

Université Paris-Sud  
**Magistère de Physico-Chimie Moléculaire**  
2013 - 2014

Travaux dirigés de Chim412  
Thermodynamique statistique et applications

---

Fabien Cailliez, LCP UMR 8000  
fabien.cailliez@u-psud.fr

Michèle Desouter-Lecomte, LCP UMR 8000  
michele.desouter-lecomte@u-psud.fr



## TDO : RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE

---

### A - Le système thermodynamique

1. Un système thermodynamique est un ensemble de corps délimité par une surface fermée.  
 Vrai       Faux
2. Pour définir l'état thermodynamique d'un système décrit par la mécanique classique, il faut donner l'ensemble des coordonnées et vitesses des particules composant le système.  
 Vrai       Faux
3. Que vaut la constante de Boltzmann  $k_B$  ? Que vaut la constante des gaz parfaits  $R$  ?
4. Un système ouvert peut échanger avec le milieu extérieur :  
 de la matière       de l'énergie thermique       du travail
5. L'énergie interne  $U$  d'un système est une fonction d'état.  
 Vrai       Faux
6. Deux systèmes identiques, définis par les paramètres  $V, T, P$  sont séparés par une paroi. On retire la paroi. Quelles sont les valeurs des grandeurs d'état à l'équilibre ?
7. L'énergie interne est l'énergie potentielle provenant des interactions entre les particules du système.  
 Vrai       Faux
8. Toutes les variables d'état d'un système thermodynamique à l'équilibre sont indépendantes.  
 Vrai       Faux
9. Quels sont les variables internes d'un système constitué d'un corps pur en équilibre avec un thermostat et dont les parois du système sont indéformables et imperméables aux particules ?
10. On considère un système en forme de cylindre. La paroi du cylindre est imperméable aux particules, aux échanges de chaleur, et indéformables. À l'intérieur de ce cylindre, un piston mobile sépare le cylindre en deux compartiments. Quels sont les variables internes et les paramètres externes du système ?
11. Qu'est-ce-qu'un gaz parfait ?
12. Que vaut classiquement l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique ? Et d'un gaz parfait diatomique ?
13. Quelle est la définition de la capacité calorifique à volume constant ?  
  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}$         $C_V = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{V,N}$         $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N}$

### B - Les postulats et principes de la thermodynamique

1. L'énergie d'un système isolé tend vers 0 à l'équilibre.  
 Vrai       Faux
2. L'entropie d'un système en transformation ne peut qu'augmenter.  
 Vrai       Faux
3. Une transformation quasi-statique est une transformation réversible.  
 Vrai       Faux
4. L'entropie de tout corps pur cristallisé à 0K est nulle.  
 Vrai       Faux
5. Parmi ces propositions, laquelle est vraie pour un système fermé sans réaction chimique ?  
  $dU = TdS - PdV$         $dU = -SdT - PdV$         $dU = TdV - PdS$

### C - Les fonctions d'état

1. Quel lien mathématique y-a-t'il entre  $T$  et  $U$ ?
2. Comment sont définies l'énergie libre et l'enthalpie libre d'un système?
3. Que vaut la différentielle de l'enthalpie libre?
4. Quel est le potentiel chimique d'un gaz parfait?

$$\square \mu(T, P) = \mu^0(T) + k_B T \ln \frac{P}{P^0} \quad \square \mu(T, P) \approx \mu^0(T)$$

### D - Équilibre et évolution d'un système thermodynamique

1. À l'équilibre thermodynamique, l'entropie est maximale.  
 Vrai       Faux
2. Quelles sont les conditions d'équilibre mécanique, thermique, et chimique entre deux systèmes?
3. Un potentiel thermodynamique est une fonction d'état qui augmente lors d'une évolution spontanée entre deux états d'équilibre.  
 Vrai       Faux
4. Il existe un potentiel thermodynamique adapté à chaque système, dont la nature dépend des contraintes imposées au système.  
 Vrai       Faux

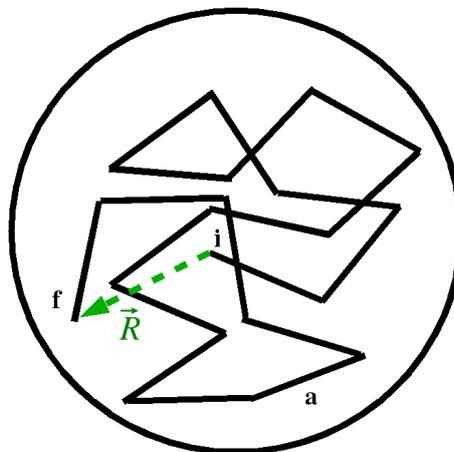
## TD1 : STATISTIQUE D'UNE CHAÎNE DE POLYMÈRE

### Introduction

Un polymère est fait de la répétition d'une séquence d'un ou plusieurs monomères de façon plus ou moins désordonnée. Lors d'une polymérisation, il est quasiment impossible de contrôler exactement la longueur totale du polymère, ainsi que la façon dont se succèdent les différents monomères (différents schémas de branchement, séquence des monomères,...). On obtient ainsi en fin de synthèse un matériau composé d'un ensemble de polymères dont les caractéristiques sont différentes, et l'étude de ce matériau nécessite l'utilisation de la mécanique statistique pour définir les caractéristiques physiques moyennes mesurées (longueur de chaîne, masse molaire) Dans ce TD, on s'intéresse à un modèle très simple de polymère dont on déterminera la valeur du vecteur bout-à-bout.

### Énoncé

Une chaîne de polymère à enchaînement libre, aussi appelée pelote statistique, est formée de  $N$  segments identiques de longueur  $a$ , qui peuvent prendre toutes les orientations possibles les uns par rapport aux autres, comme montré sur la figure ci-dessous. On cherche à calculer la valeur moyenne du vecteur bout-à-bout du polymère, notée  $\langle \vec{R} \rangle$ , ainsi que la valeur moyenne de sa norme au carré, notée  $\langle R^2 \rangle$ . Les moyennes tiennent compte de toutes les conformations possibles de la chaîne dans l'espace.



1. Calculer la probabilité  $P$  de faire  $N^+$  pas à droite et  $N^-$  pas à gauche au cours d'une marche aléatoire à une dimension comportant  $N$  pas au total. Comment s'appelle la loi statistique correspondant à cette expression ?
2. Montrer que  $\ln P$  peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\ln P \approx \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - \left(N^+ + \frac{1}{2}\right) \ln N^+ - \left(N^- + \frac{1}{2}\right) \ln N^- - N \ln 2 - \frac{1}{2} \ln(2\pi)$$

3. Exprimer  $N^+$  et  $N^-$  en fonction de  $N$  et de  $m$ , où  $m$  est défini par :

$$m = \frac{N^+ - N^-}{2}$$

4. Montrer que, quand  $\frac{m}{N}$  tend vers 0, on peut écrire :

$$\ln N^+ \approx \ln N - \ln 2 + \frac{2m}{N} - \frac{2m^2}{N^2}$$

$$\ln N^- \approx \ln N - \ln 2 - \frac{2m}{N} - \frac{2m^2}{N^2}$$

5. Montrer qu'on peut alors écrire  $P$  sous la forme :

$$P(N, m) \approx \left( \frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} e^{-\frac{2m^2}{N}}$$

Discuter de la validité des approximations réalisées.

On note  $R_x$  la projection du vecteur bout-à-bout  $\vec{R}$  sur l'axe des  $x$ .  $R_x$  est relié à  $m$  par :

$$m = \frac{\sqrt{3}}{2a} R_x$$

6. Montrer à l'aide d'un changement de variable que la probabilité que  $R_x$  soit compris entre  $R_x$  et  $(R_x + dx)$  est donnée par :

$$P(N, R_x) dR_x \approx \left( \frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{3R_x^2}{2Na^2}\right) dR_x$$

7. Représenter  $P(N, R_x)$  en fonction de  $R_x$ . Quelle est sa valeur maximale ? Quel est l'écart-type de cette distribution ?

8. Dédurre de la courbe précédente la valeur moyenne  $\langle R_x \rangle$  ainsi que la valeur la plus probable de  $R_x$ , notée  $\widetilde{R}_x$ .

