

PRÉPARATION À L'AGRÉGATION DE CHIMIE

THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE



Vincent Robert : vrobert@unistra.fr

Avertissement : ce cours-exercices rassemble quelques notions importantes de la physique statistique, et plus concrètement ses pratiques en physico-chimie.

Références bibliographiques utiles :

- P. W. Atkins : *Physical Chemistry*
- P. W. Schuffeneacker : *Thermodynamique*

1. Quelques rappels de thermodynamique

(a) Notion de système

Le système est matériellement constitué de particules physiques, éventuellement en interaction. Il se distingue du reste de l'univers. On distingue un système isolé (sans aucun échange avec l'extérieur, ni matière, ni chaleur) d'un système fermé (sans échange de matière).

(b) Energie interne

C'est l'énergie qui appartient en propre au système, indépendamment du référentiel par rapport auquel on l'étudie. Pour appréhender cette notion délicate, considérons un système quantique comportant N particules. Les différents niveaux d'énergie ϵ_i caractérisant ce système sont occupés par n_i particules.

Exemple : une telle description correspond par exemple à un diagramme d'orbitales moléculaires pour un système identifié à une molécule. On écrit alors naturellement l'énergie E sous la forme :

$$E = \sum_i n_i \epsilon_i.$$

En différenciant, il vient :

$$dE = \sum_i n_i d\epsilon_i + \sum_i dn_i \epsilon_i = \delta W + \delta Q.$$

Le deuxième terme correspond à une modification des populations. La chaleur s'interprète comme des fluctuations. On comprend alors que cette fonction ne soit pas une *différentielle totale exacte*. Signalons la force du *premier principe* stipulant que dU , somme de δW et δQ , est une différentielle totale exacte. On parle de fonction d'état avec la notation $\Delta U = U_{finale} - U_{initiale}$.

(c) Traduction des équilibres

Un système au contact du milieu extérieur peut se trouver à l'équilibre thermique et/ou mécanique. Ces équilibres se traduisent par des conditions sur la température et la pression.

i. Equilibre mécanique

Soit le piston représenté sur la Figure 1 à l'intérieur duquel règne une pression P . \vec{f}_i et \vec{f}_e désignent les forces exercées par le milieu extérieur (l'opérateur)

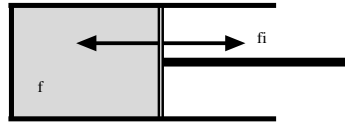


FIG. 1: Piston enfermant un gaz à la pression P soumis à une force extérieure.

et par le milieu intérieur (le gaz à la pression P) sur la partie mobile du piston. Enfin, \vec{f} représente l'ensemble des frottements. L'équilibre se traduit par l'annulation des forces en présence :

$$\vec{f}_i + \vec{f}_e + \vec{f} = \vec{0}.$$

Le travail élémentaire exercé par la pression *extérieure* P_e sur le système s'écrit :

$$\delta W = -P_e dV.$$

Pour une transformation *quasi*-statique (condition nécessaire de réversibilité), les forces de frottement s'annulent. Par conséquent, $\vec{f} = \vec{0}$ et le travail associé s'annule également, $\delta W_f = (P_e - P)dV = 0$. L'équilibre mécanique se traduit donc par l'égalité des pressions à l'intérieur et à l'extérieur de l'enceinte, $P = P_e$. Finalement, nous écrirons $\delta W = -PdV$.

Remarque : lorsque vous écrivez $\delta W = -PdV$ pour le travail des forces de pression, vous supposez implicitement cet équilibre dans la transformation !

ii. Equilibre thermique

Supposons deux sources de chaleurs T_A et T_B séparées par une paroi C (voir Figure 2). Si Σ désigne le système réunissant les unités A , B et C , nous supposons que ce dernier est isolé.

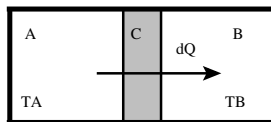


FIG. 2: Le système $\Sigma = A \cup B \cup C$ est isolé. L'unique transformation est le transfert δQ entre les deux sources de chaleur.

