité  $f_y(v_y) dv_y$ .

Soit  $S$  la surface du piston. On a donc  $nS(-v_y dt) f_y(v_y) dv_y$  particules de composante  $v_y$  à  $v_y$  près, qui entreront en collision avec le piston entre  $t$  et  $t + dt$ .

La variation d'énergie cinétique totale due aux chocs de ces particules vaut

$$d\Delta E_c = (-2mu_d v_y) nS(-v_y dt) f_y(v_y) dv_y = 2nm u_d v_y^2 f_y(v_y) S dv_y dt.$$

Si on intègre sur l'ensemble de la distribution de vitesses

$$d\Delta E_c = 2nm u_d \left( \int_{-\infty}^0 v_y^2 f_y(v_y) dv_y \right) S dt \text{ (car } v_y < 0).$$

Or, le problème est isotrope (concernant le gaz) donc  $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} = \frac{u^2}{3}$ .

Donc  $\int_{-\infty}^{+\infty} v_y^2 f_y(v_y) dv_y = \frac{1}{3} u^2$ , soit  $\int_{-\infty}^0 v_y^2 f_y(v_y) dv_y = \frac{1}{6} u^2$ , d'où

$$d\Delta E_c = \frac{1}{3} nm u_d u^2 S dt.$$

La puissance fournie par le piston au gaz vaut donc  $\mathcal{P} = \frac{d\Delta E_c}{dt}$ , soit

$$\mathcal{P} = \frac{1}{3} n m u^2 u_d S = P S u_d.$$

Le travail fournit pendant  $dt$  vaut  $\delta W = P S u_d dt = -P dV$ . On retrouve le résultat classique.

## 2. Jet de particules

Le calcul est exactement le même qu'en 2.1.1.

On considère les particules de vitesse  $\vec{v}$  à  $d^3v$  près qui sortent de l'enceinte entre  $t$  et  $t + dt$ .

Ces particules sont contenues dans le volume  $V = dS v dt \cos \theta$ . Une particule dans ce volume a une probabilité  $f(v) dv$  d'avoir une vitesse de module  $v$  et une probabilité  $\frac{d\Omega}{4\pi}$  de pointer dans la bonne direction à  $d\Omega$  près (distribution de vitesse isotrope).

Pour une densité particulaire  $n$ , on a  $dN$  particules sortant de  $dS$  dans l'angle solide  $d\Omega$  à la vitesse  $v$ ,

$$dN = n \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} f(v) v dv dS dt.$$

## 3. Loi de distribution de Maxwell-Boltzmann

### 3.1. Définition

Signification physique de la distribution de Maxwell-Boltzmann : une température non nulle d'un gaz traduit une "agitation thermique" des particules du gaz, et alors  $k_B T$  donne l'échelle naturelle d'énergie de ces particules.

**Loi de répartition de Maxwell-Boltzmann** On considère un système de particules en équilibre thermique avec un thermostat à la température  $T$ .

La probabilité que le système soit dans un état d'énergie  $\mathcal{E}$  est proportionnel à  $e^{-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}}$ , le facteur de Boltzmann.

Il n'y a pas de terme d'énergie potentielle dans  $\mathcal{E}$  (pesanteur négligée, pas d'interactions). L'énergie est purement cinétique. De plus, les particules sont indépendantes. On peut se ramener à l'étude de  $f$ , la distribution d'une particule.  $f$  est proportionnelle au facteur de Boltzmann.

Soit  $dP$  la probabilité d'une particule d'être à  $v_x$  à  $dv_x$  près,  $v_y$  à  $dv_y$  près,  $v_z$  à  $dv_z$  près,  $x$  à  $dx$  près,  $y$  à  $dy$  près,  $z$  à  $dz$  près.

$$dP = f(v_x, v_y, v_z, x, y, z) dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

$f$  est indépendant de  $x$ ,  $y$  et  $z$  car les coordonnées spatiales n'interviennent pas dans l'énergie de la particule et donc dans le facteur de Boltzmann. En intégrant sur ces variables,  $dP = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$  et

$$f(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{A} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}},$$

où  $A$  est une constante de normalisation. En décomposant

$$dP = \frac{1}{A} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} e^{-\frac{mv_y^2}{2k_B T}} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z.$$

La condition de normalisation  $\int dP = 1$  impose alors

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2k_B T}} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_B T}} dv_z = \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mu^2}{2k_B T}} du \right)^3.$$

Or

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mu^2}{2k_B T}} du = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mu^2}{2k_B T}} d\left(\sqrt{\frac{m}{2k_B T}} u\right) = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2} d\alpha = \sqrt{\frac{2k_B T \pi}{m}}.$$

On en tire aisément

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}.$$

C'est la répartition de Maxwell-Boltzmann.

On peut réexprimer cette distribution en coordonnées sphériques

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = f(v_x, v_y, v_z) v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi = f(v, \theta, \varphi).$$

D'où

$$f(v, \theta, \varphi) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \sin \theta e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}.$$

Dans le cas du gaz parfait, on peut extraire  $f(v)$ , la distribution sur la norme

$$f(v) = \int f(v, \theta, \varphi) d\theta d\varphi = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}.$$

Il faut faire attention au passage  $(v_x, v_y, v_z) \rightarrow (v, \theta, \varphi)$  de ne pas oublier le  $v^2 \sin \theta$ .

On peut aussi trouver la probabilité d'avoir une vitesse sur un axe, par exemple  $f_x(v_x)dv_x$ , probabilité d'avoir  $v_x$  entre  $v_x$  et  $v_x + dv_x$  en intégrant  $f_x(v_x) = \int f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y$  soit

$$f_x(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}$$

**3.2.** Conséquences

Vitesse moyenne (en norme)

$$\bar{v} = \int_0^{+\infty} v f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv^2,$$

soit

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^2 \int_0^{+\infty} u e^{-u} du.$$

En utilisant les valeurs d'intégrales données au début du sujet :

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

La vitesse la plus probable vérifie  $\frac{d}{dv} f(v) \Big|_{v^*} = 0$ , soit  $f(v^*) \left(\frac{2}{v^*} - \frac{mv^*}{k_B T}\right) = 0$ , donc

$$v^* = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

Vitesse quadratique moyenne  $u^2$

$$u^2 = \int_0^{+\infty} v^2 f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv.$$

Or

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv &= -\frac{k_B T}{m} \int_0^{+\infty} v^3 \left(-\frac{mv}{k_B T}\right) e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \\ &\stackrel{\text{IPP}}{=} -\frac{k_B T}{m} \left( \underbrace{\left[ v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \right]_0^{+\infty}}_{=0} - 3 \int_0^{+\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \right) \\ &= \frac{3k_B T}{m} \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

Après simplifications, on trouve

$$u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

**Remarque :** On retrouve le théorème d'équipartition de l'énergie  $\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_B T$ .

Application numérique : ERREUR D'ÉNONCÉE, ils donnaient  $M_H$  et  $M_N$  au lieu de  $M_{H_2}$  et  $M_{N_2}$ ...

	$\bar{v}$	$v^*$	$u$
$H_2$	1800 m·s <sup>-1</sup>	1600 m·s <sup>-1</sup>	1900 m·s <sup>-1</sup>
$N_2$	470 m·s <sup>-1</sup>	420 m·s <sup>-1</sup>	520 m·s <sup>-1</sup>

Expression de la pression  $P = \frac{2}{3}ne_c = \frac{2}{3}n\frac{3}{2}k_B T = nk_B T = \frac{Nk_B T}{V}$  soit

$$PV = Nk_B T$$

On retrouve l'équation d'état du gaz parfait.

**3.3.** Jet de particules

**3.3.a)** Jets dans un champ de pesanteur

Soit une particule sortant à la vitesse  $\vec{v}$  faisant un angle  $\theta$  avec  $Ox$ . Les équations horaires de la trajectoire de cette particule sont

$$\begin{cases} x(t) = v \cos \theta t \\ z(t) = -\frac{1}{2}gt^2 + v \sin \theta t. \end{cases}$$

Si la particule passe par  $I$ , alors  $z = 0$  en  $x = l$ . Or  $x(t) = l \Leftrightarrow t = \frac{l}{v \cos \theta}$ .

De plus,  $z(t) = 0$ , soit

$$gl = v^2 \sin 2\theta$$

Un atome de vitesse  $\vec{v}$  vérifiant cette relation atteint le point  $P$  en  $x = 2l$ , de côté  $z$ , à l'instant  $t' = 2t$  (la composante horizontale de la vitesse est inchangée). On trouve

$$z = -2g \frac{l^2}{v^2 \cos^2 \theta} + 2l \tan \theta.$$

Or, compte tenu de  $gl = 2v^2 \sin \theta \cos \theta$ ,  $z = -2l \tan \theta$ .

**Remarque :**  $v^2 \sin 2\theta = gl = V^2$  où  $V = \sqrt{gl}$  est une vitesse caractéristique du problème. On a  $V \approx \sqrt{10 \cdot 1} \approx 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \ll \bar{v}$  vitesse typique des particules de gaz.  $\sin 2\theta = \frac{V^2}{\bar{v}^2} \ll 1$ , donc l'angle  $\theta$  est faible. On peut développer les résultats au premier ordre en  $\theta$

$$\theta = \frac{gl}{2v^2} \text{ et } z = -\frac{gl^2}{v^2}.$$

Vitesse  $v_p^*$  la plus probable dans le jet de particules en fonction de  $T$ .

On utilise le fait que  $\theta$  est faible. Si on note  $\Sigma$  la surface de l'ouverture en  $I$ , on considère que les particules à la sortie du four passant par  $I$  sont dans un angle solide  $d\Omega = \frac{\Sigma}{l^2}$ . En utilisant la réponse à la question [2.2.], la distribution de vitesses dans le jet  $g(v)$  est donnée par

$$g(v) = A \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} f(v) v dv dS,$$

où  $A$  est une constante.  $\cos \theta \approx 1$  car  $\theta$  est faible. En tenant compte de l'expression de  $f(v)$ ,

$$g(v) = Cv^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}},$$

où  $C$  est une constante.

Vitesse la plus probable du jet  $v_p^*$  :  $\frac{dg}{dv} \Big|_{v_p^*} = 0 \Leftrightarrow \frac{3}{v_p^*} - \frac{mv_p^*}{k_B T} = 0$ , d'où

$$v_p^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = u.$$

Application numérique :  $z^* = 0,13 \text{ mm}$ .

**Densité superficielle d'atomes :** On a  $\theta \approx 0$ . Soit  $dn$  le nombre d'atomes traversant  $\Sigma$  par unité de temps de vitesse  $v$  à  $dv$  près

$$dn = nS \frac{\Sigma/l^2}{4\pi} v f(v) dv,$$

où  $n$  est la densité particulaire dans le four.

À toute vitesse  $v$  correspond une côte d'impact  $z_p = -\frac{gl^2}{v^2}$ . Donc  $dz = 2\frac{gl^2}{v^3} dv \Rightarrow \frac{dz}{dv} = \frac{2gl^2}{v^3}$ . Alors

$$\frac{dn}{dz} = \frac{dn}{dv} \frac{dv}{dz} = nS \frac{\Sigma/l^2}{4\pi} v f(v) \frac{v^3}{2gl^2},$$

soit

$$\sigma(z) = n \frac{\Sigma}{8\pi gl^4} v^4 f(v) = \frac{n\Sigma}{2\pi gl^4} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^6 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right),$$

or  $v^2 = -\frac{gl^2}{z}$ , d'où

$$\sigma(z) = -\frac{n\Sigma}{2gl^4} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{g^3 l^6}{z^3} \exp\left(\frac{mgl^2}{2k_B T z}\right).$$

En introduisant  $z^* = -\frac{mgl^2}{3k_B T}$ , on simplifie l'expression en

$$\sigma(z) = \frac{n\Sigma}{4\pi l} \sqrt{\frac{3g}{2\pi |z^*|^3}} \left(\frac{z^*}{z}\right)^3 \exp\left(-\frac{3z^*}{2z}\right).$$

$\sigma(z)$  est maximal en  $z_m$  tel que  $\frac{d\sigma}{dz} \Big|_{z_m} = 0$ , soit  $\left(-\frac{3}{z_m} + \frac{3z^*}{2z_m^2}\right) = 0$ , d'où

$$z_m = \frac{z^*}{2}.$$

Application numérique :  $z_m = 0,65 \text{ mm}$ .

### 3.3.b) Expérience de Stern et Gerlach

Un moment magnétique  $\vec{M}$  dans un champ magnétique inhomogène subit une force

$$\vec{F} = \left( \vec{M} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{B}.$$

La mécanique classique prévoit toutes les orientations possibles de  $\vec{M}$ , la distribution observée sur l'écran est continue, formée d'une seule tâche. En mécanique quantique, la projection du moment magnétique est quantifiée, et ne peut prendre que deux valeurs opposées ( $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$ ). On observe deux tâches distinctes.

Cette expérience permet de mettre en évidence la quantification du moment de spin.

On néglige la pesanteur. Pour justifier cette approximation, on compare la force magnétique, en  $\mathcal{M}_z \frac{dB}{dz}$  et la pesanteur  $mg$  (avec  $m = \frac{M_{Ag}}{N}$ )

$$\frac{mg}{\mathcal{M}_z \frac{dB}{dz}} = \frac{0,108}{6,6 \cdot 10^{23}} \frac{1}{10 \cdot 10^2 \cdot 9 \cdot 10^{-24}} \approx \frac{1}{7 \cdot 10^4} \ll 1.$$

L'hypothèse est donc justifiée.

On utilise toujours la formule de la question [2.2.]. On note  $\Omega$  l'angle solide du jet, supposé faible par hypothèse de l'énoncé, et  $\theta \approx 0$ .

Soit  $\frac{dN}{dt}$  le nombre de particules du jet ayant une vitesse entre  $v$  et  $v + dv$  par unité de temps

$$\frac{dN}{dt} = nS\Omega v f(v) dv.$$

Un atome est supposé avoir une composante de  $\vec{M}$  selon  $\vec{u}_z$ ,  $M_z = \varepsilon \mu_B$  avec  $\varepsilon = \pm 1$  dans le cas quantique et  $\varepsilon \in [-1; 1]$  dans le cas classique. Il est supposé avoir une vitesse  $v$  avec  $\theta \approx 0$ .

Dans la zone où existe  $\vec{\nabla}B$ , l'atome est soumis à la force  $\vec{f} = \varepsilon \mu_B \frac{dB}{dz} \vec{u}_z$  uniquement, d'où les équations horaires dans la zone de champ

$$x = vt \text{ et } z = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \mu_B}{m} \frac{dB}{dz} t^2.$$

La particule sort en  $x = l$ , soit  $x(\tau) = l \Leftrightarrow \tau = \frac{l}{v}$ . Alors, en  $x = l$ , on a  $z = z(\tau) = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \mu_B}{m} \frac{dB}{dz} \frac{l^2}{v^2}$ , avec une vitesse  $v_x = v$  et

$$v_z = \frac{\varepsilon \mu_B}{m} \frac{dB}{dz} \frac{l}{v}.$$

Ensuite, en dehors de la zone de champ, la trajectoire est rectiligne uniforme. On choisit une nouvelle variable de temps  $t'$  telle que à la sortie de la zone de champ,  $t' = 0$ .

Alors  $x(t') = vt' + l$  et

$$z(t') = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \mu_B}{m} \frac{dB}{dz} \frac{l^2}{v^2} + \frac{\varepsilon \mu_B}{m} \frac{dB}{dz} \frac{l}{v} t' = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{m} \frac{dB}{dz} \frac{l}{v^2} (l + 2vt').$$

L'atome arrive sur l'écran à  $t'_D$  tel que  $x(t'_D) = D$ , donc  $vt'_D = D$ , soit

$$z = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \mu_B}{m} \frac{dB}{dz} \frac{l}{v^2} (2D + l).$$

Pour des atomes, à  $\varepsilon$  fixé, on a  $dz = \frac{|\varepsilon| \mu_B}{m} \frac{dB}{dz} \frac{l}{v^3} (2D + l) dv$  (changement de variable dans  $\frac{dN}{dt}$ , c'est  $\left| \frac{\partial z}{\partial v} \right|$  qui intervient).

Donc

$$\frac{dN}{dt} = n(\varepsilon) S \Omega v f(v) dv = n(\varepsilon) S \Omega v f(v) \frac{mv^3}{|\varepsilon| \mu_B \frac{dB}{dz} l (2D + l)} dz,$$

où  $n(\varepsilon)$  est la densité de particules dans l'état de projection  $\varepsilon$ , classique ou quantique. D'où

$$\frac{d^2N}{dz dt} = \frac{n(\varepsilon) S \Omega m}{|\varepsilon| \mu_B \frac{dB}{dz} l (2D + l)} v^4 f(v) = \frac{n(\varepsilon) S \Omega m}{|\varepsilon| \mu_B \frac{dB}{dz} l (2D + l)} 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^6 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right).$$

Or, on a  $z = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \mu_B}{m} \frac{dB}{dz} \frac{l}{v^2} (2D + l)$  reliant  $z$  et  $v^2$ . D'où

$$v^2 = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon \mu_B}{m} \frac{dB}{dz} l (2D + l) \frac{1}{z}.$$

On introduit la grandeur

$$z_0 = \frac{m}{k_B T} \frac{\mu_B}{m} \frac{dB}{dz} l (2D + l) = \frac{\mu_B}{k_B T} \frac{dB}{dz} l (2D + l),$$

alors on obtient  $v^2 = \frac{\varepsilon}{2} \frac{k_B T}{m} \frac{z_0}{z}$  et, après calculs,

$$\frac{d^2N}{dz dt} = \frac{n(\varepsilon) S \Omega}{2\pi |\varepsilon| z_0} \left( \frac{\varepsilon z_0}{2z} \right)^3 \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{\varepsilon z_0}{4z}\right).$$

On obtient  $\frac{dn}{dz}$  en sommant la quantité précédente sur toutes les valeurs de  $\varepsilon$ .