9. En déduire la valeur moyenne  $\langle \vec{R} \rangle$ .

On peut démontrer que la probabilité pour que la norme  $R$  du vecteur bout-à-bout soit comprise entre  $R$  et  $(R + dR)$  est :

$$P(N, R) dR \approx \left( \frac{3}{2\pi Na^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Na^2}\right) 4\pi R^2 dR$$

10. Montrer que la valeur moyenne du carré de la norme  $R^2$  est égale à :

$$\langle R^2 \rangle = Na^2$$

11. Comparer cette valeur avec celle obtenue dans le cas où le polymère serait complètement étiré.

### Formules mathématiques utiles

- Formule de Stirling :  $\ln(N!) = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)$

-  $\int_0^\infty x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

- Développement limité :  $\ln(1+x) \underset{0}{\sim} x - \frac{x^2}{2}$

## TD2 : MICROÉTATS ET MACROÉTATS

---

### Introduction

Un macroétat est décrit par la donnée de quelques variables macroscopiques ( $N, V, T, E, \dots$ ). Un tel macroétat correspond à une multitude d'états microscopiques (microétats). Le comptage des microétats correspondant à un macroétat donné est à la base de la thermodynamique statistique, dans la mesure où le macroétat le plus probable est le plus souvent celui qui correspond au plus grand nombre de microétats (c'est vrai en toute rigueur dans l'ensemble microcanonique et très souvent vérifié dans les autres ensembles statistiques).

Dans cet exercice, on s'intéresse à un système dont l'énergie totale est égale à la somme des énergies des particules qui le composent. Les particules occupent des niveaux d'énergie quantifiée, et un état macroscopique du système correspond à la donnée du taux d'occupation de chacun des niveaux d'énergie. Le nombre de microétats du système correspondant à un macroétat donné dépend :

- du nombre maximum de particules pouvant occuper un niveau d'énergie donné.
- de la discernabilité ou non des particules.

Un niveau d'énergie peut être dégénéré. On distinguera les "sous-niveaux" par le terme "état quantique". Deux états quantiques seront considérés comme discernables.

### Niveaux d'énergie non dégénérés

On considère un système qui compte 3 niveaux d'énergie équidistants ( $\epsilon_0 = 0, \epsilon_1 = \epsilon, \epsilon_2 = 2\epsilon$ ) sur lesquels peuvent se répartir 2 particules. Aucun des trois niveaux d'énergie n'est dégénéré.

1. On se place dans le cas où il n'y a pas de limite au taux d'occupation de chacun des niveaux d'énergie.
  - Combien y-a-t-il d'états macroscopiques d'énergie totale  $E = 2\epsilon$  ?
  - Combien y-a-t-il de configurations microscopiques possibles pour chacun des états macroscopiques déterminés précédemment :
    - si les particules sont **discernables** ?
    - si les particules sont **indiscernables** ?
  - En déduire l'état macroscopique le plus probable pour les deux types de particule.
2. Reprendre le problème dans le cas où deux particules ne peuvent pas occuper le même niveau d'énergie.

### Présence d'une dégénérescence d'énergie

On considère maintenant un système qui compte toujours 3 niveaux d'énergie équidistants ( $\epsilon_0 = 0, \epsilon_1 = \epsilon, \epsilon_2 = 2\epsilon$ ) sur lesquels peuvent se répartir 2 particules. Les dégénérescences respectives des niveaux d'énergie sont maintenant 1, 2, 1.

3. On se place dans le cas où il n'y a pas de limite au taux d'occupation de chacun des niveaux d'énergie. Reprendre la question 1.
4. Reprendre le problème dans le cas où deux particules ne peuvent pas occuper le même "état quantique" d'énergie.
5. Quel cas de figure correspond :
  - à des fermions ?
  - à des bosons ?



## TD3 : ENSEMBLE MICROCANONIQUE

---

### Introduction

Un cristal n'est jamais parfait et présente toujours des défauts de structure. Plus la température augmente, plus le nombre de défauts est important. Dans ce TD, nous allons utiliser des modèles simples pour obtenir des lois de variation du nombre de défauts ponctuels en fonction de la température. Nous travaillerons pour cela dans l'ensemble microcanonique (bien qu'une étude dans d'autres ensembles est possible). Pour obtenir des solutions analytiques simples dans le cadre des défauts de Frenkel, nous ferons quelques approximations qui seront discutées.

### Énoncé

Dans un cristal parfait, les atomes sont placés de façon régulière sur les nœuds d'un réseau, et ne sont autorisés à effectuer que de petits déplacements autour de leur position d'équilibre qui correspond à l'énergie d'interaction entre les atomes la plus favorable. En réalité, un tel arrangement spatial n'est jamais strictement observé et le réseau contient de nombreux défauts.

1. Expliquer qualitativement et succinctement pourquoi des défauts existent forcément dans un cristal à température non nulle.

Un défaut de Frenkel correspond à un atome qui, plutôt que d'occuper son site cristallin, occupe une position interstitielle. On considère ici qu'un cristal contient  $N$  sites cristallins et  $D$  sites interstitiels. Dans l'état fondamental, tous les atomes du cristal occupent les  $N$  sites cristallins et tous les sites interstitiels sont vides. L'énergie du cristal est alors  $E_0$ . Quand un atome passe d'un site cristallin à un site interstitiel, son énergie augmente d'une quantité  $\varepsilon_F$  positive.

On considère un cristal isolé dont l'énergie est  $E > E_0$ . Le nombre de défauts de Frenkel à cette énergie est notée  $n_F$ .

2. Montrer que le nombre d'états microscopiques  $\Omega$  accessibles au système est égal à :

$$\Omega = \frac{N!D!}{(n_F!)^2 (N - n_F)! (D - n_F)!}$$

3. Quelle est l'énergie  $E$  d'un état du cristal avec  $n_F$  défauts de Frenkel ? En déduire une expression de  $n_F$  en fonction de  $E$ ,  $E_0$ , et  $\varepsilon_F$ .
4. Dans l'hypothèse où  $N$ ,  $D$  et  $n_F$  sont très grands devant 1, calculer l'entropie  $S$  du système.
5. Quel est le lien entre la température  $T$  et l'entropie  $S$  dans l'ensemble statistique utilisé ici ? En déduire l'expression de la température en utilisant la relation  $n_F(E)$  établie au point 3 et en notant que :

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial n_F} \times \frac{\partial n_F}{\partial E}$$

6. À l'aide d'une approximation que l'on précisera, montrer que le nombre de défauts est donné par :

$$n_F = \sqrt{ND} \exp\left(-\frac{\varepsilon_F}{2k_B T}\right)$$

7. En tenant compte des approximations réalisées, l'équation obtenue ci-dessus permet-elle de déterminer les limites à haute et basse température de  $n_F$  ?

### Formules mathématiques utiles et données

– Formule "simplifiée" de Stirling :  $\ln(N!) = N \ln N - N$



## TD4 : FONCTION DE PARTITION DE TRANSLATION

### Introduction

Dans ce TD, nous allons revenir sur le calcul de la fonction de partition de translation d'une particule contenue dans une boîte. Dans un second temps, nous retrouverons des résultats de thermodynamique classique sur le modèle du gaz parfait.

### A - Calcul de la densité d'états de translation

On considère une particule dans une boîte de volume  $V$ . L'énergie cinétique d'une telle particule est donnée par :

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \varepsilon_M$$

avec  $M = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ .

1. Calculer la différence entre le niveau fondamental et le premier niveau excité pour un atome d'hélium ( $M_{\text{He}} = 4 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dans un cube d'arête 10 cm. Commenter.
2. Commenter l'évolution de la densité des états de translation pour les états de translation les plus bas en énergie, à l'aide de la table jointe en fin d'énoncé.

L'énergie de la particule est quantifiée. La dégénérescence du niveau  $\varepsilon_M$  est le nombre de possibilités d'obtenir l'entier  $M$  comme la somme des carrés de trois entiers. Cette dégénérescence est une fonction discontinue de  $M$  pour  $M$  petit. Pour  $M$  grand, la dégénérescence devient très grande et peut s'exprimer comme une fonction continue de  $\varepsilon$ .

On se place dans l'espace à trois dimensions, dans lequel chaque état est représenté par un point  $(n_x, n_y, n_z)$  de coordonnées entières positives dans cet espace. On rappelle que l'équation :

$$x^2 + y^2 + z^2 = M = \frac{8mV^{2/3}}{h^2} \varepsilon$$

correspond à une sphère  $S_\varepsilon$  de rayon  $M^{1/2}$ .