Par conséquent,

$$dS(\Sigma) = dS(A) + dS(B) + dS(C) = \delta S_{ir}(\Sigma)$$

car Σ est isolé (*i.e.*, $\delta Q_\Sigma = 0$). Seule la présence de la paroi crée de l'entropie, donc $\delta S_{ir}(\Sigma) = \delta S_{ir}(C)$. Nous pouvons donc écrire :

$$\delta S_{ir}(C) = \frac{-\delta Q}{T_A} + \frac{\delta Q}{T_B} + dS(C)$$

En supposant un état stationnaire, les grandeurs d'état sont constantes, donc $dS(C) = 0$. Il reste par conséquent

$$\delta S_{ir}(C) = \delta Q \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right),$$

et en suivant le second principe qui impose $\delta S_{ir}(C) = \delta S_{ir}(\Sigma) \geq 0$, il vient :

$$\delta Q \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) \geq 0.$$

Supposons $T_B \geq T_A$, alors nécessairement $\delta Q \leq 0$ au vu de la relation précédente. On démontre par conséquent que $\delta Q \leq 0$, ce qui signifie que le flux de chaleur a lieu du compartiment B vers le compartiment A . *La chaleur descend les potentiels thermiques.*

Remarque : l'analogie avec l'électrocinétique est importante bien évidemment. L'orientation d'un flux n'impose pas le déplacement suivant la flèche. Le résultat du calcul nous dit que si le flux est négatif, alors le déplacement a effectivement lieu dans le sens opposé au sens conventionnel indiqué.

Enfin si $T_A \approx T_B$, alors $\delta S_{ir} \approx 0$, ou bien $\delta S_{ir} \rightarrow 0$ si $T_A \rightarrow T_B$. La condition de réversibilité, d'équilibre thermique s'écrit donc $T_A = T_B$.

2. Approche statistique des systèmes

(a) Macroétats et microétats

Un *macroétat* d'un système est défini par l'ensemble des variables macroscopiques (température T , pression P) observées par l'expérimentateur. Le système est appréhendé dans son ensemble, par une approche *moyennée*. Les constituants élémentaires (*e.g.* les particules) du système ne sont pas appréhendés indépendamment les uns des autres.

Au contraire, un *microétat* est défini par l'ensemble de toutes les variables dynamiques des constituants du système. La démarche consiste à considérer un macro-état et d'augmenter progressivement le pouvoir grossissant d'une loupe placée sur celui-ci. Il est évident qu'une infinité de microétats est susceptible de rendre compte d'un même macroétat. En effet, on comprend bien que si la vitesse d'une molécule parmi typiquement 10^{23} est quelque peu modifiée, les modulations de la pression, de la température sont totalement négligeables et donc non accessibles à l'expérience. Ces *fluctuations* sont inhérentes à tout système.

(b) Hypothèse fondamentale

En tenant compte des contraintes imposées à un système, tous les microétats sont équiprobables. Traditionnellement, on note Ω le nombre de microétats associés à un macroétat donné. *L'état dans lequel un système est observé est celui pour lequel Ω est maximal.*

(c) Notion d'entropie

Le second principe de la thermodynamique classique stipule que l'évolution d'un système s'effectue selon un accroissement de l'entropie S . Le lien entre entropie S et Ω apparaît alors naturel.

Considérons alors la réunion de deux systèmes Σ_1 et Σ_2 . L'entropie, grandeur extensive, est alors $S = S_1 + S_2$. Le nombre de microétats est quant à lui à caractère multiplicatif, $\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$. Sur ces considérations mêlant les notions classiques et statistiques, L. Boltzmann a postulé la forme suivante pour l'entropie d'un système :

$$S = k \ln \Omega$$

Avec cette hypothèse, l'entropie d'un système possédant un seul microétat est nulle. Sa représentation macroscopique se confond avec sa représentation microscopique, unique dans ce cas.