Dans le **cas quantique**,  $\frac{dn}{dz} = \frac{d^2N_{+1}}{dz dt} + \frac{d^2N_{-1}}{dz dt}$  et  $n_{+1} = n_{-1} = \frac{n}{2}$ , on obtient alors, en remarquant que comme  $v^2 = \frac{1}{2} \frac{k_B T}{m} \frac{\varepsilon z_0}{z} > 0$ ,  $\varepsilon$  et  $z$  sont nécessairement du même signe et donc on peut réexprimer  $\frac{d^2N}{dz dt}$  pour tout état  $\varepsilon$  en ( $|\varepsilon| = 1$  dans le cas quantique)

$$\frac{d^2N}{dz dt} = \frac{n(\varepsilon) S \Omega}{2\pi |\varepsilon| z_0} \left( \frac{z_0}{2|z|} \right)^3 \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{z_0}{4|z|}\right).$$

Donc dans le cas quantique, on obtient

$$\left( \frac{dn}{dz} \right)_q = \frac{n S \Omega}{16\pi z_0} \left( \frac{z_0}{|z|} \right)^3 \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} e^{-\frac{z_0}{4|z|}}.$$

Pour la distribution classique, on a toujours la même propriété sur le signe de  $\varepsilon$  et  $z$  mais on ne peut plus faire la simplification  $|\varepsilon| = 1$ .

On se place dans le cas d'une distribution uniforme de  $\varepsilon$ .

Alors la densité de particules de composante magnétique comprise entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$  est  $n \frac{d\varepsilon}{2}$ . D'où

$$\begin{aligned} \left( \frac{dn}{dz} \right)_c &= \int_{-1}^{+1} \frac{n S \Omega}{4\pi z_0 |\varepsilon|} \left( \frac{|\varepsilon| z_0}{2|z|} \right)^3 \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{|\varepsilon| z_0}{4|z|}\right) d\varepsilon \\ &= \int_{-1}^{+1} \frac{n S \Omega}{32\pi z_0} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \left( \frac{z_0}{|z|} \right)^3 \varepsilon^2 \exp\left(-\frac{|\varepsilon| z_0}{4|z|}\right) d\varepsilon \\ &= \frac{n S \Omega}{32\pi z_0} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \left( \frac{z_0}{|z|} \right)^3 2 \int_0^{+1} \varepsilon^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon z_0}{4|z|}\right) d\varepsilon. \end{aligned}$$

Or

$$\int_0^1 \varepsilon^2 e^{-\frac{\varepsilon z_0}{4|z|}} d\varepsilon = \left( \frac{4|z|}{z_0} \right)^3 \int_0^a u^2 e^{-u} du,$$

avec  $a = \frac{z_0}{4|z|}$ . De plus

$$\int_0^a u^2 e^{-u} du \stackrel{\text{IPP}}{=} \left[-u^2 e^{-u}\right]_0^a + 2 \int_0^a u e^{-u} du \stackrel{\text{IPP}}{=} -a^2 e^{-a} + 2 \left[-u e^{-u}\right]_0^a + 2 \int_0^a e^{-u} du$$

$$= -a^2 e^{-a} - 2a e^{-a} + 2 - 2e^{-a} = 2 - (a^2 + 2a + 2)e^{-a}.$$

soit finalement

$$\left(\frac{dn}{dz}\right)_c = \frac{2nS\Omega}{\pi z_0} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \left[2 - \left(\left(\frac{z_0}{4z}\right)^2 + 2\frac{z_0}{4|z|} + 2\right) e^{-\frac{z_0}{4|z|}}\right].$$

La mécanique quantique prévoit l'apparition de deux tâches dont les maxima sont à la côte  $\pm z_m$  telle que

$$-\frac{3}{|z_m|} + \frac{z_0}{4|z_m|^2} = 0 \Rightarrow |z_m| = \frac{z_0}{12}.$$

Si on fait l'application numérique, on trouve  $z_0 \approx 2$  cm, soit  $|z_m| = 1.7$  mm. La largeur du faisceau est inférieure à la distance entre les tâches (3.4 mm) : on peut donc les séparer a priori.

### 3.4. Équilibre d'une plaque non isotherme d'un gaz

Le gaz est à la température  $T$ . Donc du côté de la plaque à la température  $T$ , le gaz exerce une force  $Ps$  vers la droite (force de pression usuelle). Pour le côté à la température  $T'$ , les particules vont heurter la plaque, se "thermalisent" à la température  $T'$  et donc repartent à une vitesse différente. La force exercée est donc différente de la force de pression  $Ps$  usuelle.

Si  $T' > T$ , en moyenne, les particules repartent de la plaque avec une vitesse plus élevée et emportent une quantité de mouvement supplémentaire, et donc la force totale est globalement exercée vers la gauche.

On considère l'axe  $Ox$  perpendiculaire à la plaque, dirigé vers la droite. Soit un élément  $dS$  de la plaque entre les instants  $t$  et  $t + dt$ .

Nombre de particules incidentes, du côté à  $T'$  (Cf. 2.1.1.)

$$dn_i = \frac{ndSdt}{2} \int_0^{+\infty} v f(v) dv \int_0^{+\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta d\theta = ndSdt \sqrt{\frac{k_B T'}{2\pi m}}.$$

On a ensuite la particule qui se thermalise à  $T'$ , donc  $dn_r$ , nombre de particules ayant subi un rebond, doit satisfaire à la distribution de vitesse d'un gaz à la température  $T'$ , et à une densité **effective**  $n_{\text{eff}}$ , soit

$$dn_r = \frac{n_{\text{eff}} dSdt}{2} \int_0^{+\infty} v f(v, T') dv \int_0^{+\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta d\theta = n_{\text{eff}} dSdt \sqrt{\frac{k_B T'}{2\pi m}}.$$

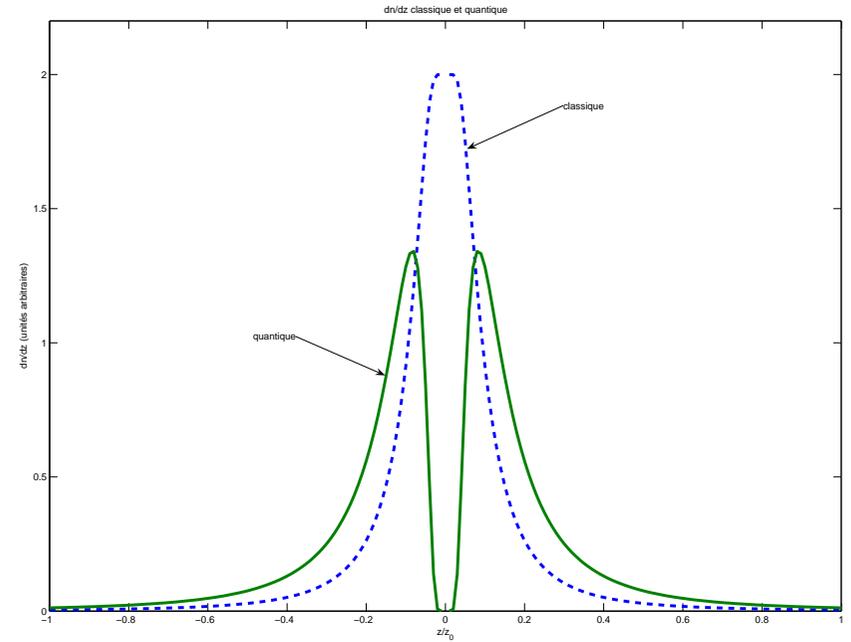


Figure 4: Calcul classique et calcul quantique.  $\frac{dn}{dz}$  en unités arbitraires, en fonction de  $\frac{z}{z_0}$ .

Le nombre de particules étant conservé, on a nécessairement  $dn_i = dn_r$  soit

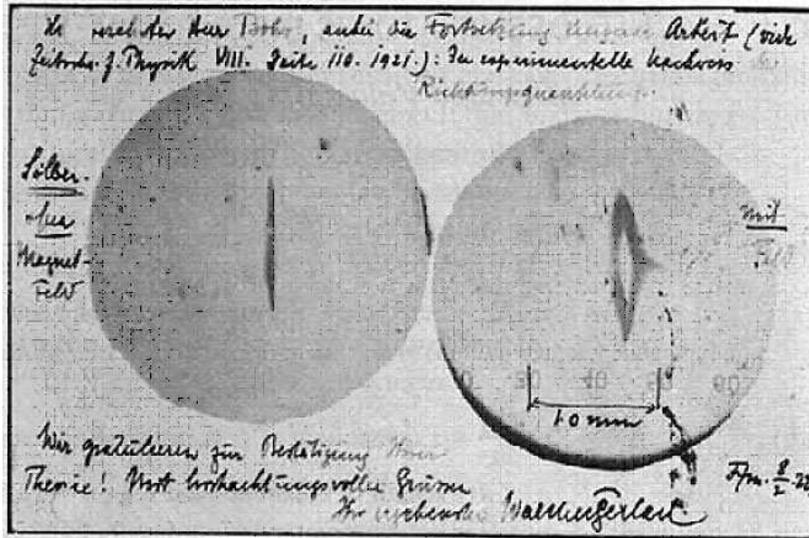
$$n\sqrt{T} = n_{\text{eff}}\sqrt{T'}.$$

Bilan de quantité de mouvement sur la plaque (entre  $t$  et  $t + dt$  sur  $dS$ ) :

**Particules incidentes :**

$$d\vec{p}_i = \frac{nmdSdt}{4\pi} \int_0^{+\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} v f(v) \vec{v} dv \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi.$$

À cause de la symétrie  $\varphi \rightarrow -\varphi$  du problème,  $d\vec{p}_i$  n'a de composante que selon  $\vec{u}_x$  (sinon, on peut développer selon  $\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$  et l'intégrale sur  $\varphi$  annule les com-



Gerlach's postcard, dated 8 February 1922, to Niels Bohr. It shows a photograph of the beam splitting, with the message, in translation: "Attached [is] the experimental proof of directional quantization. We congratulate [you] on the confirmation of your theory." (Physics Today December 2003)

Figure 5: Résultats de l'expérience de Stern et Gerlach (1922).

posantes selon  $\vec{u}_y$  et  $\vec{u}_z$ ). D'où

$$\begin{aligned} d\vec{p}_i &= \frac{nmdSdt}{4\pi} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} v^2 f(v) \cos^2 \theta \sin \theta d\varphi d\theta dv \vec{u}_x \\ &= \frac{nmdSdt}{2} \underbrace{\int_0^{+\infty} v^2 f(v) dv}_{=u^2 = \frac{3k_B T}{m}} \underbrace{\int_0^{+\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}_{\frac{1}{3}} \\ &= -\frac{nm u^2}{6} dSdt \vec{u}_x = -\frac{nk_B T}{2} dSdt \vec{u}_x = -\frac{1}{2} PdS \vec{u}_x. \end{aligned}$$

**Particules après le rebond :** De même, en utilisant la distribution à  $n_{\text{eff}}$  et  $T'$ , on obtient

$$d\vec{p}_r = \frac{n_{\text{eff}} m u'^2}{6} dSdt \vec{u}_x = \frac{n_{\text{eff}} k_B T'}{2} dSdt \vec{u}_x,$$

et  $n_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{T'}{T}} n$  donc

$$d\vec{p}_r = \frac{1}{2} n k_B T' \sqrt{\frac{T'}{T}} dSdt \vec{u}_x = \frac{1}{2} \underbrace{n k_B T}_P \sqrt{\frac{T'}{T}} dSdt \vec{u}_x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T'}{T}} PdSdt \vec{u}_x.$$

D'où le bilan de quantité de mouvement  $\delta\vec{p} = d\vec{p}_i - d\vec{p}_r$ ,

$$\delta\vec{p} = -\frac{1}{2} \left( 1 + \sqrt{\frac{T'}{T}} \right) PdSdt \vec{u}_x.$$

D'où  $\vec{F}_d = \frac{\delta\vec{p}}{dt}$  la force exercée sur le côté droit de la plaque

$$\vec{F}_d = -\frac{1}{2} \left( 1 + \sqrt{\frac{T'}{T}} \right) PdS \vec{u}_x.$$

Du côté gauche, on a la force de pression usuelle  $\vec{F}_g = PdS \vec{u}_x$ . D'où la force totale exercée sur la plaque

$$\vec{f}_{\text{tot}} = \frac{Ps}{2} \left( 1 - \sqrt{\frac{T'}{T}} \right) \vec{u}_x.$$

On retrouve le comportement intuitif précédemment : si  $T' > T$ , alors la force est dirigée vers la gauche.

**Remarque :** C'est ce phénomène qui intervient dans le radiomètre, et non pas la pression de radiation qui est plus faible.

## III.

## LOI DE DISTRIBUTION DE BOLTZMANN

## 1. Exemple simple : équilibre de l'atmosphère isotherme

L'équation de l'équilibre hydrostatique est  $\vec{\nabla}P = \rho\vec{g}$  si le fluide n'est soumis qu'à la pesanteur comme force volumique. On a donc, en projection sur Oz

$$\frac{dP}{dz} = -\rho(z)g \quad (\text{invariance par rapport à } y \text{ et } z),$$

Pour un gaz parfait

$$P = \frac{Nk_B T}{V} = \frac{m_{\text{totale}}}{V} \frac{\mathcal{N}}{M} k_B T = \rho \frac{k_B T}{M/\mathcal{N}} = \rho \frac{k_B T}{m} \quad \text{où } m \text{ est la masse d'une particule}$$

donc

$$\frac{dP}{dz} = \frac{k_B T}{m} \frac{d\rho}{dz} = -\rho g \Leftrightarrow \frac{d\rho}{dz} = -\frac{mg}{k_B T} \rho(z).$$

Si on introduit  $h_0 = \frac{k_B T}{mg}$  homogène à une longueur, on obtient

$$\rho(z) = \rho(0)e^{-\frac{z}{h_0}} \quad \text{et} \quad n(z) = n(0)e^{-\frac{z}{h_0}} \quad \text{car } \rho = n \frac{M}{\mathcal{N}}.$$

On reconnaît un facteur de Boltzmann en  $e^{-\frac{U(z)}{k_B T}}$ , compétition dans le cas présent entre la force de pesanteur et l'agitation thermique.

## 2. Loi de répartition de Boltzmann pour des systèmes "classiques"

2.1. Généralités<sup>3</sup>

**Loi de Boltzmann :** pour un système à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$ , la probabilité d'une particule d'être dans un état d'énergie  $\mathcal{E}$  est proportionnelle à  $e^{-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}}$ .

<sup>3</sup>Pour plus de détails sur le facteur de Boltzmann, se reporter aux bouquins de Thermodynamique.

Par exemple, pour un gaz de  $N$  particules ayant une énergie potentielle individuelle  $U(\vec{r}_i)$ , la densité de probabilité  $\rho(\vec{r}_i, \vec{p}_i)$  que les particules aient les positions  $\{\vec{r}_i\}$  et les impulsions  $\{\vec{p}_i\}$  est

$$\rho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = A \prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{\vec{p}_i^2}{2m_i k_B T} - \frac{U(\vec{r}_i)}{k_B T}\right),$$

et, les particules étant indépendantes,  $\rho$  est factorisé en distribution de probabilité individuelle

$$\rho_i(\vec{r}_i, \vec{p}_i) = B \exp\left(-\frac{\vec{p}_i^2}{2m_i k_B T} - \frac{U(\vec{r}_i)}{k_B T}\right),$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes.

## 2.2. Équipartition de l'énergie

**Énoncé :** Cf. bouquins de Thermodynamique, DGLR et BFR Thermodynamique par exemple.

Pour un système à l'équilibre, à la température  $T$ , dont l'énergie (ou l'hamiltonien) contient un terme quadratique en un paramètre  $\alpha$

$$E = \frac{1}{2}\xi\alpha^2 + f(\alpha_i),$$

où  $f$  est une fonction des autres paramètres  $\{\alpha_i \neq \alpha\}$ , alors on a

$$\left\langle \frac{1}{2}\xi\alpha^2 \right\rangle = \frac{1}{2}k_B T.$$

(On a  $\frac{1}{2}k_B T$  par terme d'énergie quadratique dans l'hamiltonien ou l'énergie). Attention, dans le cas du gaz parfait,  $v^2$  correspond en fait à trois termes quadratiques indépendants :

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2}mv_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}mv_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}mv_z^2 \right\rangle = \frac{3}{2}k_B T.$$

**Démonstration :** Cf. BFR Thermodynamique, 3<sup>e</sup> Ed., p142 et DGLR Chapitre III, V, C<sub>1</sub>. L'idée est la suivante : la loi de Boltzmann est applicable, donc la probabilité d'avoir  $E(\alpha_i)$  est proportionnelle à  $\exp\left(-\frac{E(\alpha_i)}{k_B T}\right)$ , alors

$$\left\langle \frac{1}{2} \zeta \alpha^2 \right\rangle = \frac{\int \frac{1}{2} \zeta \alpha^2 e^{-\left(\frac{1}{2} \zeta \alpha^2 + f(\alpha_i)\right) \frac{1}{k_B T}} \prod_i d\alpha_i}{\int e^{-\left(\frac{1}{2} \zeta \alpha^2 + f(\alpha_i)\right) \frac{1}{k_B T}} \prod_i d\alpha_i} = \frac{1}{2} k_B T.$$

Ce théorème est applicable si on peut traiter de manière continue l'énergie en fonction de  $\alpha$ , et que la loi ne soit pas tronquée par les conditions aux limites (boîte,...) soit  $\left(\frac{1}{2} \zeta \alpha^2\right)_{\max} \gg k_B T$ , alors les états non accessibles ont une probabilité très faible.

Pour que la description continue soit valable, il faut que  $\Delta E \ll k_B T$ , où  $\Delta E$  est la distance entre niveaux quantiques.

### 2.2.a) Applications

#### a. Gaz monoatomique.

L'énergie des particules est purement cinétique, somme de trois termes quadratiques  $\frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$  **par particules** donc

$$U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T,$$

avec  $n$  nombre de moles de particules. D'où  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} N k_B$ . Soit  $c_V$  la capacité **molaire**,

$$c_V = \frac{3}{2} R.$$

De plus, pour les gaz parfait,  $c_P = c_V + R$  (relation de Mayer). Soit

$$c_P = \frac{5}{2} R, \text{ et } \gamma = \frac{5}{3} \approx 1.66.$$

#### b. Gaz de molécules diatomiques rigides.

Par particules, on a toujours 3 termes quadratiques dus à l'énergie cinétique, mais il faut aussi tenir compte des **deux** termes quadratiques de rotation (car deux axes de rotation, perpendiculairement à l'axe de la molécule). On a donc au total **5 termes quadratiques**. On en déduit

$$U = \frac{5}{2} N k_B T \quad c_V = \frac{5}{2} R \quad c_P = \frac{7}{2} R \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1.4$$

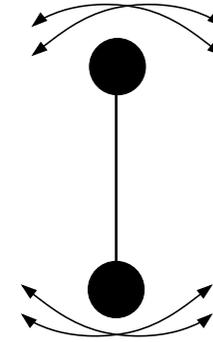


Figure 6: Deux degrés de liberté de rotation pour le rotateur rigide.