On cherche la densité d'états de translation à l'énergie  $\varepsilon$ , définie par :

$$\Omega(\varepsilon) = \lim_{\delta\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon)}{\delta\varepsilon} = \frac{\partial\Phi}{\partial\varepsilon}$$

où  $\Phi(\varepsilon)$  est le nombre d'états de translation d'énergie inférieure à  $\varepsilon$ .

3. Que représente la différence  $\Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon)$  ?
4. En raisonnant sur le nombre de points de coordonnées  $(n_x, n_y, n_z)$  contenus dans la sphère  $S_\varepsilon$ , donner une estimation de  $\Phi(\varepsilon)$ .
5. Montrer que la densité d'états à l'énergie  $\varepsilon$  s'écrit :

$$\Omega(\varepsilon) = \frac{\pi}{4} \left( \frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} V \varepsilon^{1/2}$$

Expliquer en quoi l'erreur faite dans l'estimation de  $\Phi(\varepsilon)$  a peu d'impact sur  $\Omega(\varepsilon)$  à température ambiante.

6. Calculer la densité d'états d'une particule d'hélium à une température de 300 K dans un cube de 10 cm de côté. Commenter la valeur obtenue.

## B - Fonctions de partition de translation

On considère des particules monoatomiques indépendantes sans interaction entre elles.

1. Montrer que la fonction de partition de translation d'une particule de masse  $m$  s'écrit :

$$q(V, T) = \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

2. Pour un système de  $N$  particules *indépendantes et discernables*, donner l'expression de la fonction de partition  $Q^D$ .
3. Pour un système de  $N$  particules *indépendantes et indiscernables*, donner l'expression de la fonction de partition  $Q$  dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann. À quoi correspond cette approximation ?

## C - Paradoxe de Gibbs et fonctions thermodynamiques

Dans un premier temps, on considère que les particules sont *discernables*.

1. Calculer l'énergie interne  $U^D$  du gaz dans le cas où les particules sont discernables.
2. En déduire la capacité calorifique à volume constant  $C_V^D$ .
3. Donner l'expression de la pression en fonction de  $Q^D$  puis des variables canoniques. Commenter.
4. Démontrer que le caractère parfait du gaz est assuré par une fonction de partition pouvant s'écrire :

$$q(V, T) = f(T).V$$

5. Donner l'expression de l'entropie  $S^D$  en fonction de  $Q^D$  puis en fonction des variables canoniques.
6. Montrer que le potentiel chimique peut s'écrire :

$$\mu^D(V, T) = \mu^0(T) + k_B T \ln \frac{P}{P^0}$$

On considère un système isolé constitué de deux volumes identiques  $V_0$  séparés par une paroi. Chacun des sous-volumes contient  $N_0$  molécules de gaz parfait à la température  $T_0$ . Dans un premier temps, on suppose que les deux gaz sont de nature chimique différente (de masse moléculaire  $m_1$  et  $m_2$  différentes). On retire la paroi et les deux gaz vont se mélanger jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre.

7. Quelles sont les valeurs finales de la température et de la pression ?
8. Calculer l'entropie de mélange, qui correspond à la variation d'entropie pour le système constitué des deux gaz parfaits, en fonction de  $N_0$ .

On suppose maintenant que les gaz dans les deux compartiments sont de même nature. On retire la paroi et on atteint un nouvel état d'équilibre.

9. Quelles sont les valeurs finales de la température et de la pression ?
10. Calculer l'entropie de mélange, qui correspond à la variation d'entropie pour le système isolé constitué des deux gaz parfaits, en fonction de  $N_0$ . Commenter.

Le résultat obtenu lorsque les deux gaz sont identiques constitue le paradoxe de Gibbs et est dû au fait que nous avons considéré les particules comme discernables, ce qui n'est pas le cas quand on a affaire à des particules quantiques. On se place donc maintenant dans le cas où les particules sont *indiscernables*.

11. Refaire le calcul des grandeurs thermodynamiques  $U$ ,  $C_V$ ,  $P$ ,  $\mu$ , et  $S$ . Montrer qu'on retrouve l'équation d'état du gaz parfait.
12. Que vaut l'entropie de mélange dans le cas où les deux gaz sont distincts, puis dans le cas où les deux gaz sont identiques. Commenter.

### Formules mathématiques utiles

- Formule de Stirling :  $\ln(N!) = N \ln N - N$
- $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$

### Densité d'états de translation de basse énergie

Table 1.2.  
Evolution de la dégénérescence des cases quantiques de translation les plus basses énergétiquement

Indice $\kappa$	Niveau d'énergie $\epsilon_{\kappa}^{\infty}$ $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$	Dégénérescence $g_{\kappa}$	Nombres quantiques $n_x n_y n_z$	Densité $\Omega_1(\epsilon)$ ( $\Delta\epsilon \propto 10$ )
1	3	1	111	7
2	6	3	112	
3	9	3	122	
4	11	3	113	19
5	12	1	222	
6	14	6	123	
7	17	3	223	
8	18	3	114	
9	19	3	133	
10	21	6	124	34
11	22	3	233	
12	24	3	224	
13	26	6	134	
14	27	4	115 + 333	
15	29	6	234	
16	30	6	125	
17	33	6	144 + 225	27
18	34	3	334	
19	35	6	135	
20	36	3	244	
21	38	9	116 + 235	
22	41	9	126 + 344	46
23	42	6	145	
24	43	3	335	
25	44	3	226	
26	45	6	245	
27	46	6	136	
28	48	1	444	
29	49	6	236	
30	50	6	345	
31	51	6	117 + 155	
32	53	6	146	
33	54	12	127 + 336 + 255	
34	56	6	246	
35	57	6	227 + 445	
36	59	9	137 + 355	
37	61	6	346	60
38	62	12	156 + 237	
39	65	6	256	
40	66	12	118 + 147 + 455	
41	67	3	337	
42	68	3	446	
43	69	12	128 + 247	
44	70	6	356	



## TD5 : FONCTIONS DE PARTITION

---

### Introduction

Dans ce TD, nous analyserons les différentes contributions à la fonction de partition pour un gaz parfait monoatomique et diatomique. Parmi les degrés de liberté qui existent au sein de ces molécules, nous verrons lesquels sont "thermalisés" à température ambiante, et ceux qui ne le sont pas.

Nous étudierons également comment la thermodynamique statistique permet l'étude théorique de la chaleur spécifique des solides. Nous retrouverons le comportement qualitatif de l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température à l'aide du modèle simplifié d'Einstein.

### A - Gaz parfait d'atomes d'hydrogène

1. Combien de nombres quantiques sont nécessaires pour spécifier complètement un état de l'atome d'hydrogène, en négligeant les spins de l'électron et du proton ?
2. Justifier la formule suivante, donnant l'énergie d'un état quelconque d'un atome confiné dans un volume  $V$  :

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z, n) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) - \frac{R_H}{n^2}$$

où  $R_H$  est la constante de Rydberg, qui vaut 13,6 eV.

Quelle est la dégénérescence de cette énergie ?

3. Rappeler sous quelle(s) hypothèse(s) on peut écrire la fonction de partition canonique sous la forme :

$$Q(N, V, T) = \frac{q(V, T)^N}{N!}$$

où  $q(V, T)$  est la fonction de partition d'une particule.

4. Montrer que la fonction de partition  $q$  se factorise selon :

$$q = q_{tr} \times q_{el}$$

On définit la température de gel du degré de liberté électronique par :

$$T_{el} = \frac{3R_H}{4k_B}$$

5. Quel est l'ordre de grandeur de  $T_{el}$  ?
6. À 300 K, calculer le rapport entre les probabilités d'observer un atome d'hydrogène dans son premier état électronique excité et dans son état fondamental :

$$R = \frac{P(1^{er} \text{ état excité})}{P(\text{état fondamental})}$$

Que peut-on en déduire quant à l'excitation thermique du nuage électronique ?

7. Aux températures habituelles, à quoi se réduit  $q_{el}$  ? Quelle est sa contribution  $U_{el}$  à l'énergie interne ?

