23 - Capacités thermiques

Pour réviser le cours

EXERCICE 1 Distribution de vitesses (⋆⋆)

On considère un gaz parfait monoatomique constitué de $N \gg 1$ atomes contenus dans une boîte carrée de côtés L. Chaque atome i, de masse m et d'énergie cinétique $\mathcal{E}_{k_i} = \frac{1}{2}m\overrightarrow{v_i}^2$ est indépendant et indiscernable des autres atomes qui composent le gaz. On note :

$$f(v) = Av^2 e^{-\frac{m\beta v^2}{2}}$$

la densité de probabilité de trouver un atome de vitesse v à $\mathrm{d}v$ près, avec $A = \sqrt{\frac{2m^3\beta^3}{\pi}}$ et $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

1. Démontrer et tracer $f(v)$ et identifier la vitesse v_0 la plus probable en fonction de la température T.
2. Calculer la vitesse moyenne :

$$\langle v \rangle = \int_0^{+\infty} v f(v) \mathrm{d}v$$

et la vitesse quadratique moyenne :

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^{+\infty} v^2 f(v) \mathrm{d}v}$$

3. En déduire l'écart-type :

$$\sigma_v = \sqrt{\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2}$$

de la distribution de vitesses. Est-il négligeable par rapport à la vitesse quadratique moyenne des atomes ?

Données : $I_n = \int_0^{+\infty} x^n e^{-ax^2} \mathrm{d}x$. $I_{n+2} = -\frac{\partial I_n}{\partial a}$

avec $I_0 = \sqrt{\frac{\pi}{4a}}$ et $I_1 = \frac{1}{2a}$.

EXERCICE 2 Oscillateur harmonique (⋆⋆)

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un oscillateur quantique de pulsation ω à une dimension conduit à des états stationnaires : $\mathcal{E}_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ avec $n \in \mathbb{N}$.

On admet qu'à l'équilibre avec un thermostat cet oscillateur ne se trouve pas dans un état stationnaire mais dans un mélange statistique d'états stationnaires d'énergie $\mathcal{E}_n$ affectés des poids respectivement proportionnels au facteur de Boltzmann $e^{-\frac{\mathcal{E}_n}{k_B T}}$.

1. Exprimer la probabilité d'occupation $\mathbb{P}_n$ de l'état d'énergie $\mathcal{E}_n$.
2. Déduire l'énergie moyenne $\langle \mathcal{E} \rangle$ de l'oscillateur quantique en équilibre thermique.

EXERCICE 3 Gaz diatomique (⋆⋆)

On cherche à comprendre les variations à volume constant de la capacité thermique à volume constant d'un gaz diatomique, le dioxygène par exemple. La masse d'un des atomes est notée m et la distance interatomique est $d \simeq 140$ pm. On note N le nombre de particules du gaz. On s'intéresse plus particulièrement aux rotations des molécules.

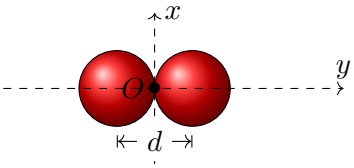


Fig 1. Molécule diatomique.

1. Montrer que l'ordre de grandeur du moment d'inertie d'une molécule par rapport à l'axe x est $J_x \simeq 2 \times 10^{-46}$ kg · m². La masse d'un nucléon étant $m_p \simeq 1,67 \times 10^{-27}$ kg.
2. Que dire du moment d'inertie J_y par rapport à y ? et de J_z où z est l'axe passant par le centre d'inertie et perpendiculaire à la *Figure 1* ?
3. Rappeler et expliquer l'expression de la capacité thermique molaire à volume constant de ce gaz à des températures usuelles.
4. La molécule est supposée en rotation par rapport à l'axe fixe Ox. Donner l'expression de l'énergie cinétique de rotation en fonction du moment cinétique scalaire L_x et du moment d'inertie J_x.
5. La mécanique quantique indique la quantification de la norme du moment cinétique $L_x^2 = \ell(\ell+1)\hbar^2$ où $\ell \in \mathbb{N}$ et $\hbar \simeq 10^{-34}$ J · s. Pour quelle température T_{gel} l'agitation thermique est-elle du même ordre de grandeur que l'écart typique entre les niveaux d'énergie quantiques ? Faire l'application numérique.
6. Expliquer pourquoi pour $T \gg T_{gel}$, la rotation peut être traitée classiquement.
7. Pour $T \ll T_{gel}$, on considère que seuls les deux premiers niveaux de rotation peuvent être occupés. En déduire l'expression de l'énergie moyenne liée à la rotation des molécules du gaz $\langle \mathcal{E}_{rot} \rangle$.
8. Comment varie la capacité thermique molaire à volume constant C_{V_m} avec la température