#### c. Gaz de molécules diatomiques non rigides.

Il n'existe qu'un mode de vibration comme terme supplémentaire. Mais ce terme fait intervenir **deux** termes quadratiques : un d'énergie potentielle, et un d'énergie cinétique dû au mouvement relatif des deux atomes (différent de l'énergie cinétique du **centre de masse** considéré précédemment). Soit au final **7 termes quadratiques**, d'où

$$U = \frac{7}{2} N k_B T \quad c_V = \frac{7}{2} R \quad c_P = \frac{9}{2} R \quad \gamma = \frac{9}{7} \approx 1.28$$

#### d. Ordres de grandeurs.

À très basses températures, les degrés de liberté de rotation et vibration sont gelés. Seule l'énergie cinétique participe à la capacité calorifique et donc  $\gamma = \frac{5}{3}$ .

**Remarque :** On dit qu'un degré de liberté est gelé lorsque le premier état excité est très faiblement peuplé ( $\Delta E \gg k_B T$  où  $\Delta E$  est la différence d'énergie entre le premier état excité et le fondamental). On a, à partir de

$$k_B T \approx k_B \theta_r = \frac{1}{2} J \omega^2 = \frac{L^2}{2J} = \frac{\hbar^2}{2J}$$

(où  $J$  est le moment d'inertie,  $\vec{L}$  le moment cinétique, et  $\theta_r$  la température caractéristique de rotation) on a un changement de régime. Pour  $k_B T > k_B \theta_r$ , les niveaux d'énergie de rotations sont notablement peuplés et participent à la capacité calorifique. Par contre, les degrés de vibrations sont toujours gelés. On est donc dans le cas d'une molécule diatomique rigide et donc  $\gamma = 1.4$ .

Si on note  $\omega_0$  la fréquence du mode de vibration, on peut introduire  $\theta_V$  la température de vibration telle que  $\hbar \omega_0 = k_B \theta_V$ .

Lorsque  $T > \theta_V$ , on a  $\hbar\omega_0 < k_B T$  et donc les niveaux vibrationnels sont notablement peuplés. Les degrés de vibrations participent donc à la capacité thermique et on est donc dans le cas d'une molécule diatomique non rigide et alors  $\gamma = 1.28$ .

Soit  $\theta$ , une température caractéristique. On lui associe une énergie  $k_B \theta$ . À une longueur d'onde, on associe l'énergie du photon correspondant (dans le vide !) soit  $h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ . Donc  $k_B \theta = \frac{hc}{\lambda}$ , d'où

$$\lambda = \frac{hc}{k_B \theta}$$

On trouve  $\lambda_1 = 0.168 \text{ mm}$ ,  $\lambda_2 = 2.34 \text{ }\mu\text{m}$  (3 chiffres significatifs, comme les valeurs de  $\theta_1$  et  $\theta_2$ ).  $\lambda_1$  est dans le domaine des ondes radios et  $\lambda_2$  dans le domaine de l'infra-rouge.

Pour le dihydrogène,  $\mu = \frac{m_H}{2}$  et donc  $\theta_r = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2 k_B} = \frac{\hbar^2}{m_H r^2 k_B}$ , soit

$$r = \frac{\hbar}{\sqrt{m_H k_B \theta_r}}$$

Application numérique :  $r = 75 \text{ pm}$ .

### 2.3. Paramagnétisme de Langevin

a.

Entre un moment magnétique  $\vec{\mu}$  et un champ extérieur  $\vec{B}$ , on a une énergie d'interaction

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

b.

Soit  $dn$  le nombre de particules, par unité de volume, dont le moment dipolaire pointe dans l'angle solide  $d\Omega$  (attention, le module de  $\vec{\mu}$  est constant, les seuls variables sont angulaires dans le cas présent, contenues dans  $d\Omega$ ). On a, où  $A$  est une constante,

$$dn = A \exp\left(-\frac{(-\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0)}{k_B T}\right) d\Omega = A \exp\left(\frac{\mu B_0 \cos \theta}{k_B T}\right) d\Omega = A e^{x \cos \theta} d\Omega.$$

$A$  est déterminé par la normalisation de la loi de probabilité

$$n = \int dn = A \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{x \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi = 2\pi A \int_{-1}^{+1} e^{xu} du = \frac{2\pi A}{x} (e^x - e^{-x}) = 4\pi A \frac{\text{sh } x}{x}$$

donc

$$dn = \frac{nx}{4\pi \text{sh } x} e^{x \cos \theta} d\Omega.$$

c.

Par unité de volume, on a une aimantation<sup>4</sup>  $\vec{M}$  colinéaire avec  $\vec{B}_0$  pour des raisons de symétrie. Donc  $\vec{M} = M\vec{u}$  où  $\vec{u}$  est tel que  $\vec{B}_0 = B_0\vec{u}$ . C'est la projection sur  $\vec{u}$  qui compte, donc

$$\begin{aligned} M &= \int \mu \cos \theta d\Omega = \frac{nx\mu}{4\pi \text{sh } x} \int \cos \theta e^{x \cos \theta} d\Omega = \frac{nx\mu}{4\pi \text{sh } x} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \cos \theta e^{x \cos \theta} \sin \theta d\theta \\ &= \frac{nx\mu}{2 \text{sh } x} \int_{-1}^{+1} u e^{xu} du \stackrel{\text{IPP}}{=} \frac{nx\mu}{2 \text{sh } x} \left( \left[ \frac{1}{x} u e^{xu} \right]_{-1}^{+1} - \frac{1}{x} \int_{-1}^{+1} e^{xu} du \right) = \frac{nx\mu}{2 \text{sh } x} \left( \frac{2}{x} \text{ch } x - \frac{2}{x^2} \text{sh } x \right) \end{aligned}$$

Soit  $\mathcal{M} = n\mu \left( \coth x - \frac{1}{x} \right)$ , et en introduisant la fonction de Langevin  $\mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x}$

$$\mathcal{M} = n\mu \mathcal{L}(x).$$

À basse températures,  $x \gg 1$ , donc  $\mathcal{M} \approx n\mu$ , l'agitation thermique est faible devant l'énergie d'interaction avec le champ  $\vec{B}_0$ .

À hautes températures, l'agitation thermique domine, l'effet orientateur du champ est faible et donc l'aimantation est faible (mais non nulle).

d.

Pour  $x$  faible, on a  $\mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x} \approx \frac{x}{3}$ . Donc pour les champs faibles,  $\mathcal{M} \approx \frac{n\mu x}{3}$ , soit

$$\mathcal{M} \approx \frac{n\mu^2}{3k_B T} B_0.$$

Donc on retrouve la loi de Curie avec  $C = \frac{n\mu^2}{3k_B}$ .

### e. Cas de l'oxygène

La susceptibilité magnétique  $\chi_p$  est définie selon  $\mathcal{M} = \chi_p \frac{B_0}{\mu_0}$ . Donc

$$C = \frac{\chi_p T}{\mu_0} = 430 \text{ SI (pour } T = 300 \text{ K)}.$$

Si on considère  $O_2$  comme un gaz parfait, avec  $P = 1 \text{ bar}$

$$n = \frac{NP}{RT} = \frac{P}{k_B T} \approx 2 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}.$$

<sup>4</sup>il y a une confusion entre aimantation et moment magnétique dans l'énoncé.

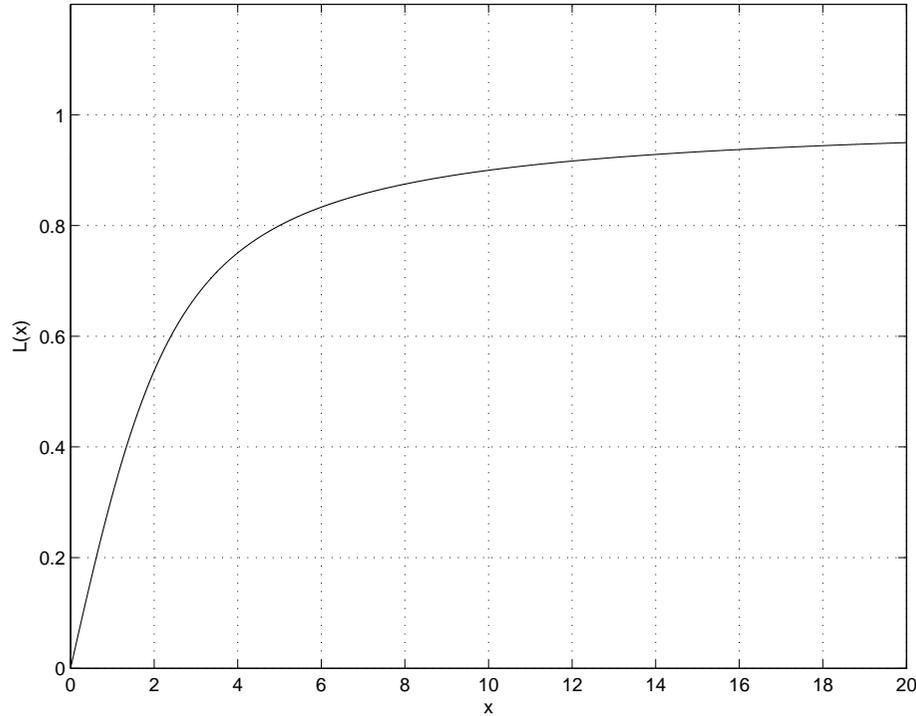


Figure 7: Courbe représentative de la fonction de Langevin.

D'où  $\mu = \sqrt{\frac{3k_B C}{n}} = 2.7 \cdot 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ . Si on note  $\mu_B$  le magnéton de Bohr, on a  $\frac{\mu}{\mu_B} \approx 2.9$ . Or  $2.9^2 = 8.4 \approx 8$ , donc  $\frac{\mu}{\mu_B} \approx 2\sqrt{2}$ .

Selon la théorie quantique,  $O_2$  a deux électrons antiliants (orbitale  $\pi^*$ ) de spins alignés et donc de moment de spin total  $S = 1$ . Associés entre eux, on a une norme de moment magnétique en  $2\mu_B \sqrt{S(S+1)} = 2\sqrt{2}\mu_B$ . D'où le résultat (le facteur 2 venant du facteur de Landé).

Mise en évidence : Cf. TP Magnétisme.

**f. Application numérique : cas du chlorure ferrique**

Cf. TP Magnétisme. Démonstration du résultat (c'est un calcul classique que l'on retrouve dans de nombreux bouquins : Garing, Journeau,...). Soit  $h$  la différence de niveaux entre la zone où le liquide est dans le champ  $\vec{B}$  (ménisque entre l'air et la solution) et le liquide au repos à champ nul (Cf. Fig. 8).

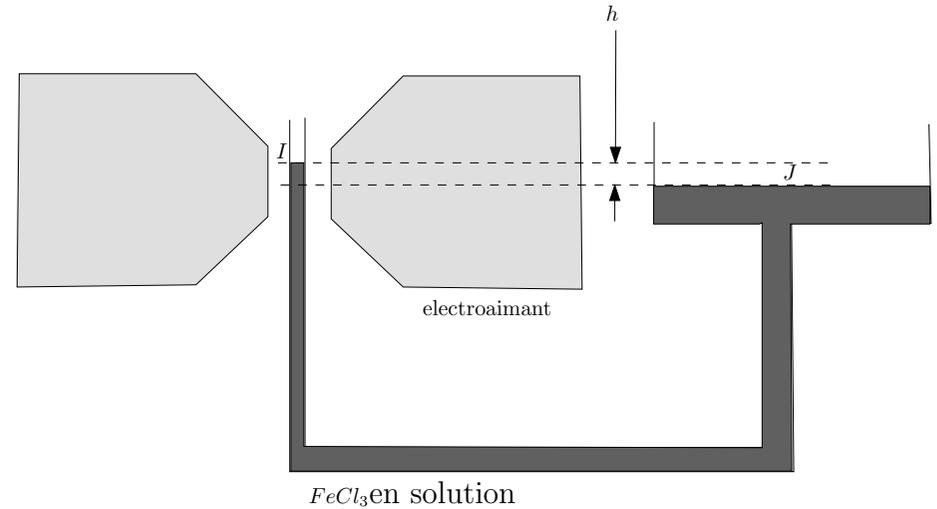


Figure 8: Mesure de la permittivité magnétique d'une solution de  $FeCl_3$ , géométrie considérée.

Soit un élément de volume  $d\tau$  du liquide aimanté. Ce dernier possède un moment magnétique  $d\vec{M} = \vec{M}d\tau$ , où  $\vec{M}$  est l'aimantation volumique. Dans un champ  $\vec{B}$  quelconque, ce moment magnétique subit une force

$$\begin{aligned} d\vec{f} &= (d\vec{M} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B} \\ &= (\vec{M} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B} d\tau. \end{aligned}$$

D'où la force volumique appliquée au fluide  $\vec{f}_v = \frac{d\vec{f}}{d\tau} = (\vec{M} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B}$ . Pour une substance paramagnétique,  $\chi \ll 1$  donc le champ créé par l'aimantation est négligeable

$$\vec{M} = \chi \vec{H} = \chi \frac{\vec{B}}{\mu'}$$

or  $\chi \ll 1 \Rightarrow \mu \approx \mu_0$  d'où

$$\vec{M} = \chi \frac{\vec{B}}{\mu_0}$$

Donc  $\vec{f}_v = \frac{\chi}{\mu_0} (\vec{B}_0 \cdot \vec{\nabla}) \vec{B}_0$ .

Or

$$(\vec{B}_0 \cdot \vec{\nabla}) \vec{B}_0 = \vec{\nabla} \left( \frac{B_0^2}{2} \right) - \vec{B}_0 \times \text{rot } \vec{B}_0,$$

(Cf. analyse vectorielle et mécanique des fluides sur l'établissement de la formule de Bernoulli).

En dehors de l'aimant,  $\text{rot } \vec{B} = \vec{0}$  (équations de Maxwell), donc

$$\vec{f}_v = \frac{\chi}{2\mu_0} \vec{\nabla} B^2.$$

Le fluide est à l'équilibre. L'équation de l'hydrostatique donne

$$\vec{0} = \rho \vec{g} - \vec{\nabla} P + \frac{\chi}{2\mu_0} \vec{\nabla} B^2,$$

(somme des forces volumiques nulle). On peut la réarranger en

$$\vec{\nabla} \left( -\rho g z - P + \frac{\chi}{2\mu_0} B^2 \right) = \vec{0},$$

où Oz est l'axe ascendant. Donc  $-\rho g z - P + \frac{\chi}{2\mu_0} B^2 = C^{\text{te}}$  dans le fluide. En particulier, entre I et J,

$$-\rho g z_I - P(I) + \frac{\chi}{2\mu_0} B_I^2 = -\rho g z_J - P(J) + \frac{\chi}{2\mu_0} B_J^2.$$

Or  $B_J = 0$ ,  $h = z_I - z_J$ , et  $P(I) = P(J) = P_0$  pression atmosphérique (car la masse volumique de l'air est suffisamment faible pour négliger les variations de pression sur la hauteur  $h$ ). Donc finalement

$$h = \frac{\chi}{2\mu_0 \rho g} B^2,$$

où  $B$  est le champ à l'interface entre l'air et le fluide.

### Remarques :

1. Ici, c'est le  $\chi$  de la solution et non du solide que l'on mesure, qui dépend donc de la concentration.
2. Rigoureusement, il faudrait tenir compte du diamagnétisme  $\chi_{O_2}$  de l'air (en réalité, on mesure  $\chi_{FeCl_3} - \chi_{O_2}$ ). En pratique  $|\chi_{O_2}| \ll \chi_{FeCl_3}$ .

On trouve  $\chi_p \approx 8.9 \cdot 10^{-4}$ . C'est la susceptibilité de la solution. Pour pouvoir remonter à  $\chi_p$  du solide, il faudrait connaître la masse volumique du solide.

### 3. Loi de Boltzmann pour des systèmes à niveaux d'énergie discrets

#### 3.1. Énoncé

La probabilité d'un état  $\lambda_i$  d'énergie  $\mathcal{E}_i$  d'être occupé par le système est proportionnel au facteur de Boltzmann  $\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}\right)$ . Suivant les notations de l'énoncé, le nombre moyen de particules  $n_i$  de particules d'énergie  $\mathcal{E}_i$  est proportionnel à  $g_i \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}\right)$ . Donc, avec la constante de normalisation

$$z = \sum_{\{i\}} g_i e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}} \text{ (fonction de partition),}$$

où la somme se fait sur les énergies accessibles. D'où la probabilité qu'une particule soit au niveau d'énergie  $\mathcal{E}_i$

$$P(\mathcal{E}_i) = \frac{1}{z} g_i e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}}.$$

Si la suite  $\{n_i\}$  est donnée, alors on a l'énergie

$$E(\{n_i\}) = \sum_i n_i \mathcal{E}_i.$$

Comment placer  $n_i$  particules dans  $g_i$  états donnés d'énergie  $\mathcal{E}_i$  ?

L'énoncé ici n'était pas très clair... On considère que le comportement des particules est régi par la mécanique quantique, donc que les niveaux d'énergie sont quantifiés. On n'envisage pas ici de statistique fermionique ou bosonique. On peut, a priori, avoir plusieurs particules dans le même état quantique<sup>5</sup>.

On peut placer chacune des  $n_i$  particules dans l'un des  $g_i$  états, soit  $g_i^{n_i}$  possibilités. Pour mettre  $n_1$  particules parmi  $N$  dans un état d'énergie  $\mathcal{E}_1$ , on a  $C_N^{n_1}$  possibilités. Ensuite, on doit placer  $n_2$  particules parmi  $N - n_1$  soit  $C_{N-n_1}^{n_2}$  possibilités.