(d) Espace des phases

Examinons cette question importante sur par exemple un gaz parfait. La spécification d'un microétat peut se faire en précisant les coordonnées x_i, y_i, z_i des différentes molécules ainsi que leurs quantités de mouvement $p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i}$. Cependant, en thermodynamique statistique on préfère une représentation en terme de nombres d'occupation. Ainsi un espace à six dimensions x, y, z, p_x, p_y, p_z permet de recenser les molécules en fonction de leurs caractéristiques spatiales et cinématiques. Le maillage passe par la définition d'un volume dans cet espace appelé *espace des phases*. En mécanique quantique, les cellules de cet espace possèdent des caractéristiques rendant compte du principe d'incertitude d'Heisenberg. Ce découpage en cellules est un procédé important, permettant de ranger les objets constituant le système suivant des critères qui conditionnent l'état macroscopique de celui-ci.

Note : au delà, le cours est présenté sous forme d'exercices en application des notions rappelées précédemment.

3. Fonction de partition - Distribution de Maxwell-Boltzmann

Considérons un système formé de N molécules d'un gaz supposé parfait dans un volume V . Nous supposons le gaz monoatomique. Les positions x, y, z et quantités de mouvement p_x, p_y, p_z sont suffisantes pour repérer l'énergie de toute molécule puisque les particules sont sans interaction.

- (a) L'espace des phases est divisé en G cellules élémentaires ($G \gg N$) regroupées en "paquets" de taille q . Le groupe i est caractérisé par l'énergie u_i et comporte n_i molécules. On note $\nu = \frac{G}{q}$ le nombre de groupes. Évaluez le nombre ω_i de microétats du groupe i .
- (b) Si les ν groupes contiennent n_1, n_2, \dots, n_ν molécules, calculez le nombre de microétats Ω . Montrez ensuite que l'entropie S prend la forme suivante :

$$S = k \sum_{i=1}^G \bar{n}_i (1 - \ln \bar{n}_i),$$

où \bar{n}_i est le nombre d'occupation moyen du groupe i .

Rappel : la formule de Stirling permet d'écrire $\ln(x!) \approx x \ln x - x$.

- (c) Cherchons à présent la distribution des n_i qui maximise l'entropie S pour un nombre de molécules donné N et une énergie interne U constante. On parle de *maximisation sous contraintes* (ici, 2 contraintes liées au nombre de particules et à l'énergie interne). Nous comprenons alors que ces contraintes rendent les variations des n_i non-indépendantes mathématiquement. Une méthode élégante pour rétablir cette indépendance est d'introduire les multiplicateurs de Lagrange en nombre égal au nombre de contraintes (dans notre cas, deux). Ainsi, formons la combinaison :

$$\delta \mathcal{L} = \delta(\ln \Omega) - \alpha \delta N - \beta \delta U$$

que l'on annulera. Annuler $\delta \mathcal{L}$ est évidemment équivalent à annuler $\delta(\ln \Omega)$. Montrez d'abord que la distribution la plus probable vérifie $\ln \bar{n}_i + \alpha + \beta u_i = 0$ pour tout i . Ensuite en notant $Z = \sum_i e^{-\beta u_i}$, montrez que :

$$\bar{n}_i = \frac{N}{Z} e^{-\beta u_i}.$$

Z est appelée *fonction de partition*.

- (d) Ce système est mis en contact avec un thermostat T et un échange de chaleur δQ se produit. Exprimez l'évolution d'énergie interne dU en fonction de δQ . Montrez ensuite à partir des relations précédentes que $dS = k\beta \sum_i u_i d\bar{n}_i = k\beta \delta Q$. En déduire finalement que $\beta = \frac{1}{kT}$. On retrouve la *distribution de Maxwell-Boltzmann* des nombres d'occupation de l'espace des phases.

4. Nivellement barométrique - Expérience de Jean Perrin

Considérons un gaz parfait à la température uniforme T . On cherche à exprimer la variation de la pression avec l'altitude z . Cette relation univoque est utilisée en navigation.

- (a) Rappelez l'énergie potentielle d'une masse m dans le champ de gravitation.
- (b) En considérant une tranche $z, z + dz$ soumise aux pressions $P(z)$ et $P(z + dz)$, exprimez l'équilibre.