## B - Gaz parfait de monoxyde de carbone CO

L'hamiltonien effectif de la molécule de monoxyde de carbone peut se mettre sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{H}_{tr} + \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}$$

Les énergies possibles pour une molécules sont données par :

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z, n_v, j) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) + \left(n_v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega + \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)$$

$n_v$  est le nombre de quanta de vibration de l'état fondamental, pour lequel la pulsation classique de vibration est  $\nu = 64,68 \text{ ps}^{-1}$ ;  $j$  est le nombre quantique orbital et  $I$  est le moment d'inertie de la molécule qui vaut  $5,67 \cdot 10^{-45} \text{ kg.m}^2$ .

### Mise en place du problème

1. Quelle est la dégénérescence de ce niveau d'énergie ?
2. Montrer que la fonction de partition se factorise selon :

$$q = q_{tr} \times q_{vib} \times q_{rot}$$

3. Dans l'expression de l'énergie et de la fonction de partition, il semble qu'on ait négligé les degrés de liberté électroniques (conformément aux conclusions de la partie A). Pourtant, on a tenu compte de la présence des électrons de façon effective. À quel moment ?

### Fonction de partition de translation

4. Donner l'expression de la fonction de partition de translation d'une molécule de gaz diatomique CO ? (on adaptera directement la formule obtenue au TD4)

### Fonction de partition de vibration

5. Montrer que la fonction de partition vibrationnelle d'une molécule de CO s'écrit :

$$q_{vib}(T) = \frac{e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}}$$

où  $\theta_v = h\nu/k_B$  est la température caractéristique de vibration.

6. Calculer  $\theta_v$  dans le cas de la molécule CO.
7. En déduire la contribution vibrationnelle à l'énergie interne  $U_{vib}$ , ainsi qu'à la capacité calorifique à volume constant  $C_{v,vib}$ .
8. Donner, en fonction de  $T$ , les expressions de  $q_{vib}$ ,  $U_{vib}$ , et  $C_{v,vib}$  à la limite des hautes températures. Représenter alors les variations de  $C_{v,vib}$  en fonction de  $T$ .
9. Exprimer la probabilité  $P_n$  qu'une molécule se trouve dans l'état de vibration  $n$  en fonction de  $n$ ,  $\theta_v$  et  $T$ . Représenter son évolution en fonction de  $n$ .
10. Exprimer la probabilité qu'une molécule de CO ne se trouve pas dans son état fondamental de vibration. Calculer cette probabilité à 300 K et pour  $T = \theta_v$ . Conclure.

### Fonction de partition de rotation

11. Donner l'expression générale (sans la calculer) de la fonction de partition de rotation d'une molécule diatomique CO en fonction de la température caractéristique de rotation  $\theta_{rot}$  définie par :

$$\theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2k_B I}$$

12. Calculer  $\theta_{rot}$  pour la molécule de CO.
13. Montrer que pour des températures de l'ordre de 100 K et plus, la somme discrète de la fonction de partition de rotation peut être remplacée par une intégrale. Justifier alors l'expression suivante de la fonction de partition  $q_{rot}$  pour  $\theta_{rot} \ll T$  :

$$q_{rot}(T) = \frac{T}{\theta_{rot}}$$

14. Dans le cas où  $\theta_{rot} \ll T$ , calculer la contribution rotationnelle à l'énergie interne  $E_{rot}$ , ainsi qu'à la capacité calorifique à volume constant  $C_{v,rot}$ .
15. Donner l'expression de la probabilité pour qu'une molécule se trouve dans l'état rotationnel  $J$  en fonction de  $J$ ,  $\theta_{rot}$  et  $T$ . Pour quelle valeur de  $J$  est-elle maximale? Calculer cette valeur pour CO à 300 K.

### Bilan

16. Commenter le fait qu'à température ambiante, le gaz monoxyde de carbone peut être considéré avec une bonne approximation comme constitué de molécules rigides ayant un mouvement de rotation classique.

Si on considère que seul l'état fondamental électronique et nucléaire joue un rôle, la fonction de partition d'une molécule diatomique hétéronucléaire peut s'écrire :

$$q(V, T) = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \times \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \times \frac{e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} \times \omega_{el,1} e^{\frac{D_e}{k_B T}} \times \omega_{nucl,1}$$

$D_e$  est la valeur minimale du potentiel d'interaction électronique, avec une énergie de référence de 0 pour les atomes à l'infini.  $\omega_{el,1}$  et  $\omega_{nucl,1}$  sont les dégénérescences des états fondamentaux électronique et nucléaire de la molécule.

17. Montrer que l'énergie interne de  $N$  particules d'un gaz parfait de molécule diatomique vaut :

$$U(N, V, T) = N k_B T \left( \frac{5}{2} + \frac{\frac{\theta_v}{T}}{e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1} - \frac{D_0}{k_B T} \right)$$

où  $D_0$  désigne l'énergie de point zéro.

18. En déduire l'expression de la capacité calorifique à volume constant. Que vaut-elle environ à température ambiante? Quelle est sa limite à haute température?

## C - Capacité calorifique d'un solide

Jusqu'à maintenant, nous avons négligé toutes les interactions entre particules. Si cette approximation est raisonnable dans le cas des gaz (modèle du gaz parfait), elle devient complètement irréaliste pour les phases condensées, puisque celles-ci n'existent que par la présence des interactions intermoléculaires. Ceci interdit *a priori* de décomposer la fonction de partition du système en un produit de fonctions de partition moléculaire. Nous allons cependant voir deux modèles qui permettent de s'affranchir de cette limitation.

Expérimentalement, la capacité calorifique d'un solide suit la loi de Dulong et Petit :

- À haute température,  $C_v$  est indépendante de  $T$  et du corps considéré et vaut  $3Nk_B$ , où  $N$  est le nombre total d'atomes du cristal.
- Lorsque la température tend vers 0,  $C_v$  suit une loi cubique :  $C_v \propto T^3$ .

### Modèle d'Einstein

Dans le modèle d'Einstein d'un cristal monoatomique, le solide est vu comme un système de  $N$  particules *indépendantes* et *discernables*, qui oscillent autour de leur position d'équilibre<sup>1</sup>. Chacune des particules est donc soumise à une force de rappel harmonique autour de sa position d'équilibre, identique pour toutes les particules :

$$V_m(r) = -V_0 + \frac{K}{2}r^2$$

L'énergie d'un oscillateur harmonique à trois dimensions a pour expression :

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = -V_0 + \left[ \left( n_x + \frac{1}{2} \right) + \left( n_y + \frac{1}{2} \right) + \left( n_z + \frac{1}{2} \right) \right] \hbar\omega_E$$

où  $\omega_E$  est la pulsation de l'oscillateur (relié à sa constante de force par  $\omega_E = \sqrt{K/m}$ ).  $n_x, n_y, n_z$  sont trois nombres entiers positifs ou nuls.

1. Pourquoi les atomes du cristal sont-ils discernables ?
2. Exprimer la fonction de partition  $Q(N, V, T)$  du système en fonction de la fonction de partition  $q(V, T)$  d'une particule, puis en fonction de  $V_0, N$ , et  $\omega_E$ .
3. Déterminer l'énergie interne du solide  $U$  puis sa capacité calorifique à volume constant  $C_v$ , en introduisant la température d'Einstein  $\theta_E$  définie par :

$$k_B\theta_E = \hbar\omega_E$$

4. Montrer que le modèle d'Einstein permet de reproduire seulement en partie les observations expérimentales quant à la capacité calorifique des solides.

### Formules mathématiques utiles

- Formule de Stirling :  $\ln(N!) = N \ln N - N$
- Si  $|\rho| < 1$ ,  $\sum_{n=0}^{\infty} \rho^n = \frac{1}{1-\rho}$

---

1. Cette représentation provient d'une approche dite de "champ moyen" qui sera revue par la suite, lors de l'étude d'un gaz réel dans le modèle de van der Waals.

## TD6 : FLUCTUATIONS ET LIMITE THERMODYNAMIQUE

---

### Introduction

Dans ce TD, nous allons montrer qu'à l'équilibre les fluctuations macroscopiques de grandeurs telles que la densité sont très peu probables dans un système macroscopique. Ceci permet de valider une hypothèse faite instinctivement en thermodynamique classique, à savoir qu'on peut définir un système homogène à l'équilibre par des grandeurs statistiques non fluctuantes.