Donc pour choisir  $\{n_1; n_2\}$ , on a

$$\frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} = \frac{N!}{n_1!n_2!(N-n_1-n_2)!}.$$

<sup>5</sup>A priori, vous aviez tout les éléments pour comprendre cela. À partir du moment où l'on considère une loi de distribution de Boltzmann, ce n'est pas une distribution de Fermi-Dirac ou de Bose-Einstein. La distribution de Boltzmann peut être vue comme une "limite" du cas où le nombre moyen d'occupation d'un état quelconque est faible devant 1. C'est, dans le cas de particules indépendantes, identiques et indiscernables, l'approximation de Maxwell-Boltzmann. Bref, l'énoncé n'était pas forcément très clair, et la justification est subtile, les plus courageux peuvent aller voir les détails dans le DGLR Chapitre III, IV, A.3.c.

En continuant le raisonnement, on obtient, pour choisir la suite  $\{n_i\}$ ,  $\frac{N!}{\prod_i n_i!}$  possibilités, aux  $n_i$  fixés.

Une fois les particules choisies pour l'énergie  $\mathcal{E}_i$ , on a  $g_i^{n_i}$  possibilité à chaque  $\mathcal{E}_i$  soit au total  $\prod_i g_i^{n_i}$  possibilités.... d'où finalement

$$w(N, \{n_i\}, \{g_i\}) = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}.$$

Donc la probabilité d'avoir une répartition  $\{n_i\}$  des  $N$  particules est

$$P(\{n_i\}) = \frac{1}{Z} w(N, \{n_i\}, \{g_i\}) \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \sum_i n_i \mathcal{E}_i\right)$$

avec  $Z = \sum_{\{n_i\} \text{ tq } \sum_i n_i = N} w(N, \{n_i\}, \{g_i\}) \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \sum_i n_i \mathcal{E}_i\right)$

où  $Z$  est la fonction de partition du système.

**3.2.** Fonction de partition  $Z$

On peut réécrire  $Z$  sous la forme

$$Z = \sum_{\{n_i\}} \sum_{\sum_i n_i = N} N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \prod_i e^{-\frac{n_i \mathcal{E}_i}{k_B T}} = N! \sum_{\{n_i\}} \sum_{\sum_i n_i = N} \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} e^{-\frac{n_i \mathcal{E}_i}{k_B T}}$$

$$= N! \sum_{\{n_i\}} \sum_{\sum_i n_i = N} \prod_i \frac{\left(g_i e^{-\frac{n_i \mathcal{E}_i}{k_B T}}\right)^{n_i}}{n_i!} = \sum_{\{n_i\}} \sum_{\sum_i n_i = N} \prod_i \frac{N!}{n_i!} \left(g_i e^{-\frac{n_i \mathcal{E}_i}{k_B T}}\right)^{n_i},$$

soit

$$Z = \left( \sum_i g_i e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}} \right)^N.$$

Donc  $Z = z^N$  avec  $z = \sum_i g_i e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}}$  la fonction de partition **d'une particule**. Ce résultat est valable parce que les particules sont **indépendantes**.

**3.3.** Fonctions d'état

Il s'agit de résultats classiques de physique statistique, que l'on retrouvera dans le DGLR.

**Énergie interne :**

$$U = \langle E \rangle = \sum_{\{\mathcal{E}\}} \mathcal{E} P(\{\mathcal{E}\}),$$

où  $P(\{\mathcal{E}\})$  est la probabilité d'avoir un état d'énergie  $\mathcal{E}$ . On peut remarquer que

$$U = \sum_{\{\mathcal{E}\}} \mathcal{E} P(\{\mathcal{E}\}) e^{-\beta \mathcal{E}} = \sum_{\{n_i\}} \mathcal{E}(\{n_i\}) \frac{w(N, \{n_i\}, \{g_i\})}{Z} e^{-\beta \mathcal{E}(\{n_i\})},$$

avec  $\mathcal{E}(\{n_i\}) = \sum_i n_i \mathcal{E}_i$ . Donc

$$U = \sum_{\{n_i\}} \frac{w(N, \{n_i\}, \{g_i\})}{Z} \underbrace{\mathcal{E}(\{n_i\}) e^{-\beta \mathcal{E}(\{n_i\})}}_{= -\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta \mathcal{E}(\{n_i\})}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \sum_{\{n_i\}} w(N, \{n_i\}, \{g_i\}) e^{-\beta \mathcal{E}(\{n_i\})} \right) = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$

D'où le résultat

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$

Si on introduit les états  $l$  du système (et non d'une seule particule), on a  $Z = \sum_{\{l\}} e^{-\frac{\mathcal{E}_l}{k_B T}}$ , donc  $P_l = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\mathcal{E}_l}{k_B T}}$  (attention, on peut avoir deux états  $l_1$  et  $l_2$  de même énergie. Donc

$$S = -k_B \sum_l P_l \ln \left( \frac{1}{Z} e^{-\frac{\mathcal{E}_l}{k_B T}} \right) = -k_B \sum_l P_l \left( -\ln Z - \frac{\mathcal{E}_l}{k_B T} \right) = k_B \underbrace{\sum_l P_l \ln Z}_{=1} + \frac{1}{T} \underbrace{\sum_l \mathcal{E}_l P_l}_U.$$

d'où

$$S = k_B \ln Z + \frac{U}{T}$$

Comme on a  $A = U - TS$ , on obtient

$$A = -k_B T \ln Z.$$

**Remarque :** La démarche proposée par l'énoncée est un peu maladroite. Rigoureusement, en physique statistique, on est dans la description canonique (équilibre avec un thermostat à la température  $T$ ). Alors on calcul la fonction de partition  $Z = \sum_{\text{états } \lambda} e^{-\beta \mathcal{E}_\lambda}$ . À partir de  $Z$ , on en déduit  $A = -\frac{1}{\beta} \ln Z$  et les autres grandeurs thermodynamiques à partir de  $Z$ .

## 4. Applications directes

## 4.1. Système microscopique à deux niveaux

a.

Pour un système à deux niveaux, chacun avec un poids  $g_i$ , on a

$$z = \sum_{\text{états } i} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} + g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}} = g \left( e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}} \right) = g e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} \left( 1 + e^{-\frac{\theta}{k_B T}} \right),$$

soit, avec les notations de l'énoncé, **pour une particule**,  $z = g e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} \left( 1 + e^{-\frac{\theta}{T}} \right)$ . Donc, pour un système de  $N$  particules,  $Z = z^N$ , d'où

$$Z = g^N e^{-\frac{N\varepsilon_1}{k_B T}} \left( 1 + e^{-\frac{\theta}{T}} \right)^N.$$

b.

Probabilité qu'une particule soit dans l'état 1 :  $p_1 = \frac{g}{z} e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}}$ , soit

$$p_1 = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\theta}{T}}}.$$

De même,

$$p_2 = 1 - p_1 = \frac{e^{-\frac{\theta}{T}}}{1 + e^{-\frac{\theta}{T}}}.$$

D'où

$$N_1(\varepsilon_1) = \frac{N}{1 + e^{-\frac{\theta}{T}}} \quad \text{et} \quad N_2(\varepsilon_2) = \frac{N e^{-\frac{\theta}{T}}}{1 + e^{-\frac{\theta}{T}}}.$$

Alors  $N_1(\varepsilon_1) - N_2(\varepsilon_2) = N \frac{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}{1 + e^{-\frac{\theta}{T}}}$  soit

$$N_1(\varepsilon_1) - N_2(\varepsilon_2) = N \operatorname{th} \left( \frac{\theta}{2T} \right).$$

c.

On a  $U = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2$ . Or,

$$\begin{cases} N_1 - N_2 = N \operatorname{th} \left( \frac{\theta}{2T} \right) \\ N_1 + N_2 = N \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} N_1 = \frac{N}{2} \left( 1 + \operatorname{th} \left( \frac{\theta}{2T} \right) \right) \\ N_2 = \frac{N}{2} \left( 1 - \operatorname{th} \left( \frac{\theta}{2T} \right) \right) \end{cases}$$

Donc

$$U = \frac{N}{2} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + \frac{N}{2} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \operatorname{th} \left( \frac{\theta}{2T} \right) = \frac{N}{2} (2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1) - \frac{N}{2} \varepsilon_2 \operatorname{th} \left( \frac{\theta}{2T} \right),$$

d'où

$$U = N \left( \varepsilon_1 + \frac{\varepsilon}{2} \left( 1 - \operatorname{th} \left( \frac{\theta}{2T} \right) \right) \right).$$

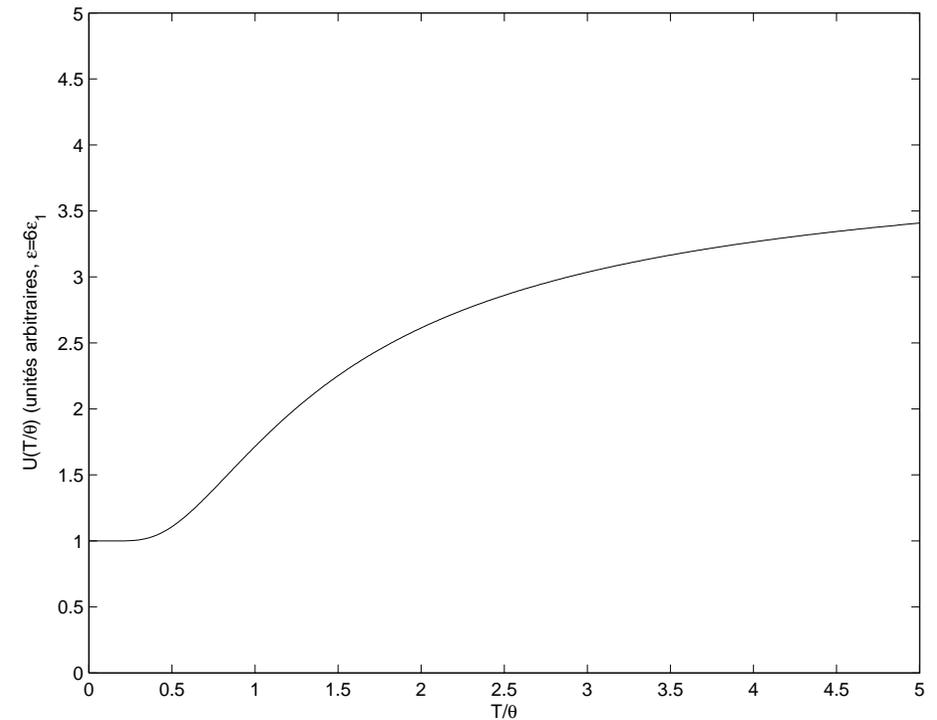


Figure 9: Allure de la courbe  $U \left( \frac{T}{\theta} \right)$ . À basse température,  $U \rightarrow N\varepsilon_1$ , à hautes températures  $U \rightarrow N \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$ .

À température  $T \ll \theta$ , les niveaux  $\varepsilon_2$  sont faiblement peuplés. À  $T \gg \theta$ , l'agitation thermique domine et les deux niveaux sont également peuplés.

d.

On a  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ . À volume constant,  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  sont constants (contraintes extérieures), d'où

$$C_V = \frac{N\varepsilon}{2} \left(-\frac{\partial}{\partial T} \text{th}\left(\frac{\theta}{2T}\right)\right) = -\frac{N\varepsilon}{2} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\theta}{2T}\right) \frac{1}{\text{ch}^2 \frac{\theta}{2T}}\right) = \frac{N\varepsilon}{2} \frac{\theta}{2T^2} \frac{1}{\text{ch}^2 \frac{\theta}{2T}} = Nk_B \left(\frac{\frac{\theta}{2T}}{\text{ch} \frac{\theta}{2T}}\right)^2$$

Pour  $N = \mathcal{N}$  (une mole pour la capacité molaire), on a (compte tenu de  $\mathcal{N}k_B = R$ )

$$\boxed{\frac{c_V}{R} = \left(\frac{\frac{\theta}{2T}}{\text{ch} \frac{\theta}{2T}}\right)^2}$$

À  $T \ll \theta$ , le niveau  $\varepsilon_2$  est trop faiblement peuplé pour participer notamment à la capac-

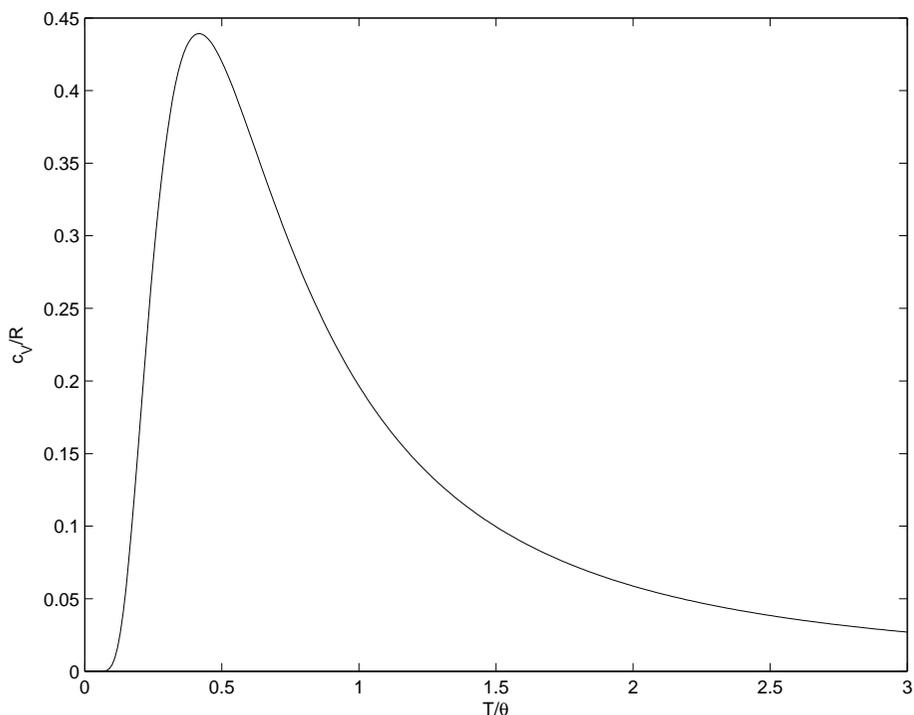


Figure 10: Capacité thermique molaire.

ité thermique.

e. Application numérique.

$\varepsilon = 2 \text{ eV} \rightarrow \theta = 23200 \text{ K} \gg T$ . Donc  $N_1 = \mathcal{N}$  et  $N_2 \approx 0$ .

$\varepsilon = 10^{-4} \text{ eV} \rightarrow \theta = 1.2 \text{ K} \ll T$ . Donc  $N_1 \approx N_2 \approx \frac{\mathcal{N}}{2}$ .

Si  $\varepsilon_2 = -\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon = 2\varepsilon_2$  et donc

$$\begin{cases} N_1 &= \frac{N}{2} \left(1 + \text{th}\left(\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right)\right) \\ N_2 &= \frac{N}{2} \left(1 - \text{th}\left(\frac{\varepsilon_2}{k_B T}\right)\right) \end{cases}$$

Un tel système peut correspondre à une particule de spin  $\frac{1}{2}$  dans un champ magnétique  $\vec{B}$ . Selon l'axe de  $\vec{B}$ , le moment magnétique est quantifié, et peut avoir 2 valeurs discrètes  $\pm \mu$  d'énergie  $\mp \mu B$ . Donc ici,  $\varepsilon_2 = \mu B$ .

4.2. Système à niveaux d'énergie équidistants non dégénérés

Pour une particule

$$z = \sum_{n \in \mathbb{N}} g_n e^{-\frac{\varepsilon_0 + n\varepsilon}{k_B T}} = \left(\sum_{n \in \mathbb{N}} e^{-\frac{n\varepsilon}{k_B T}}\right) e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}$$

Donc pour  $N$  particules,  $Z = z^N$  (car indépendantes), d'où

$$\boxed{Z = \frac{e^{-\frac{N\varepsilon_0}{k_B T}}}{\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right)^N}}$$

On a

$$\ln Z = -\frac{N\varepsilon_0}{k_B T} - N \ln\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right) = -N\beta\varepsilon_0 - N \ln\left(1 - e^{-\beta\varepsilon}\right)$$

donc  $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$ , soit

$$\boxed{U = N \left(\varepsilon_0 + \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1}\right)}$$

car  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon$  sont constants à volume constant.

Pour  $N = \mathcal{N}$  (capacité molaire), on trouve (même type de calcul que précédemment)

$$\boxed{c_V = R \left(\frac{\frac{\varepsilon}{2k_B T}}{\text{sh}\left(\frac{\varepsilon}{2k_B T}\right)}\right)^2}$$

Si  $\beta\varepsilon \ll 1 \Leftrightarrow k_B T \gg \varepsilon$ ,  $c_V \approx R$ .

**Explication :** Les niveaux équidistants en mécanique quantique sont la signature d'un hamiltonien de type oscillateur harmonique, et donc d'un terme quadratique en  $\hat{X}^2$  et un en  $\hat{p}^2$  dans l'hamiltonien. Dans le cas  $\varepsilon \ll k_B T$ , on passe à la limite classique :  $\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + C\hat{X}^2$  où  $C$  est une constante. Chacun de ces deux termes participent, pour une mole, à  $\frac{1}{2}R$  pour  $c_V$  soit  $c_V \approx R$  au total. D'où le résultat.

$\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon}{2}$  : ensemble d'oscillateurs harmoniques. On retrouve cela dans le modélisation du solide cristallin parfait (modèle d'Einstein).

#### 4.3. Paramagnétisme de Brillouin

Aucune notion de mécanique quantique n'est réellement nécessaire dans cette partie puisque l'énoncé donnait l'énergie de l'état  $|J; m\rangle$  :

$$\varepsilon_m = mg\mu_B B_0 \quad m \in [-J; +J].$$

a.

Fonction de partition d'un ion :

$$z = \sum_{\text{états } \lambda} e^{-\frac{\varepsilon_\lambda}{k_B T}} = \sum_{m=-J}^{+J} e^{-\frac{mg\mu_B B_0}{k_B T}} = \sum_{m=-J}^{+J} e^{-mx} = e^{+Jx} \sum_{m=0}^{2J} e^{-mx} = e^{+Jx} \frac{1 - e^{-2(J+1)x}}{1 - e^{-x}}$$

soit

$$z = \frac{\text{sh}\left(\left(J + \frac{1}{2}\right)x\right)}{\text{sh}\frac{x}{2}} \text{ pour une particule.}$$

D'où la probabilité  $p_m = \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}\right)$  soit

$$p_m = \frac{\text{sh}\frac{x}{2}}{\text{sh}\left(\left(J + \frac{1}{2}\right)x\right)} e^{-mx}.$$

b.