Données :

constante de Boltzmann : $k_B \simeq 1,38 \times 10^{-23}$ J · K^{-1}.

L'essentiel

EXERCICE 4 Capacité thermique des gaz (⋆⋆)

On considère une molécule diatomique représentée en *Figure 2*. La longueur de liaison est notée ℓ_e et on repère le barycentre de cette molécule par le point G.

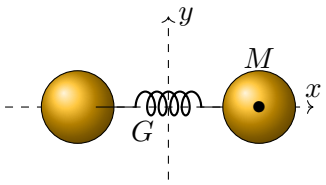


Fig 2. Schématisation d'une molécule diatomique.

La molécule étant symétrique, on étudie son mouvement dans le référentiel barycentrique $\mathcal{R}^*$ se déplaçant à la vitesse $\overrightarrow{v_G}$ par rapport au référentiel du laboratoire $\mathcal{R}_0$.

On note μ la masse réduite du système et $J = \frac{\mu}{2}\ell_e^2$ son moment d'inertie par rapport aux axes (Gy) et (Gz). On modélise l'interaction entre les deux atomes par un potentiel harmonique lié à une force de rappel de la forme $\overrightarrow{F} = -k\left(x - \frac{\ell_e}{2}\right)\overrightarrow{u_x}$.

1. Donner l'expression de l'énergie mécanique $\mathcal{E}_m$ de la molécule en fonction de $\overrightarrow{v_G}^2$, de $\dot{x}$ de x.
2. Énoncer le théorème d'équipartition et en déduire la capacité thermique molaire $C_{V,m}$ d'un gaz parfait constitué de $\mathcal{N}_A$ molécules diatomiques identiques, indépendantes et indiscernables.
3. Ce résultat est-il en accord avec les observations faites sur les gaz diatomiques courants (H_2, Cl_2, Br_2, etc) répertoriées en *Figure 3*?

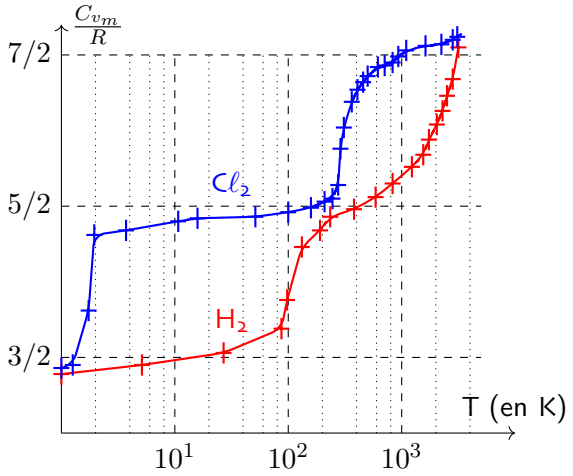


Fig 3. Évolution de C_{v_m} avec la température.

En utilisant la notation $\beta = \frac{1}{k_B T}$ (avec k_B la constante de Boltzmann et T la température), on note :

$$\Pi(\mathcal{E}_n) = Ae^{-\beta\mathcal{E}_n}$$

la probabilité de trouver une molécule dans l'état d'énergie $\mathcal{E}_n$.

On rappelle que l'énergie $\mathcal{E}_n$ d'un oscillateur harmonique quantique est $\mathcal{E}_n = \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right)$.

4. En déduire l'expression de l'énergie moyenne $\langle\mathcal{E}\rangle$ de l'ensemble de ces N particules en vibration en fonction de $\hbar$, ω_0, β et N.
5. Montrer que la capacité thermique à volume constant liée à cette vibration $C_{V,m}^{\text{vib}}$ s'écrit :

$$C_{V,m}^{\text{vib}} = R\frac{\xi^2}{\sinh^2(\xi)}$$

avec $\xi = \frac{1}{2}\beta\hbar\omega_0$.