### Énoncé

On considère  $N$  particules identiques sans interaction, à l'équilibre, placées dans un volume  $V$ . Ce volume est virtuellement "découpé" en deux sous-volumes égaux  $v = V/2$ . Un état du système est défini par la donnée d'un couple  $(n_1; n_2)$ , où  $n_1$  et  $n_2$  représentent les populations des deux sous-volumes. Au cours du temps, les populations  $n_1$  et  $n_2$  peuvent fluctuer bien que nous soyons à l'équilibre, et la grandeur appropriée pour décrire l'équilibre en termes des  $n_j$  va être la distribution de probabilité  $P(n_1) = P(n_1, n_2)$ , qui correspond à la probabilité de trouver **exactement**  $n_1$  particules dans le premier sous-volume et  $n_2$  particules dans le second sous-volume.

1. Quelle est la probabilité  $p$  qu'une particule donnée soit à un instant donné dans le sous-volume 1 ? Quelle est la probabilité qu'elle soit dans le sous-volume 2 ?
2. Montrer que la probabilité qu'il y ait **exactement**  $n_1$  particules dans le premier sous-volume à un instant quelconque est donnée par :

$$P(n_1) = C_N^{n_1} p^{n_1} (1-p)^{N-n_1} = \binom{N}{n_1} p^{n_1} (1-p)^{N-n_1}$$

3. Dans les cas où  $N = 6, 10, 100$ , calculer les probabilités  $P(0)$ ,  $P(N/2)$  et  $P(N/2 + 1)$ . Commenter.
4. Quel est le nombre moyen  $\bar{n}$  de particules par sous-volume  $v$  (on raisonnera sur le sous-volume 1) ?

On fait l'hypothèse que le nombre moyen de particules par sous-volume  $\bar{n}$  est très grand. On définit l'écart à la valeur moyenne dans le premier sous-volume par :

$$\delta n_1 = n_1 - \bar{n}$$

On se place dans l'hypothèse d'un écart "faible" par rapport à la moyenne ( $\delta n_1 \ll \bar{n}$ ).

5. Montrer à l'aide de la formule "simplifiée" de Stirling que pour  $N$  grand, on a :

$$\ln P(\bar{n} + \delta n_1) \approx -\frac{2}{N} \delta n_1^2$$

6. Pour quelle valeur de  $\delta n_1$  cette probabilité devient-elle très petite (inférieure à 0,1%) ? Faire le calcul pour  $N = 1000$  et  $N = 100000$ . Conclure.

À l'aide de la formule de Stirling "à l'ordre supérieur" en  $N$ , on peut montrer que :

$$\ln P(\bar{n} + \delta n_1) \approx -\frac{2}{N} \delta n_1^2 - \frac{1}{2} \ln \left( \frac{\pi N}{2} \right)$$

7. Justifier l'expression suivante :

$$P(n_1) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{2(n_1 - \bar{n})^2}{N}\right)$$

8. En déduire que :

$$\langle (n_1 - \bar{n}) \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle (n_1 - \bar{n})^2 \rangle = \frac{\bar{n}}{2}$$

9. Dans le cas d'une mole de gaz parfait dans un volume de 22,4 litres, estimer l'ordre de grandeur de la probabilité d'observer une situation où l'un des deux sous-volumes a un nombre de particules inférieur à 99,99% de  $\bar{n}$ . Conclure.

### Formules mathématiques utiles

- Loi binômiale :  $(p + q)^N = \sum_{i=0}^N \binom{N}{i} p^i q^{N-i}$
- Formule "simplifiée" de Stirling :  $\ln(N!) = N \ln N - N$
- Formule de Stirling :  $\ln(N!) = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)$
- Intégrale :  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$
- Développement limité :  $\ln(1+x) \underset{0}{\sim} x - \frac{x^2}{2}$

## TD7 : THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE ET ÉQUILIBRES

### Introduction

Dans ce TD, nous verrons différentes applications de la thermodynamique statistique dans le cadre de l'étude de systèmes physico-chimiques à l'équilibre. Ces différents exemples nous permettront notamment :

- de relier la constante d'équilibre d'une réaction chimique aux fonctions de partition des constituants
- de mettre en évidence l'équivalence des ensembles canonique et grand-canonique.

### A - Équilibre de sublimation

On considère un solide tridimensionnel constitué de  $N_s$  atomes qui sont assimilés à des oscillateurs harmoniques quantiques indépendants ayant tous la même pulsation  $\omega_E$  (modèle d'Einstein vu au TD5). Le solide est en équilibre avec  $N_g$  atomes de sa vapeur dans un réservoir de volume  $V$  et à la température  $T$ . On note  $N = N_g + N_s$  le nombre total d'atomes du système.

On rappelle que la fonction de partition d'une particule dans un solide d'Einstein est donnée par (voir TD5) :

$$q_s(T) = e^{\frac{V_0}{k_B T}} \left( \frac{e^{-\frac{\theta_E}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_E}{T}}} \right)^3$$

où  $\theta_E = \hbar\omega_E/k_B$  est la température d'Einstein.

On fait les hypothèses (réalistes) suivantes :

- Lorsqu'on néglige les effets de surface, on peut écrire l'énergie du système {gaz+solide} comme :  $E_t = E_g + E_s$ .
- On néglige le volume du solide devant le volume total, de telle sorte que l'espace accessible aux molécules du gaz s'apparente à  $V$ .

On suppose dans un premier temps qu'il n'y a pas d'échange de molécules entre le gaz et le solide, c'est-à-dire que  $N_g$  et  $N_s$  sont considérés constants.

1. Exprimer la fonction de partition  $Q_s(N_s, T)$  du solide en fonction de  $q_s$  et  $N_s$ , puis en fonction de  $T$ ,  $\theta_E$ ,  $V_0$ , et  $N_s$ .
2. Exprimer la fonction de partition  $Q_g(N_g, V, T)$  de la phase vapeur en fonction de la fonction de partition moléculaire  $q_g$  et de  $N_g$ . Donner une expression de  $q_g$  dans le cas d'un gaz parfait monoatomique.
3. Calculer l'énergie libre  $F_s$  du solide et l'énergie libre  $F_g$  du gaz. Que vaut l'énergie libre totale  $F$  du système ?

En réalité, les nombres  $N_g$  et  $N_s$  ne sont pas fixés mais peuvent fluctuer. Seul le nombre total d'atomes  $N$  est fixé.

4. Quelle est la probabilité  $P(N_g)$  d'avoir  $N_g$  molécules dans la phase gaz en fonction de  $N$ ,  $N_g$ ,  $q_s$  et  $q_g$  ?
5. Quelle est la condition d'équilibre sur  $F$  du système ?
6. Montrer que cette condition est équivalente à rechercher le maximum de  $P(N_g)$  par rapport à  $N_g$ .
7. Montrer que la condition d'équilibre aboutit à :

$$N_g = \frac{q_g}{q_s}$$

8. Comment varie le nombre de molécules de gaz à l'équilibre avec le volume ? Montrer que l'équilibre solide/vapeur n'est possible que si le volume de l'enceinte est un inférieur à un volume  $V_{max}$ . Que vaut  $V_{max}$  ?
9. En assimilant la vapeur à un gaz parfait, que vaut la constante d'équilibre  $K$  de l'équilibre de sublimation (dans le sens solide  $\rightarrow$  vapeur) ? Exprimer  $K$  en fonction de  $q_g$  et  $q_s$ . Montrer qu'elle ne dépend que de la température.
10. Calculer les potentiels chimiques du solide et du gaz. De quoi dépend le potentiel chimique du solide ?
11. Montrer que la condition d'équilibre sur  $F$  revient à écrire :

$$\mu_g = \mu_s$$

12. Quelle est la pression de la vapeur à l'équilibre (pression de vapeur saturante) ?

## B - Étude de l'adsorption d'un gaz sur un solide

### Ensemble grand-canonique

1. Préciser la nature de l'ensemble grand-canonique et de quelles quantités il constitue un réservoir. Quelles sont les variables imposées et celles qui fluctuent ?
2. Rappeler l'expression de la fonction de partition. Donner sa relation en fonction de la fonction de partition canonique.
3. Quel est le potentiel thermodynamique adapté à cet ensemble et son expression en fonction de la fonction de partition ?

### Adsorption

Les molécules d'un gaz sont souvent attirées par les solides avec lesquels elles sont mises en présence. Elles peuvent même se lier à la surface : c'est le phénomène d'adsorption. Le solide est alors appelé substrat et les molécules sont dites adsorbées.