- (c) Montrez alors que la pression vérifie une loi $P(z) = P_0 e^{-z/h}$. Exprimez et donnez une valeur de h .
- (d) Supposons une suspension de grains de résine sphériques, de masse volumique $\rho_1 = 1,1 \text{ g.cm}^{-3}$ dans l'eau de masse volumique $\rho_2 = 1,0 \text{ g.cm}^{-3}$. Le diamètre des grains est $d = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$. La mesure de Jean Perrin montre qu'il faut déplacer un microscope d'observation d'une hauteur de $45 \text{ }\mu\text{m}$ pour observer une diminution par un facteur 2 de la densité. Pouvez-vous évaluer le nombre d'Avogadro N_a ?

5. Etude de la distribution de Maxwell

Considérons un système formé de N molécules de masse m d'un gaz supposé parfait dans un volume V . Nous supposerons le gaz monoatomique. Les positions x, y, z et quantités de mouvement p_x, p_y, p_z sont suffisantes pour repérer l'énergie de toute molécule puisque les particules sont sans interaction.

On donne la distribution des vitesses des molécules sous la forme :

$$dn = N \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\} dv_x dv_y dv_z$$

- (a) Ecrivez la distribution en fonction de v_x seule et donnez la valeur moyenne de v_x , puis de $|v_x|$.
- (b) Donnez l'expression de la distribution en fonction du module de la vitesse $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$. Pour cela, on pourra considérer une pellicule $v, v + dv$ en coordonnées sphériques.
- (c) Montrez que les valeurs moyennes de v et v^2 que l'on notera $\langle v \rangle$ et $\langle v^2 \rangle$ s'expriment simplement en fonction du rapport $\frac{kT}{m}$. Ces relations sont importantes dans la théorie du complexe activé par exemple.

Note : on donne les intégrales suivantes :

$$I_1 = \int_0^\infty e^{-ax^2} x^2 dx = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad \text{et} \quad I_2 = \int_0^\infty e^{-ax^2} x^3 dx = \frac{1}{2a^2}$$

- (d) Donnez l'énergie cinétique moyenne d'un gaz parfait.
- (e) Une expérience courante : un éclair est aperçu au loin, mais le coup de tonnerre ne nous parvient que quelques secondes plus tard. Comment retrouve-t-on la distance qui nous sépare de l'orage ?
- (f) Considérons un modèle cinétique élémentaire. Des particules supposées sphériques de rayons R_A et R_B et de masses M_A et M_B possèdent une vitesse relative v_r dont la distribution est celle de Maxwell-Boltzmann. Évaluez le nombre de chocs par unité de temps en dénombrant les particules de type B entrechoquant une particule de type A supposée immobile (voir Figure 3). Montrez alors que la fréquence des chocs binaires par unité de volume est $Z = n_A n_B \sigma \langle v_r \rangle$, où $\sigma = \pi(R_A + R_B)^2$ est appelée *section efficace de collision*,

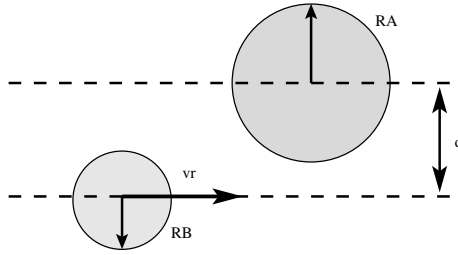


FIG. 3: Le choc de B sur A supposée immobile est efficace sitôt que $d \leq R_A + R_B$.

n_A et n_B sont les concentrations particulières en A et B . Cette relation permet-elle de rendre compte de la loi cinétique d'Arrhénius ?

6. Stabilité d'un cristal parfait

L'objectif est de montrer comment la présence de défauts dans un cristal confère à celui-ci une stabilité. Soit un cristal parfait formé de N sites, $N \gg 1$. On forme dans ce cristal n défauts, $n \gg 1$. L'enthalpie de formation d'un défaut est notée Δh .

- Calculez la variation d'enthalpie libre associée à ce processus à la température T .
- Montrez qu'il existe un extrémum à cette fonction. Commentez le résultat. Donnez en particulier l'expression du rapport $\frac{n}{N}$.

Notez que les surfaces des solides forment déjà des défauts, l'environnement des atomes étant localement différent de ceux de la masse.