On a  $\mathcal{M} = n\mu$  où  $n$  est la densité volumique d'ions et  $\bar{\mu}$  le moment magnétique moyen selon la direction de  $\vec{B}_0$  (en effet, par symétrie,  $\mathcal{M}$  est dirigé dans la direction de  $\vec{B}_0$ ). Donc on a

$$\bar{\mu} = \sum_m \mu_m p_m = \sum_m -mg\mu_B p_m = \frac{1}{B_0} \sum_m (-\Sigma_m p_m) = -\frac{\bar{\varepsilon}}{B_0},$$

et

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \frac{1}{k_B T}} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \frac{x}{g\mu_0 B_0}} = -g\mu_0 B_0 \frac{\partial \ln Z}{\partial x},$$

donc

$$\bar{\mu} = g\mu_0 \frac{\partial \ln z}{\partial x}.$$

Après calculs, on trouve

$$\frac{\partial \ln z}{\partial x} = \frac{1}{2} \left[ (2J+1) \coth\left(\left(J + \frac{1}{2}\right)x\right) - \coth\frac{x}{2} \right] = JB_J(x),$$

où  $B_J(x)$  est la fonction de Brillouin d'ordre  $J$ . Donc  $\bar{\mu} = Jg\mu_B B_J(x)$  soit

$$\mathcal{M} = nJg\mu_B B_J(x).$$

Si  $x \gg 1$ ,  $\coth\left(\left(J + \frac{1}{2}\right)x\right) \approx 1$ , et  $\coth\frac{x}{2} \approx 1$  donc  $\mathcal{M} = nJg\mu_B$ . En effet, aux basses températures, l'agitation thermique est faible et tout les moments magnétiques sont alignés selon le champ magnétique.

Si  $x \ll 1$ , on a

$$\coth\left(\left(J + \frac{1}{2}\right)x\right) \approx \frac{1}{\left(J + \frac{1}{2}\right)x} - \frac{\left(J + \frac{1}{2}\right)x}{3}$$

$$\coth\frac{x}{2} \approx \frac{2}{x} - \frac{x}{6'}$$

soit, après calculs  $\mathcal{M} \approx ng\mu_B \frac{J(J+1)}{3} x$ , et en remplaçant  $x$  par sa valeur

$$\mathcal{M} = n \frac{J(J+1)(g\mu_B)^2}{3k_B T} B_0.$$

À haute température, c'est l'agitation thermique qui domine.

c.

La loi de Curie est bien vérifiée avec

$$C = n \frac{J(J+1)(g\mu_B)^2}{3k_B}.$$

On trouve une expression semblable au système à deux niveaux avec la correspondance

$$\mu \rightarrow \sqrt{J(J+1)}g\mu_B.$$

**Remarque :** dans le cas de l'oxygène,  $J = 1$ ,  $g = 2$  donc  $\mu = 2\sqrt{2}\mu_B$ .

#### IV. STATISTIQUES QUANTIQUES

Partie difficile.

##### 1. Généralités

Si les particules sont indiscernables, il faut diviser le nombre de combinaisons trouvé dans la partie précédente par le nombre de permutations entre les particules  $N!$ . D'où

$$W(N, \{n_i\}, \{g_i\}) = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}.$$

Alors  $Z = \frac{z^N}{N!}$  (on le divise par  $N!$  aussi). Le terme  $N!$  permet de résoudre le paradoxe de Gibbs en traitant les particules comme indiscernables.

Ceci n'est valable que si les états sont faiblement peuplés ( $\bar{n}_\lambda \ll 1 \forall \lambda$  état). C'est le cadre de l'approximation de Maxwell-Boltzmann.

Au-delà de cette approximation, il faut tenir compte du caractère fermionique ou bosonique des particules.

**Bosons :** particules de spin entier. Leur fonction d'onde est **symétrique** par échange de particules. On peut avoir plusieurs particules bosoniques dans le même état quantique.

**Fermions :** particules de spin demi-entier. Leur fonction d'onde est **antisymétrique** par échange de particules. On ne peut pas avoir deux fermions dans le même état quantique.

Exemples de Fermions : les électrons (Cf. DGLR, théorie quantique de la conduction).

Exemples de Bosons : les alcalins (Na, Rb,...)  $\rightarrow$  Condensats de Bose-Einstein.

##### 1.1. Lois de répartition

Définition :

Le potentiel chimique est le travail quasistatique qu'exerce un opérateur extérieur pour ajouter une particule au système à  $V$  et  $T$  constants (description grand canonique, équilibre avec un thermostat et un réservoir de particules).

**Cas des Fermions :** Dans un état, on peut avoir soit 0, soit 1 particules donc

$$1 = p(0) + p(1) = p_0 + p_0 \exp\left(-\frac{N(\varepsilon - \mu)}{k_B T}\right) = p_0 \left(1 + \exp\left(-\frac{N(\varepsilon - \mu)}{k_B T}\right)\right),$$

donc

$$p_0^F = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}}.$$

**Cas des Bosons :** On peut avoir un nombre quelconque de particules dans un état, donc

$$1 = \sum_n p(n) = p_0 \sum_{n=0}^{+\infty} \exp\left(-n \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) = \frac{p_0}{1 - e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}}},$$

donc

$$p_0^B = 1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}.$$

Si les particules n'étaient pas indépendantes, alors  $\varepsilon$  serait une fonction de  $N$  nombre de particules dans l'état et donc la somme sur  $N$  est a priori impossible à faire sans connaître les détails du système.

##### 1.2. Fermions

$$\bar{N}(\varepsilon) = p(N=0) \cdot 0 + p(N=1) \cdot 1 = p(1),$$

soit

$$\bar{N}^F = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1},$$

pour l'état d'énergie  $\varepsilon$ . Il s'agit de la distribution de Fermi-Dirac.

$\bar{N}^F(\varepsilon) \leq 1$ ,  $\mu$  peut prendre n'importe quelle valeur a priori. De plus,  $\bar{N}(\mu) = \frac{1}{2}$ . En  $\varepsilon = \mu$ ,  $\frac{\partial \bar{N}}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{4k_B T}$ . Plus la température est faible (par rapport à  $\frac{\mu}{k_B T}$ ), plus la pente est raide. Pour  $T = 0$ , la courbe est une fonction de Heaviside  $\bar{N}(\varepsilon) = H(\mu - \varepsilon)$  où  $H$  est la fonction de Heaviside.

L'ordre de grandeur de  $\Delta\varepsilon$  est  $\Delta\varepsilon \approx 4k_B T$  (pente  $-\frac{1}{4k_B T}$  pour passer de 1 à 0).

##### 1.3. Bosons

On a

$$\bar{N}(\varepsilon) = \sum_n p(n)n = p_0 \sum_{n=0}^{+\infty} n e^{-n\beta(\varepsilon - \mu)} = -\frac{p_0}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-n\beta(\varepsilon - \mu)} = -\frac{p_0}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}} \right),$$

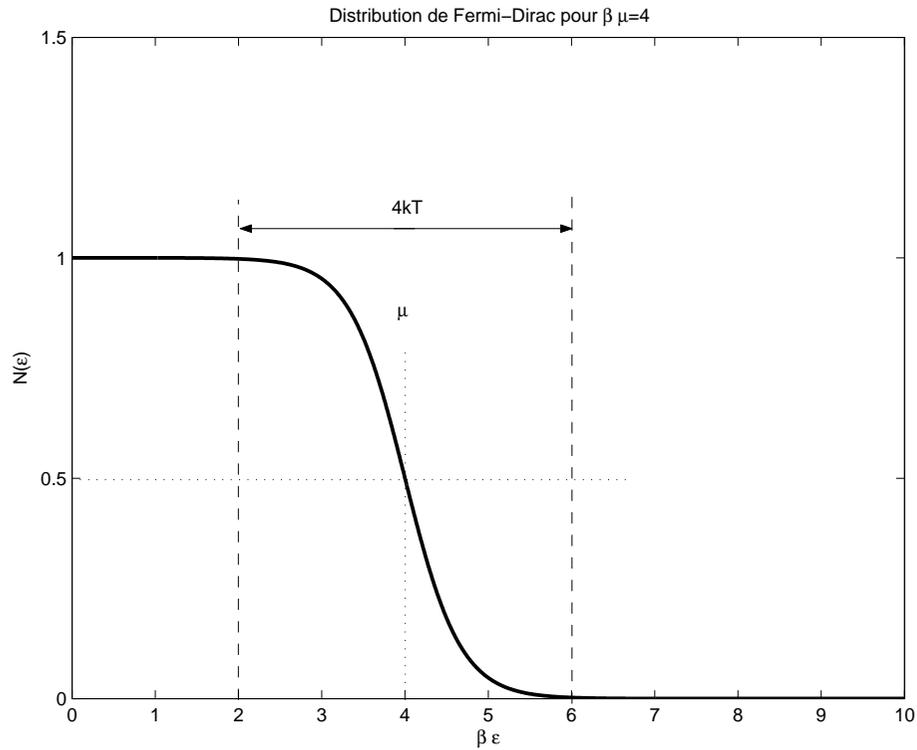


Figure 11: Distribution de Fermi-Dirac.

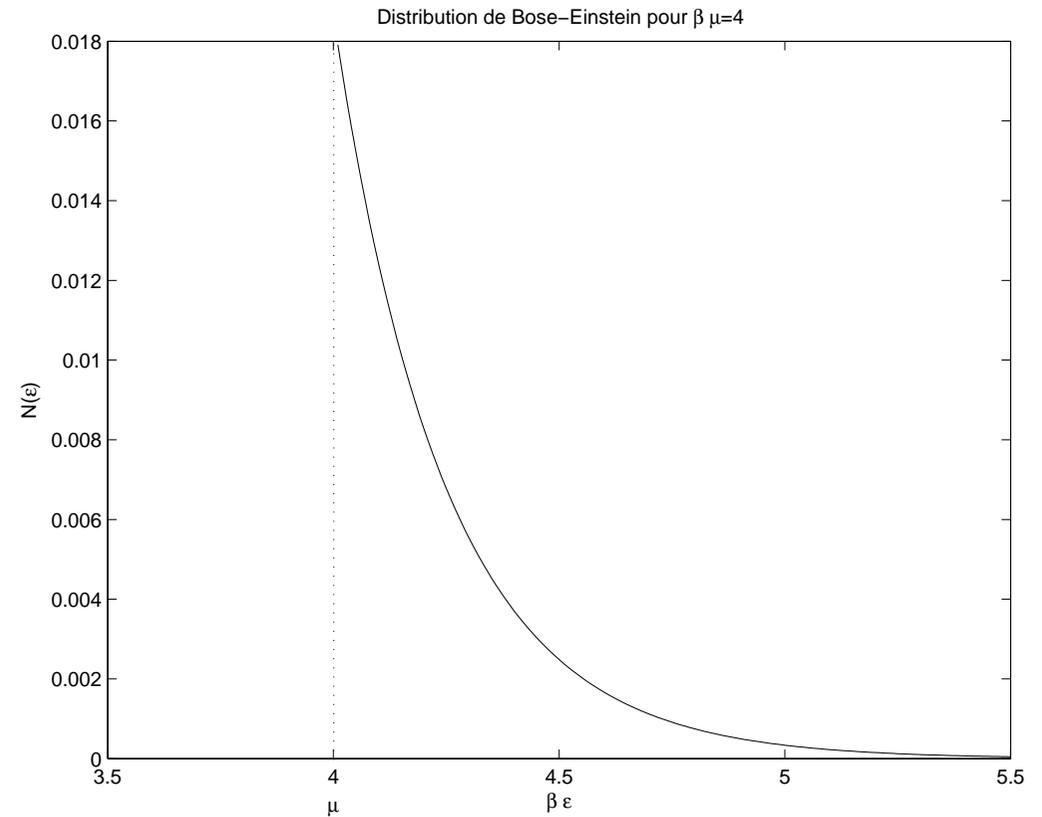


Figure 12: Distribution de Bose-Einstein.

d'où

$$\bar{N}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1}$$

Il s'agit de la distribution de Bose-Einstein.

À  $T$  fixé, on a  $\lim_{\epsilon \rightarrow \mu} \bar{N}(\epsilon) = +\infty$ . Et  $\bar{N}(\epsilon) > 0$  donc  $\epsilon > \mu$  pour tout les états physiquement acceptables. Donc on a forcément  $\mu < \epsilon_0$  où  $\epsilon_0$  est l'énergie du fondamental.

Par ailleurs, on peut montrer (Cf. DGLR) que pour un système donné, à basse température, on a une transition de phase : pour  $T < T_B$  (température de transition) on a un nombre macroscopique de particules dans l'état fondamental. Ce phénomène est appelé **condensation de Bose-Einstein**<sup>6</sup>. Les particules dans l'état fondamental forment

<sup>6</sup>On peut montrer que la condensation de Bose-Einstein est une transition de phase du 1<sup>er</sup> ordre.

un système bien défini au niveau de leur fonction d'onde ; ce système est appelé **condensat de Bose-Einstein**. (Attention, on a considéré un système de particules **indépendantes** en dimension 3 ; la condensation de Bose-Einstein est fortement dépendante de la dimensionnalité du gaz).

Expérimentalement, ce phénomène est observé depuis 1995 dans des gaz d'atomes froids refroidit par refroidissement laser puis évaporatif. Ces techniques de refroidissement d'atomes basées sur l'interaction matière-rayonnement ont été récompensées par le prix nobel en 1997 décerné à Claude Cohen-Tannoudji (France), William Philipps (USA) et Steven Chu (USA).

Les atomes condensés sont usuellement des alcalins : Na, Rb, Cs,... Plus récemment (2005), un condensat d'atomes de Cr a été observé.

**LA CONDENSATION DE BOSE-EINSTEIN ET LES FORCES RADIATIVES ONT FAIT L'OBJET DE L'ÉPREUVE C (LE PROBLÈME) DE LA SESSION 2006.**

**1.4.** Limite classique

Dans les deux cas, on a

$$\bar{N}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1}.$$

Donc

$$\bar{N}(\varepsilon) \ll 1 \Leftrightarrow e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \gg 1 \forall \varepsilon.$$

L'énoncé est peu précis ici mais a priori on considère un gaz de particules et donc on peut choisir les origines des énergies telles que  $\varepsilon > 0$  pour tout les états accessibles.

Donc  $e^{\beta\mu} \ll 1 \Rightarrow e^{\beta(\mu-\varepsilon)} \ll 1$  pour tout  $\varepsilon$  accessible. Alors, on a

$$\bar{N}(\varepsilon) \approx e^{\beta(\mu-\varepsilon)} = e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon}.$$

On retrouve bien le résultat classique : le nombre d'occupation est proportionnel au facteur de Boltzmann  $\exp(-\beta\varepsilon)$ . C'est la limite de Maxwell-Boltzmann.

On a

$$N = \sum_{\text{états}} \bar{N}(\varepsilon) = \sum_{\text{états}} \exp(\beta(\mu - \varepsilon)) = e^{\beta\mu} \sum_{\text{états}} e^{-\beta\varepsilon} = e^{\beta\mu} z.$$

d'où

$$e^{\beta\mu} \ll 1 \Leftrightarrow \frac{N}{z} \ll 1.$$

**Cas d'une particule dans une boîte.** On se place dans la limite classique, en description continue.

Alors

$$z = \int \rho(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon,$$

où  $\rho(\varepsilon)$  est la densité d'état.

Signification de la densité d'état : entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$ , on a  $\rho(\varepsilon)d\varepsilon$  états accessibles au système.

Pour des particules libres sans interactions, l'énergie est purement cinétique  $\frac{p^2}{2m}$ . Pour des particules de quantité de mouvement entre  $p$  et  $p + dp$ , le volume dans l'espace des phases est  $4\pi V p^2 dp$  où  $V$  est le volume de la boîte. Un état quantique "occupe" un volume  $h^3$  dans l'espace des phases (justification : Cf. DGLR, cela consiste à comparer

le calcul quantique (niveaux quantifiés) au calcul classique avec une constante scalaire inconnue). On a donc  $dn$  états entre  $p$  et  $p + dp$

$$dn = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3}.$$

Or, comme on veut intégrer sur la variable  $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ , on a  $p = \sqrt{2m\varepsilon}$  et  $dp = \sqrt{2m} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}$ , donc

$$dn = \frac{4m\pi\sqrt{2m\varepsilon}V}{h^3} d\varepsilon$$

D'où

$$\begin{aligned} z &= \int_0^{+\infty} \frac{4m\pi\sqrt{2m\varepsilon}V}{h^3} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = 2\pi \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} \int_0^{+\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon = 2\pi \frac{(2m)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^{+\infty} \sqrt{u} e^{-u} du \\ &= 2\pi \left( \frac{2mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V, \end{aligned}$$

d'où

$$z = \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V.$$

On introduit la longueur d'onde thermique de de Broglie  $\Lambda(T)$  (notée  $\bar{\lambda}(T)$  dans l'énoncé)

$$\Lambda(T) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}.$$

Alors

$$z = \frac{V}{\Lambda(T)^3}.$$

Soit  $d$  la distance interparticulaire. On a  $V \sim Nd^3$ . Donc  $z = N \left( \frac{d}{\Lambda(T)} \right)^3$ , soit  $\frac{z}{N} = \left( \frac{d}{\Lambda(T)} \right)^3$ . Donc la condition de limite  $\frac{z}{N} \ll 1$  devient

$$d \gg \Lambda(T).$$

La longueur d'onde de de Broglie doit être faible devant la distance entre particules pour négliger les effets quantiques sur la statistique.

Application numérique : à  $P = 1 \text{ bar}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ , on peut considérer  $H_2$  comme un gaz parfait soit  $PV = Nk_B T \approx PNd^3$ , donc

$$d \approx \left( \frac{k_B T}{P} \right)^{\frac{1}{3}} = 3.5 \text{ nm.}$$

Or,  $\Lambda(300 \text{ K}) = 0.1 \text{ nm}$ . L'approximation classique est justifiée.

Pour les électrons dans un métal, à  $300 \text{ K}$ , on trouve  $\Lambda(300 \text{ K}) = 4.3 \text{ nm}$ . Pour  $d$ , on peut l'estimer à partir de la taille du réseau cristallin soit  $d \approx 1 \text{ \AA}$  donc  $d \ll \Lambda(T)$ , il faut tenir compte des effets quantiques sur la statistique des électrons.