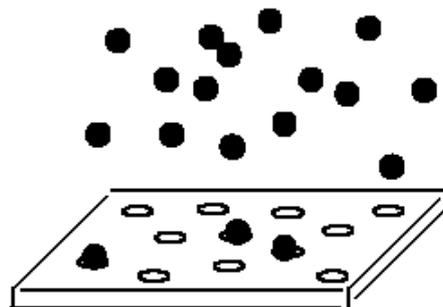


FIGURE 1 – Adsorption d'un gaz sur une surface.

Le modèle d'étude est le suivant : un récipient de volume  $V$  contient un gaz monoatomique supposé parfait. Le gaz est en contact avec un substrat dont la surface présente  $A$  sites susceptibles d'adsorber chacun un seul atome (voir figure 1) dans un état d'énergie  $-\varepsilon_0$  (avec  $\varepsilon_0 > 0$ ). Le paramètre  $\varepsilon_0$  représente l'énergie de liaison de l'atome avec le site. L'ensemble est maintenu à la température  $T$ . Nous supposons que le nombre d'atomes, dans le gaz et la phase adsorbée, est suffisamment grand pour qu'on puisse considérer que la limite thermodynamique est atteinte. De plus, le nombre total d'atomes de gaz est très grand devant le nombre de sites  $A$ . On supposera enfin que les atomes sont indépendants et indiscernables.

4. Justifier l'utilisation de l'ensemble grand-canonique pour cette étude. Pour cela, bien définir le système étudié.
5. Donner la fonction de partition  $\Xi$  associée à ce système.
6. En déduire le nombre moyen d'atomes adsorbés  $\overline{N_a}$ .

Le taux d'adsorption, noté  $\theta$ , est égal à la probabilité qu'un site soit occupé :

$$\theta = \frac{\overline{N_a}}{A}$$

7. Montrer que le taux d'adsorption a pour expression :

$$\theta = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\varepsilon_0 + \mu}{k_B T}}}$$

8. Montrer que l'expression de l'énergie moyenne des particules adsorbées  $\overline{E_a}$  vaut :

$$\overline{E_a} = -A\theta\varepsilon_0$$

On rappelle que la fonction de partition canonique de  $N$  molécules d'un gaz parfait monoatomique est donnée par :

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right)^N = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2}$$

9. Pour le gaz parfait monoatomique dans le volume  $V$ , montrer que le potentiel chimique  $\mu$  est relié à la pression  $P$  par :

$$e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{P}{k_B T} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2}$$

10. Montrer que  $\theta$  s'écrit :

$$\theta = \frac{P}{P + P_0(T)}$$

Pour chaque valeur de la température, on peut tracer  $\theta$  en fonction de la pression. On obtient une série de courbes connues sous le nom d'*isothermes de Langmuir* (voir figure 2).

11. Quelle est la relation entre  $\theta$  et  $P$  aux faibles pressions ?
12. Que se passe-t-il aux fortes pressions ?
13. Commenter l'ensemble des courbes. Comment procède-t-on pour dégazer un solide ?

### Étude de l'adsorption dans l'ensemble canonique

On considère toujours le problème d'adsorption d'un gaz sur une surface, comme décrit précédemment. À l'équilibre,  $N_a$  molécules sont adsorbées sur la surface, qui compte toujours  $A$  sites équivalents. Le système qu'on considère ici est celui des  $N_a$  molécules dans le volume  $V$  à la température  $T$ .

14. Quel est l'ensemble thermodynamique correspondant à ce système ?
15. Exprimer la fonction de partition  $Q$  du système en fonction de  $N_a$ ,  $A$ , et  $\varepsilon_0$ .
16. Déterminer le potentiel chimique  $\mu_a$  des molécules adsorbées.
17. Calculer le taux d'adsorption en fonction de  $\mu_a$ ,  $\varepsilon_0$  et  $A$ . Comparer le résultat à celui obtenu lors de l'étude dans l'ensemble grand-canonique. Commenter.

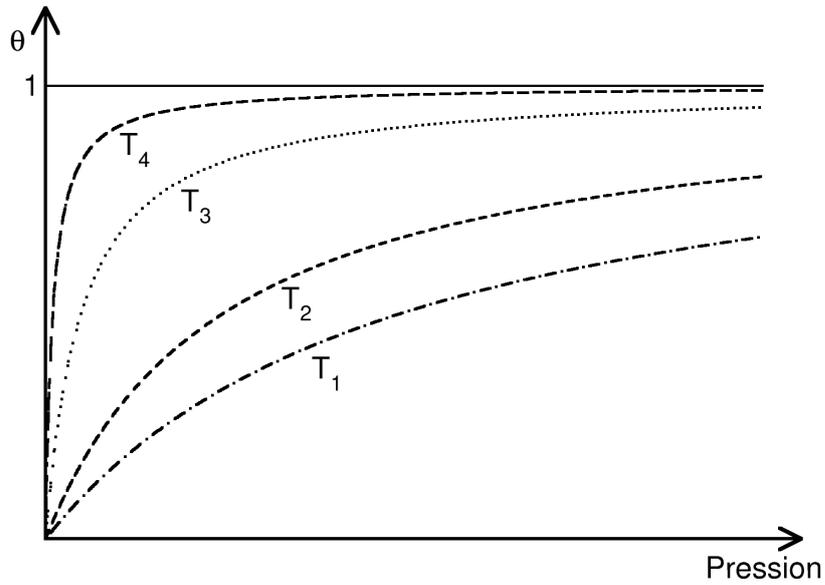


FIGURE 2 – Isothermes de Langmuir représentant le taux d'adsorption en fonction de la pression pour différentes températures  $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$ .

### Formules mathématiques utiles et données

- 1 hartree (ua) =  $4,36 \cdot 10^{-18}$  J
- Constante de Boltzmann :  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>
- Si  $|\rho| < 1$ ,  $\sum_{n=0}^{\infty} \rho^n = \frac{1}{1-\rho}$
- Loi binômiale :  $(p+q)^N = \sum_{i=0}^N \binom{N}{i} p^i q^{N-i}$
- Somme d'une suite géométrique de raison  $q$  :

$$\sum_{n=0}^N q^n = \frac{1-q^{N+1}}{1-q}$$

## TD8 : THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE STATISTIQUE

### Introduction

Les propriétés d'un système chimique à l'échelle microscopique sont régies par les lois de la mécanique quantique. Néanmoins, lorsque le système devient macroscopique, on peut bien souvent s'affranchir des effets quantiques et traiter le système dans le cadre de la mécanique classique. Typiquement, la limite de validité des approches classiques correspond à :

$$\frac{\Lambda^3}{V_{part}} \ll 1$$

où  $\Lambda$  est la longueur d'onde thermique de de Broglie et  $V_{part}$  est le volume moyen occupé par une particule dans le système. Physiquement, cette inégalité traduit le fait que les dimensions du système ("mesurées" par  $V_{part}$ ) sont très grandes devant la longueur caractéristique de la translation quantique ( $\Lambda$ ). Autrement dit, on peut considérer dans ce cas la particule comme localisée.

En mécanique classique, l'état d'une particule  $i$  n'est plus représenté par la donnée de nombres quantiques mais par la donnée de ses coordonnées  $q_i$  et de leurs impulsions  $p_i$ . L'hamiltonien quantique est remplacé par un hamiltonien classique, qu'on peut décomposer en une énergie cinétique  $K$  dépendant des impulsions  $p_i$  et éventuellement des coordonnées  $q_i$  (en fonction du système de coordonnées utilisé) et une énergie potentielle qui ne dépend que des coordonnées  $q_i$  :

$$H(p_1, \dots, p_s; q_1, \dots, q_s) = K(p_1, \dots, p_s; q_1, \dots, q_s) + E_p(q_1, \dots, q_s)$$

Dans le cas particulier mais très utile de  $N$  particules décrites par  $3N$  coordonnées cartésiennes, l'énergie cinétique ne dépend que des impulsions et a une expression simple. L'hamiltonien en coordonnées cartésiennes s'écrit :

$$H(\vec{p}; \vec{r}) = K(\vec{p}) + E_p(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + E_p(\vec{r}_i)$$

où  $\vec{r} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  et  $\vec{p} = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ .

Le but de la thermodynamique statistique classique est de tirer parti de la puissance de la thermodynamique statistique en étendant le concept de fonction de partition à l'étude de systèmes soumis à des interactions classiques. Dans le cadre de la mécanique classique, pour un système possédant  $s$  degrés de libertés ( $s$  couples coordonnée/impulsion), la fonction de partition classique s'écrit de manière générale :

$$q_{cl} = \frac{1}{h^s} \int \dots \int \left( \prod_{i=1}^s dp_i dq_i \right) e^{-H(p,q)/kT}$$

Dans le cas plus particulier d'un système composé de  $N$  particules indiscernables définies chacune par 3 coordonnées, on a :

$$q_{cl} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int \left( \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i \right) e^{-H(p,q)/kT}$$

2. L'impulsion  $p_i$  associée à la coordonnée  $q_i$  est définie en mécanique Lagrangienne par  $p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$  où  $\mathcal{L}$  est le Lagrangien du système défini par :

$$\mathcal{L}(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}) = K(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}) - V(\{q_i\})$$

où  $K$  est l'énergie cinétique et  $V$  l'énergie potentielle du système. En coordonnées cartésiennes, on a "tout simplement"  $p_x = mv_x$ .

## A - Gaz parfait dans le champ de pesanteur

On considère un gaz parfait de  $N$  particules de masse  $m$  sans structure interne, placé dans un cylindre de hauteur  $H$  et de section  $S$ . Ce gaz est soumis au champ de pesanteur  $g$ , considéré constant.

1. Calculer la fonction de partition classique du gaz.
2. Calculer l'énergie du gaz ainsi que sa capacité calorifique "à  $g$  constant".
3. Comparer ces valeurs à celles obtenues dans le cas d'un gaz parfait "libre". Calculer notamment la différence entre la capacité calorifique du gaz dans le champ de pesanteur et le gaz "libre". Quelle est son signe (on utilisera le formulaire mathématique fourni à la fin du TD)?
4. Calculer le terme correctif précédent pour une mole d'hélium ( $m_{\text{He}} = 4 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dans le cas où  $H = 10 \text{ m}$  et  $T = 300 \text{ K}$ , en prenant  $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$ . Commenter.

## B - Contribution de la solvation à la capacité calorifique

La solvation d'une molécule dans l'eau est un processus complexe qui implique notamment une réorganisation des molécules d'eau autour de la molécule solvatée. Cette réorganisation implique principalement  $N$  molécules d'eau qui constituent la première sphère de solvation. Une hypothèse simple consiste à considérer que ces molécules forment alors plus de liaisons hydrogène (avec le soluté ou entre elles) que dans le fluide, et se retrouvent ainsi "gelées" (c'est-à-dire localisées) comme dans la glace. Ce phénomène introduit une modification de la capacité calorifique du soluté due à l'hydratation.

La formation d'une liaison hydrogène supplémentaire peut être modélisée par l'orientation de la molécule d'eau considérée comme un dipôle  $\vec{p}$  dans un champ électrostatique  $\vec{\epsilon}$  (orienté selon l'axe  $z$ ) induit par la présence du soluté. Un état du système est représenté par la donnée de l'orientation du dipôle, qui est représenté en coordonnées polaires par deux angles  $\theta$  et  $\varphi$ .  $\theta$  est l'angle entre  $\vec{p}$  et  $\vec{\epsilon}$ , et  $\varphi$  décrit l'orientation de  $\vec{p}$  dans le plan perpendiculaire à  $\vec{\epsilon}$ . En prenant  $\|\vec{p}\| = 1$  par souci de simplification, l'énergie du dipôle est alors donnée par :

$$E(\theta) = -\epsilon \cos \theta$$

On considère que les orientations relatives des molécules d'eau entre elles n'engendrent pas de contribution énergétique supplémentaire.

1. Justifier qu'en présence du soluté, la fonction de partition canonique pour une molécule d'eau s'écrit :

$$q(T, V, \epsilon) = \frac{q_0}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta \exp\left(\frac{\epsilon \cos \theta}{k_B T}\right) d\theta$$

où  $q_0 = q(T, V, \epsilon = 0)$  est la fonction de partition moléculaire en l'absence de champ.

2. Exprimer la fonction de partition  $Q(N, V, T, \epsilon)$  des  $N$  molécules de la sphère de solvation d'une molécule de soluté en fonction de  $N$  et de  $q(T, V, \epsilon)$ .
3. Calculer la fonction de partition moléculaire  $q(T, V, \epsilon)$  puis  $Q(N, V, T, \epsilon)$ .
4. Quelle est la probabilité que le dipôle fasse un angle  $\theta$  avec  $\vec{\epsilon}$  ?
5. Montrer que la polarisation moyenne selon l'axe  $z$  d'une molécule d'eau due au soluté, vaut :

$$\overline{p_z} = \langle \cos \theta \rangle = -\frac{k_B T}{\epsilon} + \coth\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$$

6. Quelles sont les limites à basse et haute température de la polarisation moyenne? Comment les interprétez-vous?

7. Montrer que l'énergie interne des molécules d'eau peut s'écrire  $U = U_0 + U_{solv}$ , où  $U_0$  est une partie indépendante de la présence du soluté et qui s'exprime en fonction de  $q_0$  et des variables canoniques.  $U_{solv}$  est la contribution à l'énergie interne due à la présence du soluté.
8. Calculer  $U_{solv}$ , puis montrer que la contribution de la solvation du soluté à la capacité calorifique  $C_{V,solv}$  a pour expression :

$$C_{V,solv} = Nk_B \left[ 1 - \left( \frac{\varepsilon/k_B}{T \sinh(\varepsilon/k_B T)} \right)^2 \right]$$

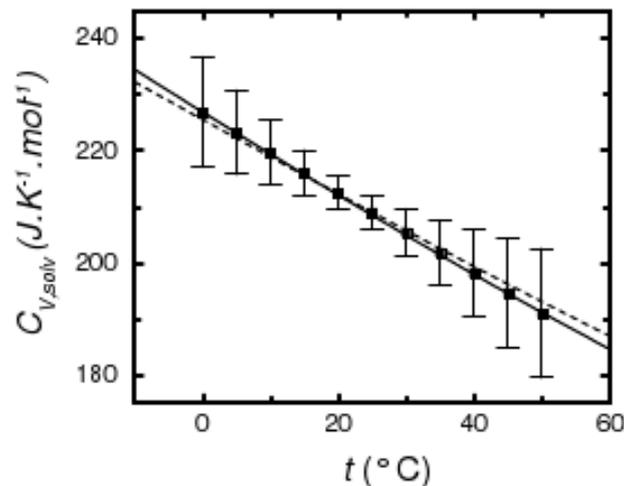
9. Quelles sont les limites de  $C_{V,solv}$  à basse et haute températures ?

L'évolution de  $C_{V,solv}$  pour une mole de soluté (en  $J.K^{-1}.mol^{-1}$ ) observée expérimentalement est représentée sur la figure ci-dessous dans le cas du méthane, en fonction de la température  $t$  en degrés Celsius. La ligne continue correspond aux résultats obtenus avec le modèle décrit ci-dessus en optimisant les paramètres du modèle. L'équation de cette courbe est :

$$C_{V,solv} = 319.2 \left[ 1 - \left( \frac{559.1}{T \sinh(559.1/T)} \right)^2 \right]$$

où  $T$  représente la température en kelvin et  $C_{V,solv}$  est donné en  $J.K^{-1}.mol^{-1}$ .

10. Quel est le nombre de molécules impliquées dans la solvation d'une molécule de méthane dans le cadre du modèle proposé ?



### Formules mathématiques utiles

- Hamiltonien cinétique en coordonnées polaires :  $K = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right)$
- Intégration par partie :  $\int_a^b u(x)v'(x)dx = [u(x)v(x)]_a^b - \int_a^b u'(x)v(x)dx$
- Fonction sinus hyperbolique :  $\text{sh}(y) = \frac{e^y - e^{-y}}{2}$
- Fonction cotangente hyperbolique :  $\text{coth}(y) = \frac{1}{\text{th}(y)} = \frac{e^y + e^{-y}}{e^y - e^{-y}}$
- Dérivée de la fonction cotangente hyperbolique :  $\frac{d \text{coth}(x)}{dx} = -\frac{1}{\text{sh}^2(x)}$
- $\forall x \geq 0, (e^x - 1)^2 - x^2 e^x \geq 0$
- $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$



## ÉLÉMENTS DE STATISTIQUES

---

### 1 Dénombrement

#### A - Permutations

On considère  $n$  objets (ou  $n$  valeurs) **discernables** rangés dans un certain ordre. Une permutation correspond au changement de l'ordre de ces objets. Le nombre de permutations possibles pour  $n$  objets est  $n!$ .