6. On note $T_v = \frac{\hbar\omega_0}{k_B}$ la température caractéristique de vibration des molécules. Réécrire $C_{V,m}^{\text{vib}}$ en fonction de T et T_v.
7. La théorie est-elle en accord avec l'expérience ?

Molécule	H_2	Cl_2	Br_2
T_v [K]	6220	808	463

Données :

Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A \simeq 6,022 \times 10^{23}$ mol^{-1}.

EXERCICE 5 Anomalie de Schottcky (⋆⋆)

Soit un système composé d'un grand nombre N de molécules indépendantes en équilibre avec un thermostat à la température T. Chacune de ces molécules peut se trouver dans l'un des trois états de niveaux d'énergie $\epsilon_1 = 0$, $\epsilon_2 = \epsilon$ et $\epsilon_3 = 10\epsilon$ avec $\epsilon > 0$. Ces états sont supposés non dégénérés.

1. Déterminer les expressions de l'énergie interne molaire U_m et de la capacité thermique molaire C_m de ce système.
2. Représenter les variations de C_m en fonction de la température. Commenter l'allure obtenue.
3. Préciser le domaine de température dans lequel les deux premiers niveaux sont pratiquement les seuls occupés.

EXERCICE 6 Capacité thermique des solides (⋆⋆)

On considère un solide que l'on modélise par un ensemble de N atomes de masse m positionnés sur N sites discernables, et oscillant autour de leur position d'équilibre. On repère par (x, y, z) les coordonnées d'un atome par rapport à sa position d'équilibre, représentée en *Figure 4*.

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

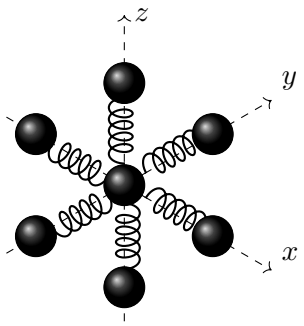


Fig 4. Modélisation d'un atome dans un cristal.

On suppose de plus que pour de faibles amplitudes d'oscillations, la force de rappel qui ramène l'atome à sa position d'équilibre est une force de rappel linéaire de la forme $\overrightarrow{F} = -k\sqrt{x^2+y^2+z^2}\,\overrightarrow{u_r}$.

PARTIE A : Modèle de Dulong et Petit :

1. Donner l'expression, à une constante près, de l'énergie mécanique ϵ_m de l'atome en fonction de x, y, z, $\dot{x}$, $\dot{y}$ et $\dot{z}$.
2. Énoncer le théorème d'équipartition et en déduire la capacité thermique molaire $C_{V,m}$ d'un solide en fonction de $R \simeq 8,314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$. Calculer sa valeur. La théorie est-elle en accord avec l'expérience ?

Matériau	Au	Cu	Fe	Zn	Al
$C_{V,m}$ ($\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$)	$25,42$	$24,4$	$24,8$	$24,9$	$24,2$

PARTIE B : Modèle d'Einstein :

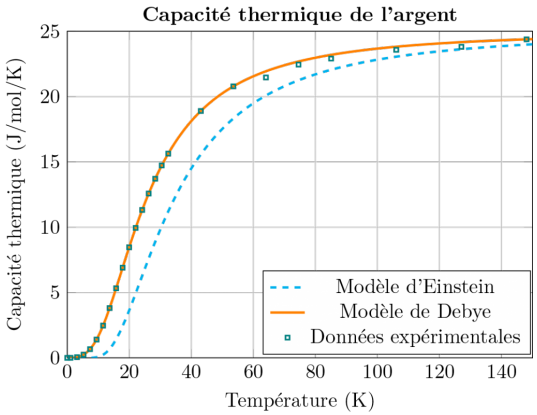


Fig 5. Capacité thermique de l'argent.