## 2. Rayonnement du corps noir

### Références :

- BUP 679, pp. 327 – 337 (Aspects historiques)
- H-prépa Thermodynamique MP
- Tec&Doc Physique SPÉ MP
- Zitoun
- DGLR (Traitement quantique et rayonnement à  $3 \text{ K}$ )

### 2.1. Définition

Un corps noir est un corps absorbant intégralement toutes les radiations,  $\forall \vec{k}$ , vecteur d'onde associé à l'onde plane progressive monochromatique associée composant ce rayonnement.

Ce corps émet cependant un rayonnement, mais ce ne sont pas des réflexions, le corps est lui-même une source de rayonnement. **À l'équilibre** entre rayonnement absorbé et émis, le rayonnement émis est appelé rayonnement d'équilibre thermique.

Ce rayonnement, dans le cas du corps noir (une limite idéale), a la remarquable propriété suivante : son spectre de rayonnement émis ne dépend que de sa température.

Une cavité fermée avec une petite ouverture  $s$  forme un modèle de corps noir. **C'est le trou  $s$**  qui forme un corps noir. En effet, le rayonnement incident dans la cavité a une probabilité négligeable de ressortir sans être absorbé. Le rayonnement réémis est donc une radiation d'équilibre à la température  $T$ .

Il faut que  $s$  soit petit et que les parois absorbent notablement dans la gamme de longueurs d'onde où la densité spectrale du rayonnement thermique est non négligeable.

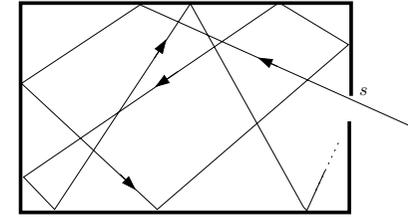


Figure 13: Exemple de modélisation de corps noir.

En effet, les photons n'interagissent pas entre eux. Le gaz de photons se thermalise via l'interaction avec le corps noir (ici les parois de la cavité). Les parois jouent donc ici un rôle crucial.

Les propriétés d'un corps noir idéal : elles sont contenues dans sa définition... (comprend pas vraiment la question pour être honnête...)

**Remarque :** LOI DE KIRCHHOFF.

Kirchhoff a établi que la densité énergétique spectrale en fréquence  $u_\nu(\nu, T)$  du corps noir être une fonction universelle de la fréquence  $\nu$  et de la température  $T$ . En 1894, il prédit que la forme générale est

$$u_\nu = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right),$$

où  $f\left(\frac{\nu}{T}\right)$  est une fonction universelle.

L'aspect historique de l'étude du rayonnement du corps noir est doublement importante, tant au niveau de la démarche scientifique que des conséquences sur l'établissement des théories quantiques. Cf. Tec&Doc et BUP.

### 2.2. Étude thermodynamique

Il faut que les parois de l'enceinte soient parfaitement absorbantes, à toutes les longueurs d'ondes. On a

$$\|\vec{k}\| = \frac{\omega}{c},$$

pour une onde plane dans le **vide**. Pour des photons d'impulsion  $\vec{p}$ , on a  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  d'énergie  $\varepsilon = \hbar\omega$ . On a donc

$$\vec{p} = \frac{\varepsilon}{c}\vec{n},$$

avec  $\vec{n}$  direction du vecteur d'onde.

À l'équilibre, pour le rayonnement, la distribution spectrale du rayonnement absorbé est identique à celle du rayonnement émis.

Donc, **statistiquement**, on peut considérer que un photon est réfléchi par les parois.

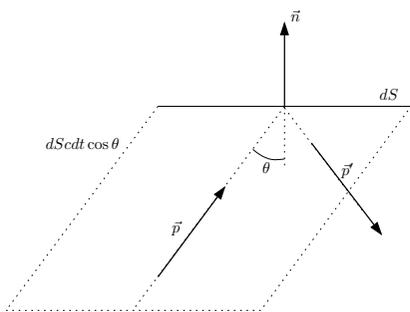


Figure 14: Géométrie considérée. On traite un photon émis comme si c'était un photon réfléchi.

Les photons, réfléchis élastiquement, cèdent une quantité de mouvement  $\Delta \vec{p} = 2p \cos \theta \vec{n}$  à la paroi  $dS$ .

Le calcul est similaire à celui de la théorie cinétique des gaz. Soit  $dn$  le nombre de photons arrivant sur  $dS$  avec un angle entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  entre les instants  $t$  et  $t + dt$ . On considère les photons de fréquence comprise entre  $\nu$  et  $\nu + d\nu$ . Bien évidemment, tous les photons ont une vitesse  $c$ . Donc les photons à considérer sont dans le volume  $cdtdS \cos \theta$  sont au nombre de  $dn(\nu)$ , avec  $n(\nu)$  densité spectral de photons,

$$dn(\nu) = \underbrace{n(\nu)cdtdS \cos \theta d\nu}_{\text{nbr de photon entre } \nu \text{ et } \nu + d\nu \text{ dans } cdt dS \cos \theta} \cdot \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi}.$$

D'où la quantité de mouvement  $\delta \vec{p}$  cédée à  $dS$

$$\delta \vec{p} = n(\nu)c \cos \theta \sin \theta 2p \cos \theta \vec{n} \frac{dtdSd\theta d\varphi d\nu}{4\pi},$$

et  $p = \hbar k = \frac{\hbar\omega}{c} = \frac{h\nu}{c}$ , donc en intégrant

$$d\vec{p} = \int_0^{+\infty} n(\nu)d\nu \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} h\nu dS dt \vec{n}.$$

Or

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = - \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta d \cos \theta = \int_0^1 u^2 du = \frac{1}{3},$$

d'où

$$d\vec{p} = \frac{nh\nu\vec{n}}{3} dS dt,$$

avec

$$n = \int_0^{+\infty} n(\nu)d\nu,$$

densité totale de photon et

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\int_0^{+\infty} n(\nu)d\nu} \int_0^{+\infty} n(\nu)\nu d\nu,$$

fréquence moyenne des photons. Soit la force  $d\vec{f} = \frac{d\vec{p}}{dt}$ , on obtient

$$d\vec{f} = \frac{nh\bar{\nu}}{3} dS \vec{n},$$

ce qui correspond à la pression  $P$  du gaz de photons, avec

$$P = \frac{nh\bar{\nu}}{3}.$$

Or,  $nh\bar{\nu} = \int_0^{+\infty} h\nu dnu = u$  densité volumique d'énergie du gaz de photons. D'où le résultat

$$P = \frac{u}{3}.$$

**Remarque :** Pour un gaz de particules massiques non relativistes, on a  $P = \frac{2}{3}u$ . Cette différence provient de la différence de la relation de dispersion entre  $p$  et  $\varepsilon$  ( $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$  dans un cas et  $\varepsilon = pc$  dans l'autre). Cette différence est due à l'absence de masse d'un photon, et qui est donc une particule dite ultra-relativiste (l'énergie de masse est négligeable devant l'énergie cinétique).

Pour un corps noir, la distribution du gaz de photons ne dépend que de la température (Cf. première question) et donc  $u = u(T)$ . Alors  $U = u(T)V$  (énergie interne totale). D'où la différentielle

$$dU = u(T)dV + V \frac{du}{dT} dT.$$

Or, pour un gaz,  $dU = TdS - PdV \Rightarrow TdS = (P + u(T))dV + V \frac{du}{dT} dT$ . Donc

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{P + u(T)}{T} = \frac{4u}{3T}.$$

De plus,  $dA = -SdT - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  (relation de Clapeyron), donc

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{4u(T)}{3T},$$

or  $P = \frac{u}{3}$  soit

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3} \frac{du}{dT}.$$

Donc

$$\frac{4}{3} \frac{u(T)}{T} = \frac{1}{3} \frac{du}{dT} \Leftrightarrow \frac{du}{dT} = 4 \frac{u(T)}{T},$$

d'où l'on tire aisément

$$u(T) = AT^4,$$

avec  $A$  une constante d'intégration.

**Quantification des modes d'une cavité :** La boîte est considérée, plutôt modélisée, comme étant parfaitement réfléchissante donc on peut la modéliser par un conducteur parfait.

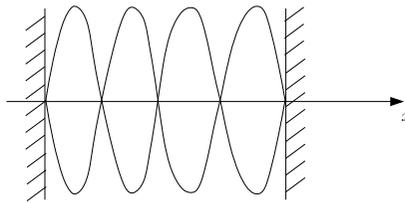


Figure 15: Onde stationnaire dans une cavité 1D.

**Cas 1D :** Conditions aux limites :  $\vec{E}_{\parallel} = 0$  sur les parois des miroirs. Superposition de l'onde incidente avec l'onde réfléchiée : on obtient une onde stationnaire de la forme

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(kx + \varphi) \sin(\omega t + \psi).$$

$\vec{E}$  est transverse donc nécessairement  $\vec{E}(0) = \vec{E}(L_x) = 0$ . Donc  $\varphi = 0$  et  $\sin kL_x = 0$  donc

$$k = n \frac{\pi}{L_x}, \quad n \in \mathbb{N}^*.$$

**Généralisation à 3D :** Dans une cavité rectangulaire à 3D, on a aussi un système d'onde stationnaires de la forme

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(k_x x + \varphi_x) \sin(k_y y + \varphi_y) \sin(k_z z + \varphi_z)$$

(il faut aussi utiliser  $\text{div } \vec{E} = 0$  pour arriver à cette forme).

Les conditions aux limites imposent  $\varphi_x = 0, \varphi_y = 0$  et  $\varphi_z = 0$  mais aussi

$$\sin(k_x L_x) = \sin(k_y L_y) \sin(k_z L_z) = 0 \quad \forall x, y, z.$$

On a donc les conditions aux limites qui imposent la quantification suivante :

$$k_x = n_x \frac{\pi}{L_x} ; k_y = n_y \frac{\pi}{L_y} ; k_z = n_z \frac{\pi}{L_z} \quad (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}^{*3},$$

et

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{\omega}{c}.$$

On prend uniquement  $k_{x,y,z} > 0$  car on a des ondes stationnaires, superposition d'une onde de vecteur  $\vec{k}$  et  $-\vec{k}$ , donc l'onde réfléchiée permet de tenir compte des  $k_{x,y,z} < 0$ . L'espace des  $\vec{k}$  est un maillage de maille élémentaire  $\left(\frac{\pi}{L_x}; \frac{\pi}{L_y}; \frac{\pi}{L_z}\right)$ . Pour un vecteur d'onde  $\vec{k}$  de norme compris entre  $k$  et  $k + dk$ , combien de modes de la cavité ont un tel vecteur d'onde ?

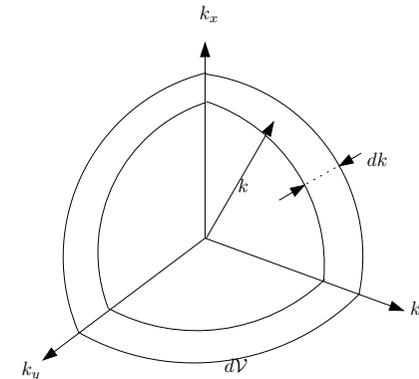


Figure 16: Dénombrement des modes pour une cavité 3D.

Pour  $k$  suffisamment grand,  $dn$ , nombre de modes entre  $k$  et  $k + dk$ , est approximativement

$$\frac{dV}{\frac{\pi^3}{L_x L_y L_z}},$$

où  $dV$  est le volume de la coquille entre  $k$  et  $k + dk$ . Il s'agit de  $\frac{1}{8}$  d'une coquille sphérique (car  $k_{x,y,z} > 0$ ). Donc

$$dV = \frac{4\pi k^2 dk}{8}.$$

De plus, pour chaque vecteur d'onde, on a deux modes de polarisation indépendants, donc

$$dn = 2 \frac{4\pi k^2 dk}{8} \frac{1}{\frac{\pi^3}{L_x L_y L_z}},$$

or  $V = L_x L_y L_z$  donc

$$dn = V \frac{k^2}{\pi^2} dk,$$

or  $k = \frac{\omega}{c} = 2\pi \frac{\nu}{c} \rightarrow dk = \frac{2\pi}{c} d\nu$  d'où  $dn = V \frac{4\pi^2}{c^2 \pi^2} \nu^2 \frac{2\pi}{c} d\nu$ , soit

$$dn = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} V d\nu.$$

Donc avec les notations de l'énoncé,

$$g(\nu) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} V.$$

On peut considérer le champ électromagnétique comme étant un oscillateur. En effet, la densité d'énergie du champ électromagnétique est

$$u_{\text{em}} = \frac{\epsilon_0}{2} E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2.$$

Une **analogie formelle** permet d'assimiler un **mode** du champ à une énergie comportant **deux termes quadratiques**, donc si on applique le théorème d'équipartition de l'énergie à ce mode, on a  $\langle u_{\text{em}} \rangle = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T$ . Donc, pour l'ensemble des modes du champ, si on postule que l'on peut ainsi appliquer le théorème d'équipartition de l'énergie, on a la densité spectrale **classique** d'énergie  $g(\nu) k_B T$  soit

$$u_{\text{classique}}(\nu, T) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} k_B T.$$

C'est la **formule de Rayleigh-Jeans**. Aux hautes fréquences, la densité classique diverge, on parle de catastrophe ultraviolette.

En effet, pour que l'approximation classique soit valable, il faut que  $k_B T$  soit très grand devant la différence d'énergie entre niveaux  $h\nu$ , soit  $h\nu \ll k_B T$ . Au-delà de cette limite, il faut tenir compte d'une description quantique.

### 2.3. Étude statistique "quantique"

Références : DGLR, Chapitre VI, III

Les photons sont des particules de spin 1, donc des bosons. Par ailleurs, on peut montrer qu'un gaz de photons a toujours un potentiel chimique nul (Cf. DGLR). Donc, le nombre de photons obéit à la statistique de Bose-Einstein avec  $\mu = 0$  et  $\epsilon = h\nu$  soit

$$\bar{N}(\nu) = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}.$$

"Démonstration" sommaire de  $\mu_{\text{photon}} = 0$ .

C'est la cavité, via les parois, qui fixe le nombre de photons, par émission ou absorption. Le nombre de photons est déterminé par les conditions d'équilibre thermique. Or, on a un système à  $V$  et  $T$  constant. Donc le potentiel thermodynamique est l'énergie libre  $A$ . Donc à l'équilibre,  $A$  est extrême, en particulier vis-à-vis de  $N$ . Donc

$$\mu = \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} = 0.$$

D'où le résultat.

Donc entre  $\nu$  et  $\nu + d\nu$ , on a  $\frac{8\pi \nu^2}{c^3} d\nu$  modes avec chacun environ  $\frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}$  photons en moyenne, d'énergie  $h\nu$ . D'où la densité spectrale d'énergie quantique

$$u_{\text{quantique}}(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1}.$$

Aux basses fréquences, les deux modèles coïncident. Maximum de  $u_q(\nu, T)$  :  $u_q(\nu, T) = \frac{8\pi}{h^2 c^3 \beta^2} \frac{x^3}{e^x - 1}$  avec  $x = \beta h\nu$ . On cherche de le maximum de  $\frac{x^3}{e^x - 1}$ .

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \frac{x^3}{e^x - 1} = 0 &\Leftrightarrow \frac{3x^2}{e^x - 1} - \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} = 0 \\ &\Leftrightarrow 3x^2(e^x - 1) = x^3 e^x \\ &\Leftrightarrow 3e^x - 3 = x e^x. \end{aligned}$$

Soit  $x_m$  la solution de cette équation (apparemment non donnée dans l'énoncé, résolution numérique à la calculette) :  $x_M = 2.820$  donc  $h\nu_M = \frac{hc}{\lambda_M} = k_B T x_M$  soit  $\lambda_M T = \frac{hc}{k_B x_M}$ .

Application numérique :

$$\lambda_M T = 5100 \mu\text{m} \cdot \text{K}.$$

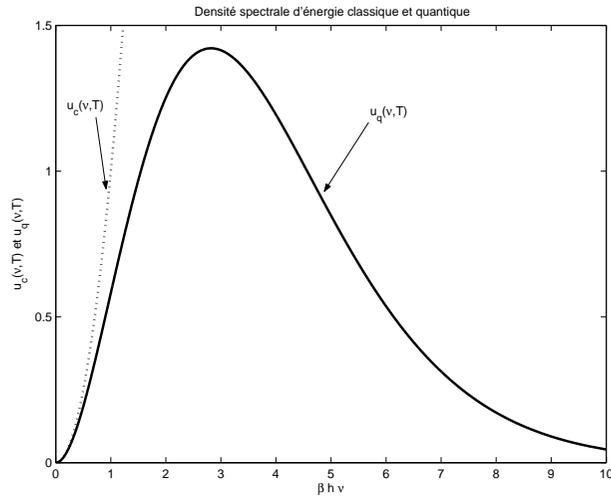


Figure 17: Comparaison entre le calcul quantique et le calcul classique de la densité spectrale du gaz de photons dans le cas du corps noir.

**Remarque :** il s'agit du maximum de la densité spectrale  $u_q(\nu, T)$  en fréquence  $\nu$ . On a aussi le densité spectrale  $\tilde{u}_q(\lambda, T)$  en longueur d'onde

$$\tilde{u}_q(\lambda, T) = u_q(\nu, T) \left| \frac{d\nu}{d\lambda} \right| = \frac{8\pi}{h^3 c^4 \beta^5} \frac{x^5}{e^x - 1}$$

Et cette fonction a un maximum en  $\tilde{\lambda}_m$  vérifiant

$$\tilde{\lambda}_m T = 2900 \mu\text{m} \cdot \text{K}$$

Application numérique :  $T = 5700 \text{ K} \Rightarrow \lambda_M = 0.895 \mu\text{m}$  (c'est la température de surface du soleil).

2.4. Conséquence et application

2.4.a) Puissance rayonnée par un élément de surface

On cherche à calculer  $A$  dans  $u(T) = AT^4$  (attention aux notations, à ne pas confondre avec l'énergie libre). On a

$$u(T) = \int_0^{+\infty} u_q(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi}{h^2 c^3 \beta^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx,$$

or  $x = \beta h \nu = \frac{h}{k_B T} \nu$  soit  $d\nu = \frac{k_B T}{h} dx$ . Alors

$$u(T) = \frac{8\pi}{h^2 c^3} \frac{1}{h\beta} \underbrace{\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx}_{\frac{\pi^4}{15}}$$

d'où le résultat

$$u(T) = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15 (hc)^3} T^4 = AT^4$$

Numériquement,  $A = 7.6 \cdot 10^{-16} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-4}$ .