#### B - Arrangements

Un arrangement correspond au choix de  $k$  objets parmi  $n$  objets discernables, **avec un ordre bien déterminé**. Le nombre d'arrangements possibles de  $k$  objets choisis parmi  $n$  est :

$$A_n^k = \frac{n!}{k!}$$

#### C - Combinaisons

Une combinaison correspond au choix de  $k$  objets parmi  $n$  objets discernables, **dans lequel l'ordre n'a pas d'importance**. Le nombre de combinaisons de  $k$  objets parmi  $n$  est :

$$C_n^k = \binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

### 2 Probabilités et densités de probabilité

#### A - Notion de probabilité

On considère une variable  $X$  qui ne peut prendre qu'un nombre fini  $n$  de valeurs discrètes  $\{X_k\}_{k=1,n}$ . On réalise  $M$  "mesures" de cette variable. Le nombre de fois où on observe la valeur  $X_i$  est  $m(X_i)$ . La fraction d'observations qui mènent à  $X_i$  lors de ces  $M$  mesures est donc définie par :

$$f(X_i) = \frac{m(X_i)}{M}$$

La **probabilité** de la valeur  $X_i$  est la limite de cette fraction lorsque  $M$  devient très grand. On la note  $p(X_i)$ . Cette probabilité est comprise entre 0 et 1, et est normée, c'est-à-dire que :

$$\sum_{i=1}^n p(X_i) = 1$$

La **probabilité**  $p(X_i)$  de la valeur  $X_i$  est une mesure du caractère probable d'obtenir cette valeur lors d'une "mesure".

Si on considère une variable  $y$  continue, alors on parlera de **densité de probabilité**  $P(y)$ . La probabilité d'obtenir une valeur de  $y$  comprise entre  $a$  et  $b$  est donnée par :

$$p(a \leq y \leq b) = \int_a^b P(y) dy$$

Une densité de probabilité est une fonction positive ou nulle :

$$\forall y, P(y) \geq 0$$

La condition de normalisation pour une densité de probabilité s'écrit :

$$\int_{y_{\min}}^{y_{\max}} P(y) dy = \int_{-\infty}^{\infty} P(y) dy = 1$$

## B - Moyenne, variance et écart-type d'une variable

Quand on réalise  $M$  mesures de la variable  $X$ , la moyenne arithmétique de  $X$  est définie comme :

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{j=1}^M X(j)}{M} = \frac{\sum_{i=1}^n m(X_i) X_i}{M}$$

La limite de cette grandeur lorsque  $M$  devient très grand est la **moyenne statistique**  $\bar{X}$  (ou **espérance**). Elle mesure en quelque sorte le positionnement global de la variable  $X$ . Elle est définie par :

$$\mu_X = \bar{X} = \sum_{i=1}^n X_i p(X_i)$$

Afin de mesurer la dispersion des valeurs que prend  $X$  autour de la moyenne, on définit la **variance**  $\sigma_X^2$  et l'**écart-type**  $\sigma_X$  :

$$\sigma_X^2 = \overline{(X - \mu_X)^2} = \overline{X^2} - \bar{X}^2$$

La variance mesure donc la moyenne du carré de l'écart à la moyenne et est parfois appelée RMSD (pour "root mean square deviation"). Plus la variance est grande, plus les valeurs que va prendre  $X$  vont pouvoir être éloignées de la moyenne  $\bar{X}$ .

L'extension à une variable continue  $y$  donne les expressions suivantes pour la moyenne et la variance :

$$\mu_y = \bar{y} = \int_{-\infty}^{\infty} y P(y) dy$$

$$\sigma_y^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (y - \mu_y)^2 P(y) dy$$

## C - Moyenne, variance et écart-type d'une fonction

On souhaite mesurer une grandeur  $U$  qui est fonction d'une variable  $X$  discrète :  $U = U(X)$ . La valeur moyenne de  $U$  est la moyenne des valeurs prises par  $U$  pour les différentes valeurs prises par  $X$  :

$$\mu_U = \bar{U} = \sum_{i=1}^n U(X_i) p(X_i)$$

Cette valeur est a priori différente de la valeur de  $U$  quand  $X = \bar{X}$  :

$$\mu_U = \overline{U(X)} \neq U(\bar{X}) = U(\mu_X)$$

La variance de  $U$  s'exprime selon :

$$\sigma_U^2 = \overline{(U - \mu_U)^2} = \overline{U^2} - \bar{U}^2$$

L'extension à une variable  $y$  continue ( $U = U(y)$ ) est immédiat :

$$\mu_U = \bar{U} = \int_{-\infty}^{\infty} U(y) P(y) dy$$

$$\sigma_U^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (U(y) - \mu_U)^2 P(y) dy$$

## D - Probabilités jointes et probabilités conditionnelles

On considère maintenant deux variables  $X$  et  $Y$  (discrètes ou continues). La **probabilité jointe** d'avoir à la fois  $X_i$  et  $Y_j$  est noté  $p(X_i, Y_j)$ . Elle est reliée aux probabilités d'avoir  $X_i$  et  $Y_j$  par :

$$p(X_i, Y_j) = p(X_i)p(Y_j|X_i) = p(Y_j)p(X_i|Y_j)$$

La probabilité  $p(Y_j|X_i)$  est une **probabilité conditionnelle**. Elle correspond à la probabilité d'observer la valeur  $Y_j$  pour  $Y$ , sachant que  $X$  vaut  $X_i$ . Si les variables  $X$  et  $Y$  sont **indépendantes**, alors on a :

$$p(X_i, Y_j) = p(X_i)p(Y_j)$$

## E - Distribution de probabilité

Une **distribution (ou loi) de probabilité** est la donnée de toutes les probabilités qui régissent la variable étudiée. Si on étudie une variable discrète  $X$  pouvant prendre  $n$  valeurs  $X_i$ , la distribution de probabilité est l'ensemble  $\{p(X_i)\}_{i=1,N}$ . Si on étudie une variable continue  $y$ , la distribution de probabilité est la fonction qui à toute valeur de  $y$  associe la densité de probabilité  $P(y)$ .

Lorsqu'on connaît la distribution de probabilités d'une variable, on connaît "parfaitement" cette variable, et on est capable de prédire les résultats d'un ensemble de "mesures" de cette variable, et ce avec d'autant plus de précision que le nombre de "mesures" est grand.

## 3 Exemples importants de distributions de probabilité

### A - Variable discrète : distribution binomiale

On étudie une variable  $X$  qui ne peut prendre que deux valeurs (par exemple, on lance une pièce : le résultat ne peut être que "pile" ou "face"). La probabilité d'obtenir la première valeur est  $p$ . La probabilité de l'autre valeur est donc  $(1 - p)$ .

On réalise  $n$  "mesures" de cette variable (on fait  $n$  lancers de pièce). Le résultat de ces  $n$  "mesures" est caractérisé par le nombre de fois  $n_1$  où on a obtenu la première valeur et le nombre de fois  $n_2$  où on a obtenu la deuxième valeur (avec  $n_1 + n_2 = n$ ). La probabilité d'un tel résultat est donnée par :

$$p(n_1, n_2) = \binom{n}{n_1} p^{n_1} (1 - p)^{n_2} = \binom{n}{n_1} p^{n_1} (1 - p)^{n - n_1}$$

Cette distribution est la loi binomiale.

### B - Variable continue : distribution normale ou gaussienne

Une variable continue  $y$  suit une loi normale ou gaussienne si sa densité de probabilité s'écrit :

$$P(y) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(y - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

$\mu$  est alors la moyenne de la variable  $y$  et  $\sigma$  son écart-type.

La distribution gaussienne joue un rôle fondamental en thermodynamique statistique en raison du théorème de la limite centrale (ou théorème central limite). Ce théorème indique qu'une densité de probabilité converge, aux grands nombres, vers une loi normale. Par exemple pour la distribution binomiale vue plus haut, si le nombre de mesures  $n$  devient très grand, la loi de probabilité peut être approximée par une gaussienne avec une bonne précision (notamment autour de la moyenne).