À basse température, on observe une chute dans la capacité thermique des solides, alors que le modèle de Dulong et Petit prévoit une capacité thermique constante. Pour prendre en compte ces observations, on utilise le modèle d'Einstein qui considère que chacun des N atomes qui compose le cristal peut avoir des énergies ϵ_{n_x,n_y,n_z} tels que :

$$\epsilon_{n_x,n_y,n_z} = \hbar\omega_0\left(n_x+n_y+n_z+\frac{3}{2}\right)$$

avec n_x, n_y et n_z trois entiers naturels. On note $n = n_x+n_y+n_z$. Les populations N_1 et N_2 de deux niveaux d'énergie respective ϵ_1 $(n=1)$ et ϵ_2 $(n=2)$ vérifient une statistique de Maxwell-Boltzmann : $\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\epsilon_2-\epsilon_1}{k_B T}}$, avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

3. Exprimer la population N_n qui peuple un état d'énergie ϵ_n en fonction de la population N_0 qui peuple l'état fondamental d'énergie nulle. Que représente ω_0 ?

Il existe plusieurs micro-états (donnés par le triplet n_x, n_y, n_z) tels que $n_x+n_y+n_z = n$, autrement dit, présentant le même niveau d'énergie. Pour trouver le nombre de configurations conduisant au même niveau d'énergie, il faut considérer les nombre de façons de distribuer n éléments identiques dans 3 tiroirs distincs.

4. Montrer que le nombre de micro-états g_n conduisant au même niveau d'énergie ϵ_n est :

$$g_n = \frac{(n+1)(n+2)}{2}$$

5. Le solide étant constitué de N atomes, exprimer N en fonction de N_0 et $X = \beta\hbar\omega_0$.
6. Montrer que la population g_nN_n de l'état d'énergie $\epsilon_n = n\hbar\omega_0$ s'exprime en fonction du nombre N d'atomes dans l'ensemble du solide suivant l'expression suivante :

$$g_nN_n = N\left(1-e^{-X}\right)^3 e^{-nX}$$

7. En déduire l'expression de l'énergie moyenne du solide :

$$\langle\epsilon\rangle = \sum_{n=0}^{+\infty}\epsilon_n \times g_nN_n$$

ainsi que sa capacité thermique molaire $C_{V,m}$.

8. Tracer $C_{V,m}(T)$. Identifier une température (T_E) caractéristique de vibration des atomes et retrouver la loi de Dulong et Petit dans une certaine gamme de températures.

Données :

$$\sum_{n=0}^{+\infty} n(n+1)(n+2)e^{-an} = \frac{6e^{3a}}{(e^a-1)^4} \quad \text{avec} \quad a>0$$

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/

Pour aller plus loin

EXERCICE 7 Niveaux dégénérés d'énergie (⋆)

On considère un système de N particules pouvant exister dans 4 états quantiques différents :

- 1 état dans lequel l'énergie de la particule est nulle.
- 3 états dans lesquels l'énergie est égale à ϵ.

Les particules, indépendantes entre elles, sont à l'équilibre avec un thermostat de température T. La probabilité pour une particule d'être dans un état quantique donné est proportionnelle au facteur de BOLTZMANN de cet état.

1. Exprimer pour une particule donnée :
   - la probabilité qu'elle soit dans l'état quantique d'énergie nulle,
   - la probabilité qu'elle soit dans un état quantique donné d'énergie ϵ,
   - la probabilité qu'elle soit au niveau d'énergie nulle,
   - la probabilité qu'elle soit au niveau d'énergie ϵ.
2. Quelle est la condition pour que le système contienne, en moyenne, plus de particules d'énergie ϵ que de particules d'énergie nulle ?
3. Vers quelle limite tend l'énergie du système lorsque la température tend vers l'infini ?

Viser l'X

EXERCICE 8 Pression cinétique (⋆⋆⋆)

On cherche à modéliser l'effet de l'air sur une plaque rigide de masse M reliée à un ressort de constante de raideur k et de longueur à vide ℓ_0.

On suppose pour cela, que les particules de l'air, de masse m, entrent en collision avec la plaque à intervalles réguliers et qu'elles possèdent toutes la même vitesse u.

1. Décrire le mouvement de la plaque et faire apparaître une force de frottement.
2. Que se passe-t-il si toutes les particules qui composent le gaz n'ont pas la même vitesse u ?

Document sous licence Creative Commons « Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale 3.0 non transposé (CC BY-NC 3.0) ».
Pour plus d'informations : creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/