Il s'agit toujours du même type de calcul : Le nombre de photons de fréquence com-

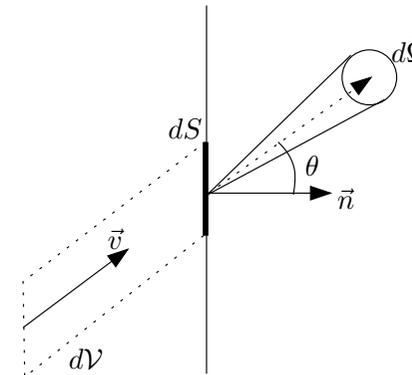


Figure 18: Géométrie considérée dans le calcul.

prise entre  $\nu$  et  $\nu + d\nu$ , "traversant" la surface  $dS$  (i.e. émis mais comme on a une distribution à l'équilibre, c'est la même chose) entre les instants  $t$  et  $t + dt$  dans un angle solide  $d\Omega$ ,  $dn$  est nécessairement dans le volume  $dV$  de base  $dS$  engendré par le vecteur déplacement  $\vec{v} dt$  avec  $\|\vec{v}\| = c$  pour des photons.

Donc  $dV = c dt \cos \theta dS$  donc  $d^2 I(\nu)$ , puissance spectrale dans l'angle solide  $d\Omega$  est relié à  $dV$  qui traverse  $dS$  d'énergie volumique  $u_q(\nu, T)$ , donc un flux d'énergie  $dV u_q(\nu, T)$

soit

$$\begin{aligned} d^2I(v) &= \underbrace{cdt \cos \theta dS}_{dv} \underbrace{\frac{8\pi h}{c^3} \frac{v^3}{e^{\beta h v} - 1}}_{u_q(v,T)} \frac{d\Omega}{4\pi} \\ &= \frac{2h \cos \theta}{c^2} d\Omega dS \frac{v^3}{e^{\beta h v} - 1} dv. \end{aligned}$$

Ensuite, on intègre sur  $v$ 

$$\begin{aligned} d^2I &= \int d^2I(v) = \int \frac{2h \cos \theta}{c^2} d\Omega dS \frac{v^3}{e^{\beta h v} - 1} dv \\ &= \frac{2h \cos \theta}{c^2} d\Omega dS \int_0^{+\infty} \frac{v^3}{e^{\beta h v} - 1} dv = \frac{2h \cos \theta}{c^2} d\Omega dS \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 \underbrace{\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx}_{\frac{\pi^4}{15}}, \end{aligned}$$

soit finalement

$$d^2I = \frac{8\pi^5 \cos \theta k_B^4 T^4}{15h^3 c^2} \frac{d\Omega}{4\pi} dS.$$

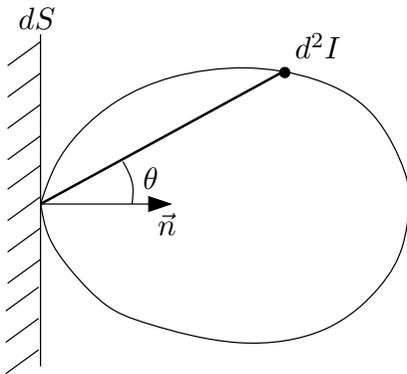


Figure 19: Diagramme d'émissivité du corps noir.

**Remarque :**  $d^2I(d\Omega)$  est proportionnel à  $\cos \theta$ , donc vérifie la loi de Lambert. Conséquence :

un corps noir est une source lambertienne.

Si on intègre sur l'angle solide  $d\Omega$ , on obtient la puissance totale émise par  $dS$ 

$$\begin{aligned} dI &= \int d^2I = \int \frac{8\pi^5 \cos \theta k_B^4 T^4}{15h^3 c^2} \frac{d\Omega}{4\pi} dS \\ &= \frac{8\pi^5 k_B^4 T^4}{15h^3 c^2} dS \frac{1}{4\pi} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{=2\pi} \underbrace{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta d\theta}_{=\frac{1}{2}} \\ &= \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2} T^4 dS, \end{aligned}$$

soit

$$\frac{dI}{dS} = \sigma T^4$$

avec

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2}.$$

$\sigma$  est la constante de Stefan. Numériquement  $\sigma = 5.7 \cdot 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$ .  $\sigma$  est une constante universelle pour tout les corps noirs.

#### 2.4.b) Pyromètre optique

Il existe différents type de pyromètres. Ils sont tous basés sur le même principe : considérer que l'objet dont on veut mesurer la température se comporte comme un corps noir. À partir de cela, la mesure du flux d'énergie émis par le corps, total ou dans une gamme spectrale définie, permet de remonter à  $T$ . En effet, le flux émis ne dépend que de  $T$ . En revanche, on ne peut pas mesurer l'intégralité du flux. Donc le facteur de conversion entre le flux mesuré et  $T$  dépend de la géométrie du système de mesure (*i.e.* l'angle de solide  $\Omega$  en regard du système à mesurer).

**Pyromètre à rayonnement intégral :** Pour déterminer la température d'un four industriel, on perce une petite ouverture dans la porte du four (l'ensemble constituant quasiment un corps noir), et la "totalité" du rayonnement est envoyée sur un capteur (thermopile, thermocouple, thermistance,...) à l'aide d'un système optique adapté à la longueur d'onde (typiquement dans l'IR). Un étalonnage préalable, avec une source connue, permet ensuite de déterminer de manière absolue la température (on ne recueille qu'une fraction géométrique, fixe, du rayonnement, mais on mesure l'intégralité au sens spectral).

**Pyromètre à disparition du filament :** Dans ce cas, on superpose l'image de la source dont on cherche à mesurer la température avec celle d'un filament incandescent d'une

lampe, préalablement étalonnée. Le système optique est conçu pour que les deux images aient la même luminosité si les émittances des deux sources sont égales : un filtre rouge placé sur le trajet du faisceau permet une observation directe à l'oeil. On règle alors l'intensité du courant de la lampe jusqu'à ce qu'on ne distingue plus le filament du fond. Alors le filament et la source ont la même émittance dans le rouge. Un étalonnage permet d'en déduire directement la température de la source.

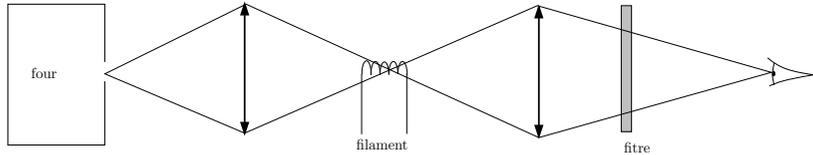


Figure 20: Pyromètre à disparition du filament.

Un pyromètre industriel peut atteindre des précisions de quelques degrés. Les pyromètres à disparition du filament sont utilisables à partir du début de l'incandescence ( $\sim 700^\circ\text{C}$ ) jusqu'à environ  $3000^\circ\text{C}$ .

L'angle solide d'émission du corps et du filament doivent être identiques, et sont contrôlés à l'aide de diaphragmes.

**2.4.c) Pertes par rayonnement d'un être humain**

On assimile un corps à un cylindre de 2 m de haut et 20 cm de rayon. Sa surface est donc de  $S = 2.8 \text{ m}^2$ . Soit  $T_{\text{ext}}$  la température extérieur et  $T$  la température du corps. La puissance émise par le corps est  $\mathcal{P}_e = S\sigma T^4$ . La puissance émise par le milieu extérieur et reçue est  $\mathcal{P}_r = S\sigma T_{\text{ext}}^4$ . Donc la puissance perdue par le corps, au total, est

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_e - \mathcal{P}_r = S\sigma(T^4 - T_{\text{ext}}^4).$$

Application numérique :  $\mathcal{P} \approx 500 \text{ W}$ . (Modèle évidemment grossier mais qui permet d'avoir un ordre de grandeur).

Remarque concernant l'ordre de grandeur : 500 W peut paraître un valeur importante, mais elle est cependant très réaliste. En effet, en aviation civile, pour la construction des climatisations d'avions civiles, on estime qu'un corps humain dégage une chaleur d'environ 100 W dans la cabine.

**2.4.d) Rayonnement solaire**

Le soleil rayonne une puissance totale  $\mathcal{P}_0 = 4\pi\sigma R_S^2 T_S^4$  dans toutes les directions. La Terre est vue sous un angle solide tellement faible que l'on peut l'assimiler à un disque de surface  $\pi R_T^2$ . La Terre reçoit donc la fraction  $\frac{\pi R_T^2}{4\pi D^2}$  du rayonnement émis par le soleil, avec  $D$  la distance Terre-Soleil.

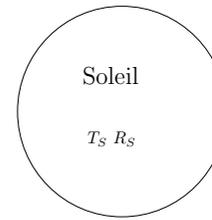


Figure 21: Système Terre-Soleil.

Donc la puissance reçue par la Terre vaut  $\mathcal{P} = \sigma T_S^4 \pi R_T^2 \left(\frac{R_S}{D}\right)^2$  et de puissance surfacique

$$p_s = \sigma T_S^4 \left(\frac{R_S}{D}\right)^2.$$

Application numérique : pour  $T_S = 5700 \text{ K}$ ,  $p_s = 1.3 \text{ kW/m}^2$  (ordre de grandeur à connaître). Soit  $dS$  un élément de surface élémentaire du Soleil et  $O$  un observateur.

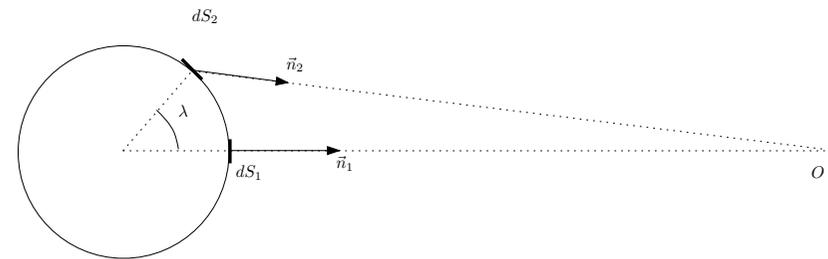


Figure 22: Géométrie du système Terre-Soleil.

Soit  $\lambda$  la latitude de cette surface ; celle-ci émet dans un angle solide  $\delta\Omega$  une puissance  $dI = 4\sigma T^4 dS \cos \lambda \frac{\delta\Omega}{4\pi}$ . Or, la surface apparente vue de la Terre est, compte tenu du fait que  $D \gg R_S$  et  $D \gg R_T$ , on a

$$dS_{\text{app}} = dS \cos \lambda.$$

Donc,  $\forall \lambda$  latitude de la surface  $dS$ , on a  $dI = 4\sigma T^4 dS_{\text{app}} \frac{\delta\Omega}{4\pi}$ . Donc  $dI$  étant proportionnel à la surface apparente, le soleil apparaît uniformément lumineux.

Si on assimile la Terre à un corps noir :



Figure 23: Surface apparente vue de la Terre.

**Bilan radiatif :** Puissance totale reçue :  $\mathcal{P}_r = \pi R_T^2 \sigma T_S^4 \left(\frac{R_S}{D}\right)^2$ .

Puissance émise par la Terre :  $\mathcal{P}_e = 4\pi R_T^2 \sigma T_T^4$  où  $T_T$  est la température de la Terre. À l'équilibre on a  $\mathcal{P}_e = \mathcal{P}_r$ , donc  $4\pi R_T^2 \sigma T_T^4 = \pi R_T^2 \sigma T_S^4 \left(\frac{R_S}{D}\right)^2$ , soit

$$T_T = T_S \sqrt{\frac{R_S}{2D}}$$

Application numérique :  $T_T = 275$  K. À cette température, le rayonnement terrestre est maximal dans le domaine  $\lambda \sim 10$  à  $20 \mu\text{m}$ . Attention, la Terre n'est en aucun cas bleue à cause du rayonnement de corps noir. Cette couleur est due à la diffusion du rayonnement par le dioxygène de l'atmosphère (Cf. TP Polarisation I et la leçon sur le rayonnement dipolaire).

Pour aboutir à une température un peu plus raisonnable, il faut tenir compte de l'effet de serre dû à l'atmosphère (Cf. Leçon sur le corps noir).

**2.4.e) Cryostat à hélium**

On considère le système formé par l'hélium à la température  $T_i$ . L'hélium rayonne une puissance  $P_e = 4\pi r^2 \sigma T_i^4$ . Il reçoit aussi une puissance du milieu extérieur  $\mathcal{P}_r = 4\pi r^2 \sigma T_e^4$ . Au final, la puissance reçue est

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_r - P_e = 4\pi r^2 \sigma (T_e^4 - T_i^4).$$

Application numérique :  $\mathcal{P} = 17 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1}$ . Or la chaleur latente de l'hélium est  $L = 82 \text{ J/mol}$ . On évapore donc  $\frac{\mathcal{P}}{L} = 207 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \approx 830 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ . On a donc

$$\frac{dm}{dt} = 830 \text{ g/h}$$

Si on place une enceinte à la température  $T_{N_2} = 77 \text{ K}$ , le bilan est le même avec la substitution  $T_e \rightarrow T_{N_2}$ . Donc la puissance reçue est  $\mathcal{P} = 4\pi r^2 \sigma (T_{N_2}^4 - T_i^4) = 81 \text{ J} \cdot \text{h}^{-1}$

donc  $\frac{\mathcal{P}}{L} \approx 1 \text{ mol/h}$ , soit

$$\frac{dm}{dt} = 4 \text{ g/h}$$

En intercalant l'enceinte à azote liquide, on réduit considérablement les pertes en hélium. En pratique, c'est réellement le montage réalisé dans les cryostats, car l'hélium est beaucoup plus cher que l'azote, donc on préfère perdre de l'azote. On parle alors de **bouclier thermique** à 77 K.

**3. Électrons dans les métaux et les semi-conducteurs**

**3.1. Gaz d'électrons libres**

Équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = \hat{H}\psi,$$

avec  $\hat{H}$  hamiltonien du système. Si on cherche les états stationnaires  $\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r})e^{-\frac{et}{\hbar}}$ , avec  $\hat{H}\varphi = \varepsilon\varphi$ . Ici  $\hat{H} = V(\hat{r}) + \frac{\hat{p}^2}{2m}$ , avec  $V$  potentiel parallélépipédique. En représentation position

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta,$$

donc

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\varphi = \varepsilon\varphi.$$

En posant  $k = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}$ , on a

$$\Delta\varphi = -k^2\varphi$$

La solution générale est de la forme

$$\varphi(\vec{r}) = \left(\varphi_x^0 e^{ik_x x} + \varphi_x'^0 e^{-ik_x x}\right) \cdot \left(\varphi_y^0 e^{ik_y y} + \varphi_y'^0 e^{-ik_y y}\right) \cdot \left(\varphi_z^0 e^{ik_z z} + \varphi_z'^0 e^{-ik_z z}\right),$$

avec  $\vec{k}^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ . Les conditions aux limites imposent

$$\varphi(0; y; z) = \varphi(x; 0; z) = \varphi(x; y; 0) = 0 \tag{1}$$

$$\varphi(L_x; y; z) = \varphi(x; L_y; z) = \varphi(x; y; L_z) = 0 \tag{2}$$

(1) impose  $\varphi_x^0 = -\varphi_x'^0$ ,  $\varphi_y^0 = -\varphi_y'^0$ ,  $\varphi_z^0 = -\varphi_z'^0$ , soit

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0 \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z).$$

(2) impose des conditions sur  $k_x, k_y, k_z$

$$\begin{cases} \sin(k_x L_x) = 0 \\ \sin(k_y L_y) = 0 \\ \sin(k_z L_z) = 0, \end{cases}$$

soit

$$\begin{cases} k_x = n_x \frac{\pi}{L_x} \\ k_y = n_y \frac{\pi}{L_y} \\ k_z = n_z \frac{\pi}{L_z} \end{cases}, \text{ avec } (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{N}^3 \text{ (maillage en } \frac{\pi}{L_i} \text{)}.$$

D'où la fonction d'onde

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0 \sin\left(\pi \frac{n_x}{L_x} x\right) \sin\left(\pi \frac{n_y}{L_y} y\right) \sin\left(\pi \frac{n_z}{L_z} z\right),$$

d'énergie

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \left(\frac{n_x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z}\right)^2 \right).$$

**Densité d'état :** Soit  $d^3k$  un élément de volume de l'espace des  $\vec{k}$ . Le maillage de l'espace des  $\vec{k}$  a un volume  $\frac{\pi}{L_x} \frac{\pi}{L_y} \frac{\pi}{L_z} = \frac{\pi^3}{V}$  où  $V$  est le volume total.

Pour calculer la densité d'état, il faut se souvenir qu'une fonction d'onde est définie à une phase près. En particulier, si on effectue la transformation  $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$ , ou  $k_i \rightarrow -k_i$ , on obtient une fonction d'onde décrivant le même état quantique. Donc, pour calculer la densité d'état, on ne considère que la partie de l'espace des  $\vec{k}$  telle que  $k_{x,y,z} \geq 0$ .

$\varepsilon$  n'est fonction que de la norme de  $k$ . Soit un état de vecteur d'onde de norme comprise entre  $k$  et  $k + dk$ . Le nombre d'état vérifiant cette condition est contenue dans la coquille entre  $k$  et  $k + dk$  tel que  $k_{x,y,z} \geq 0$ , et donc avec  $\frac{1}{8} \frac{4\pi k^2 dk}{\frac{\pi^3}{V}}$  états. Or,  $k^2 = \frac{1}{\hbar^2} 2m\varepsilon$ .

D'où

$$dk = \frac{1}{2\sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}} \frac{2m}{\hbar^2} d\varepsilon = \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2}} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}}$$

soit

$$\frac{1}{8} \frac{4\pi V}{\pi^3} \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2}} d\varepsilon \text{ états.}$$

D'où une densité d'état

$$g(\varepsilon) = \frac{V(2m)^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon}.$$

En suite, à chaque vecteur d'onde  $\vec{k}$ , il faut tenir compte de la **dégénérescence de spin**. Pour des électrons, de spin  $\frac{1}{2}$ , on a 2 états par  $\vec{k}$ . Donc un facteur 2 supplémentaire dans la densité d'état. D'où le résultat final

$$g(\varepsilon) = \frac{V(2m)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon}.$$

### 3.2. Modèle de métal alcalin

#### 3.2.a) Limites du modèle

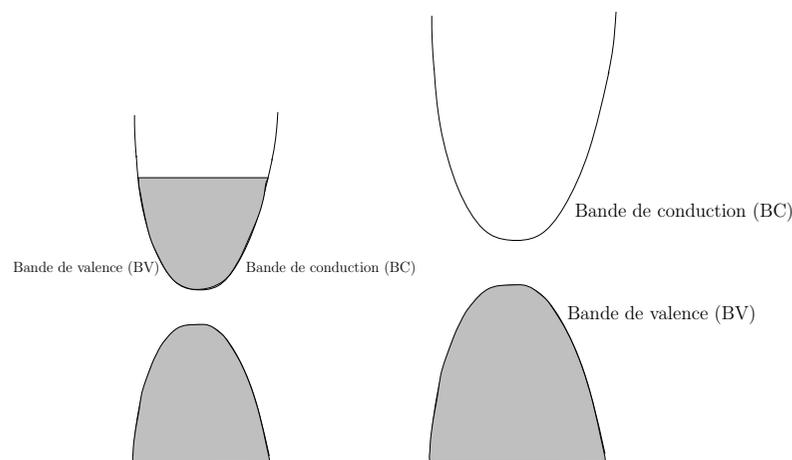


Figure 24: (a) Structure de bandes d'un conducteur. (b) Structure de bandes d'un isolant (gap important) et un semi-conducteur intrinsèque (gap faible).

La bande de valence est la bande de plus haute énergie contenant des électrons à température nulle. La bande de conduction est la bande de plus basse énergie ayant des états non occupés à température nulle.

Dans un conducteur, il s'agit de la même bande. Pour un semi-conducteur ou pour un isolant, les deux bandes sont différentes.

Dans un conducteur, les électrons forment un gaz de Fermions fortement dégénérés (température de Fermi élevée, de l'ordre de quelques dizaines de milliers de Kelvins). Par principe d'exclusion de Pauli, les interactions entre particules sont fortement réduites (après une collision, une particule ne peut pas occuper un état déjà occupé), et c'est donc le bord de la sphère de Fermi qui participe à la conduction.

Les interactions entre particules sont donc faibles, contrairement à l'intuition, du fait de la statistique de Fermi-Dirac.

**Interactions avec le réseau :** le réseau est inclus dans la théorie des bandes. En effet, la construction des bandes d'un système s'opère en résolvant l'équation de Schrödinger dans le réseau périodique. Ensuite, ce sont les électrons périphériques de la sphère de Fermi. On peut donc considérer uniquement la bande de conduction (semi-remplie pour un alcalin) pour étudier les mécanismes de la conduction. Localement, on peut développer la relation de dispersion  $\varepsilon(\vec{k})$  en

$$\varepsilon(\vec{k}) \approx \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$

où  $m^*$  est une **masse effective** a priori différente de la masse réelle. Il s'agit de la relation de dispersion d'un gaz de particules libres, l'ensemble des interactions avec le réseau étant "caché" dans la masse effective  $m^*$ . D'où la justification du modèle, à condition de choisir la bonne masse.

**Limites du modèle :**

- La masse effective est en réalité définie sous la forme d'un tenseur

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon(\vec{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta},$$

a priori  $m_{\alpha\beta}^*$  n'est pas un scalaire. Le modèle est valable si elle se réduit à un scalaire. Dans les cristaux anisotropes, on peut se retrouver dans un système où il faut garder la forme tensorielle.

- Le modèle est valable si on reste dans une seule bande. Dans le cas contraire, il n'est plus valable. Exemple : dans les semi-conducteurs, la bande de conduction est peuplée par agitation thermique, par la bande de valence pour les semi-conducteurs intrinsèques, et par les niveaux donneurs ou accepteurs pour les semi-conducteurs extrinsèques.

Pour plus de détails : Kittel, Ashcroft et Mermin, DGLR.

**3.2.b) Fonction de répartition**

On note  $\rho(\varepsilon) = \bar{N}(\varepsilon)g(\varepsilon)$  nombre moyen d'électrons entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$ . On trouve

$$\rho(\varepsilon) = \frac{V(2m)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{1 + e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}.$$

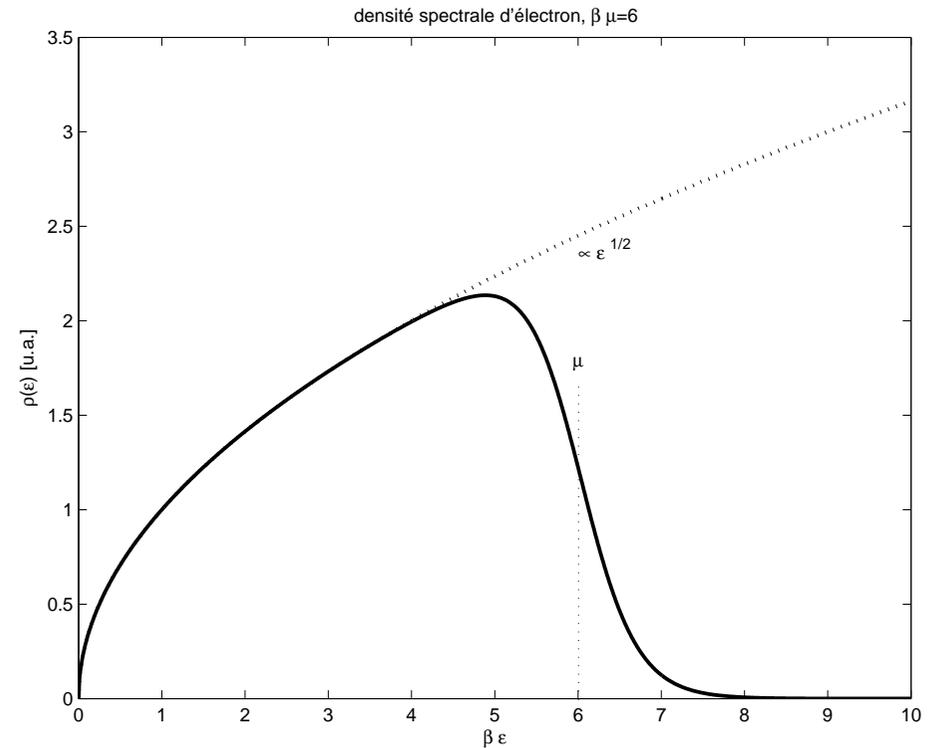


Figure 25: Densité spectrale d'électrons.

Le niveau de Fermi est le potentiel chimique à température nulle, soit l'énergie la plus élevée des électrons à  $T = 0$ . Donc à  $T = 0$ ,

$$\rho(\varepsilon) = \frac{V(2m)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{\varepsilon} H(\varepsilon_F - \varepsilon),$$

où  $H$  est la fonction de Heaviside. Alors

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} \frac{V(2m)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{V(2m)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2\hbar^3} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}},$$

d'où

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \text{ avec } n = \frac{N}{V}.$$

Densité d'énergie totale  $E_0$

$$E_0 = \frac{1}{V} \int_0^{\varepsilon_F} \rho(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{5\pi^2 \hbar^3} \varepsilon_F^{\frac{5}{2}}$$

d'où

$$E_0 = \frac{3}{5} n \varepsilon_F.$$

Applications numériques : Sodium : système cubique centré, donc 2 atomes par mailles. Alors  $n = \frac{2}{a^3}$  d'où  $n = 2.6 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ,  $\varepsilon_F = 3.16 \text{ eV}$ ,  $T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B} = 3700 \text{ K}$ .

À température ambiante, on peut aisément considérer que la gaz d'électrons se comporte comme s'il était à température nulle.

Longueur d'onde associée au niveau de Fermi :  $\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F}$  avec  $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$  d'où

$$\lambda_F = \frac{2\pi}{(3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} d = 7 \text{ \AA}.$$

$\lambda_F$  est de l'ordre de la taille du réseau, et donc les effets quantiques ne peuvent être négligés.

### 3.3. Modèle de semi-conducteur

#### 3.3.a) Semi-conducteur pur

Pour un semi-conducteur pur (*i.e.* intrinsèque), la bande de conduction est vide. Entre la bande de conduction et la bande de valence, on a une bande d'énergie interdite : un gap, d'énergie  $E_{\text{gap}}$ .

Dans ces semi-conducteurs, par rapport aux isolants, le gap est suffisamment faible pour que la bande de conduction soit peuplée par agitation thermique des électrons dans la bande de valence.

Ordre de grandeur des énergies de gap :

Si : 1.12 eV Ge : 0.7 eV GaAs : 1.5 eV GaP : 2.3 eV.

À 300 K, la probabilité de passage est en  $e^{-\frac{\varepsilon_{\text{gap}}}{k_B T}} \sim 10^{-17}$ . Cette valeur est faible, d'où une résistivité importante, mais l'importance du nombre d'électrons permet d'avoir une conductivité non négligeable.

#### a. Résistivité : Cf. TP Semi-conducteurs.

La résistivité diminue avec la température pour un semi-conducteur, car c'est l'agitation thermique qui crée les porteurs de charge. C'est le contraire pour un métal. En effet, dans un métal, le nombre de porteurs est fixe, et l'agitation thermique tend à "gérer" les électrons dans leur mouvement de dérive sous l'action de  $\vec{E}$  en augmentant le taux de collision.

b. Caractérisation expérimentale d'un semi-conducteur Cf. TP circuits électriques → montage à 4 points.

Mesure du gap : Cf. TP Semi-conducteurs.

Si on éclaire un semi-conducteur par une lumière monochromatique, l'absorption augmente fortement à partir de  $h\nu \geq \varepsilon_{\text{gap}}$  (transitions interbandes).

#### 3.3.b) Semi-conducteurs dopés

##### a. Dopage

Le dopage consiste à remplacer certains atomes du cristal d'un semi-conducteur par des atomes de valence différente. Si et Ge ont une valence de 4.

L'arsenic a une valence de 5. Un dopage à l'arsenic donnera un semi-conducteur de type  $n$ , où la conduction est assurée par l'électron excédentaire de l'arsenic. Autres donneurs : le phosphore, l'antimoine.

Le bore a une valence de 3. Un dopage au bore donnera un semi-conducteur de type  $p$ , où la conduction est assurée par le trou excédentaire du bore. Autres accepteurs : Indium, Gallium.

##### b. Nombre moyen d'électrons dans un niveau donneur.

Un niveau donneur peut avoir 0 électrons, 1 électron de spin  $\uparrow$ , ou 1 électron de spin  $\downarrow$ . Les deux configurations à 1 électron sont équiprobables, de probabilité  $p(1)$ . Normalisation :  $p(0) + 2 \cdot p(1) = 1$ . Donc

$$p_0(1 + 2e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}) = 1 \text{ Cf. } \boxed{4.1}.$$

Ici  $\varepsilon = -E_D$  donc

$$p_0(1 + 2e^{\beta(E_D + \mu)}) = 1,$$

d'où l'on tire

$$p_0 = \frac{1}{1 + 2e^{-\beta(E_D + \mu)}}.$$

On en déduit

$$p(N) = \frac{e^{N\beta(E_D + \mu)}}{1 + 2e^{\beta(E_D + \mu)}},$$

or  $\bar{N} = 0 \cdot p(0) + 1 \cdot p_{\uparrow}(1) + 1 \cdot p_{\downarrow}(1) = 2p(1)$ . D'où le résultat

$$\bar{N} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp(-\beta(E_D + \mu))}.$$

##### c. Densité volumique des électrons de conduction.

Le niveau de Fermi se situe au niveau donneur ( $e^-$  de plus haute énergie à  $T = 0 \text{ K}$ ).

Typiquement, pour  $\varepsilon = 0$  sous la bande de conduction, on a  $\mu \approx \text{qq } -0.1 \text{ eV}$ . Pour 300 K,  $k_B T = 0.025 \text{ eV}$  donc  $e^{\beta\mu} \ll 1$ .

Cf. 4.1.4. : Les électrons de la bande de conduction peuvent être décrits par la statistique de Boltzmann, soit  $\bar{N}(\varepsilon) = e^{\beta(\mu-\varepsilon)}$ . D'où

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{V} \int_{\text{BC}} g(\varepsilon) e^{\beta(\mu-\varepsilon)} d\varepsilon \\ &= \frac{(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} e^{\beta\mu} \int_0^{+\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon. \end{aligned}$$

Or

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon &= \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^{+\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx, \\ &= \frac{1}{\beta^{\frac{3}{2}}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \end{aligned}$$

d'où

$$n = 2 \left( \frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta\mu} \text{ soit } n = n_c e^{\beta\mu} \text{ avec } n_c = 2 \left( \frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

#### d. Étude de la conductivité $\sigma$

Les électrons de conduction proviennent uniquement des niveaux donneurs. Soit  $n_D$  la densité de donneurs, occupés par  $\bar{N}$  électrons chacun en moyenne. La densité volumique d'électrons de conduction est donc

$$n = n_D(1 - \bar{N}).$$

À partir des résultats précédents, on remplace  $n$  et  $\bar{N}$  par leur valeur :

$$\begin{aligned} n_c e^{\beta\mu} &= n_D \left( 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{-\beta\mu} e^{-\beta E_D}} \right), \\ &= n_D \frac{1}{2e^{\beta\mu} e^{\beta E_D} + 1}. \end{aligned}$$

d'où

$$2e^{\beta E_D} (e^{\beta\mu})^2 + e^{\beta\mu} - \frac{n_D}{n_c} = 0.$$

En prenant  $x = e^{\beta\mu}$

$$x^2 + \frac{1}{2e^{\beta E_D}} x - \frac{n_D}{2n_c e^{\beta E_D}} = 0.$$

Équation du second degré que l'on résout, en tenant compte uniquement de la solution  $x > 0$

$$\frac{1}{4e^{\beta E_D}} \left( -1 + \sqrt{1 + 8 \frac{n_D}{n_c} e^{\beta E_D}} \right).$$

**Limite des basses températures :** On a alors  $n_D \gg n_c$  et  $e^{\beta E_D} \gg 1$ . Donc

$$x \approx \frac{1}{4e^{\beta E_D}} \sqrt{\frac{8n_D}{n_c}} e^{\frac{\beta E_D}{2}},$$

soit

$$e^{\beta\mu} = e^{-\frac{\beta E_D}{2}} \sqrt{\frac{n_D}{2n_c}},$$

d'où

$$\beta\mu = -\beta \frac{E_D}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{n_D}{2n_c}.$$

On en déduit

$$\varepsilon_F \approx -\frac{E_D}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{n_D}{2n_c}.$$

De plus,  $n = n_c e^{\beta\mu}$  soit

$$n = e^{-\beta \frac{E_D}{2}} \sqrt{\frac{n_D n_c}{2}}.$$

Or,  $n_c = 2 \left( \frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ . En introduisant la température caractéristique

$$T_c = \frac{\pi \hbar^2}{k_B m^*} \left( \frac{n_D^2}{2} \right)^{\frac{1}{3}},$$

pour exhiber la dépendance en  $T$ , on peut réécrire les formules précédentes

$$\varepsilon_F = -\frac{E_D}{2} + \frac{3}{4} \ln \frac{T_c}{T} \text{ et } n = \frac{n_D}{2} e^{-\beta \frac{E_D}{2}} \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{4}}.$$

La conductivité  $\sigma$  est proportionnelle à  $n$  donc

$$\ln \sigma(T) = A + \ln n,$$

$$\ln \sigma(T) = B - \frac{E_D}{2k_B T} + \frac{3}{4} \ln \frac{T}{T_c}.$$

**Limite des hautes températures :**  $n_D \ll n_c$  et  $e^{\beta E_D} \ll 1$ . Donc

$$x \approx \frac{n_D}{n_c} \longrightarrow e^{\beta \mu} \approx \frac{n_D}{n_c}.$$

D'où

$$\varepsilon_F = k_B T \ln \left( \frac{n_D}{n_c} \right),$$

et  $n = n_D$ , et en réexprimant  $n_c$  avec sa dépendance en  $T$ , on obtient

$$\varepsilon_F = k_B T \left( \ln 2 + \frac{3}{2} \ln \frac{T_D}{T} \right),$$

$$n = n_D.$$

De plus,  $\sigma(T) \propto n$ . La conductivité tend donc vers une constante, mais à  $T$  élevé, la conductivité diminue, comme dans le cas d'un métal, par effet d'agitation thermique.

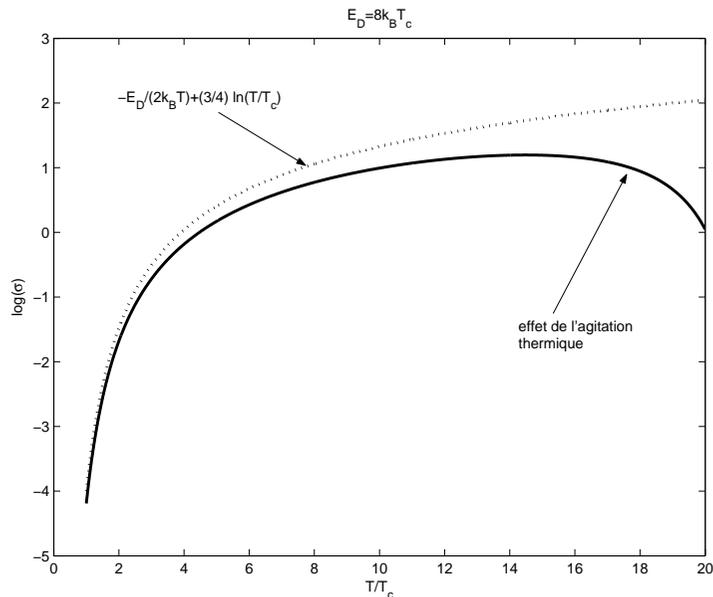


Figure 26: Conductivité du semiconducteur considéré.

Application numérique :

$n_D = 10^{20} \text{ m}^{-3}$  :  $T_c = 0.2 \text{ K} \ll 300 \text{ K}$  donc  $n \approx n_D$  (hautes températures) et  $\mu = -0.26 \text{ eV}$ .

$n_D = 10^{24} \text{ m}^{-3}$  :  $T_c = 110 \text{ K}$ . On utilise la formule exacte pour  $e^{\beta \mu}$ , et on trouve  $n = 5 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $\mu \approx -0.04$ .

- FIN -

This work is licensed under a Creative Commons "Attribution-NonCommercial-NoDerivatives" license.



<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.fr>