Physique Statistique

Chapitre 7
Gaz Parfaits :Approche par la Mécanique Statistique

1 – Introduction

Soient **N** particules indépendantes de masse **m** dans un volume **V**. On aura :

$$n = \frac{N}{V} << n_q = \left(\frac{8\pi mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$

$n<<n_q$ signifie que le gaz est dilué, nous sommes dans le cas des gaz parfaits. Nous avons vu que dans ces conditions les statistiques Bose-Einstein et Fermi-Dirac sont identiques.

Rappel :

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{kT}\right)+1} \qquad f_{BE}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{kT}\right)-1}$$

Dans le cas des gaz parfaits : $f(\varepsilon) \approx \exp(\frac{-\varepsilon+\mu}{\tau})$

L'occupation moyenne est donnée par :

$$f(\varepsilon) = \overline{N}(\varepsilon) \approx \lambda \exp(\frac{-\varepsilon}{\tau}) \qquad \text{avec} \qquad \lambda = \exp\frac{\mu}{\tau} \qquad (1)$$

2 – Potentiel chimique d'un gaz parfait de N particules

Nous nous plaçons dans le cas de gaz monoatomiques avec mouvement de translation sans spin :

$N = \overline{N} = \sum_s f(\varepsilon_s)$ La sommation se fait sur toutes les orbitales d'énergie ε_s d'une particule. En utilisant la relation (1), nous trouvons :

$$N = \lambda \sum_s \exp(\frac{-\varepsilon_s}{\tau}) \qquad (2)$$

On remarque que $Z_1 = \sum_s \exp(\frac{-\varepsilon_s}{\tau})$ soit la fonction de partition d'une particule.

Or : $Z_1 = n_q V$ avec $n_q = \left(\frac{8\pi mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2}$ où m est la masse de a particule

Donc : $N = \lambda Z_1 = \lambda n_q V$ Donc $\lambda = \frac{N}{n_q V} = \frac{n}{n_q} = \exp\frac{\mu}{\tau}$

On en déduit : $\boxed{\mu = kT \ln\frac{n}{n_q} = \tau \ln\frac{n}{n_q}}$

En décomposant, on obtient :

$$\mu = kT(\ln n - \ln n_q)$$

$$n = \frac{N}{V} \quad \text{donc} \quad \ln n = \ln N - \ln V$$

$$n_q = \left(\frac{8\pi mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2} \text{ d'où } \quad \ln n_q = \frac{3}{2}\ln kT + \frac{3}{2}\ln\frac{8\pi m\hbar^2}{\hbar^2}$$

Donc $\mu = kT\left[\ln N - \ln V - \frac{3}{2}\ln kT + \frac{3}{2}\ln\frac{\hbar^2}{8\pi m}\right]$

Donc $\mu(T,N,V)$, le potentiel chimique est une fonction de T, N et V. Le potentiel chimique augmente avec la température et la concentration de molécules.

Remarques :

a) Si le zéro de l'échelle d'énergie est décalé de Δ, c'est à dire si le zéro de l'énergie cinétique de l'orbitale $\varepsilon_0 = \Delta$ au lieu de $\varepsilon_0 = 0$, alors le potentiel chimique est décalé de Δ .

$$\mu = \Delta + kT\ln\frac{n}{n_q} = \Delta + \tau\ln\frac{n}{n_q}$$

b) Si les atomes ont un spin s, alors dans le calcul des orbitales, voir (2), il faut multiplier par la multiplicité des spins 2s+1.

Par exemple dans le cas d'un gaz d'électrons de spin $s = \frac{1}{2}$, la multiplicité sera : $2s+1 = 2$. $N = \lambda Z_1(2s+1)$. Dans ce cas, on remplace donc Z_1 par $2Z_1$, n_q par $2n_q$ et λ par $\frac{n}{2n_q}$.

On en déduit donc : $\mu = kT\ln\frac{n}{2n_q} = kT\left[\ln\frac{n}{n_q} - \ln 2\right]$

c) Si le gaz n'est pas mono atomique, il faudra rajouter les états d'énergie interne de vibration et de rotation dans la fonction de partition. Le potentiel chimique aura un terme supplémentaire $-\tau\ln Z_{\text{int}}$ où Z_{int} est la fonction de partition des degrés de liberté internes de la molécule.

3 – <u>Energie libre d'un gaz parfait</u>

Nous avons vu que $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$ $\qquad F(N,T,V) = \int_1^N \mu\, dN$

Or $\mu = \tau(\ln\frac{n}{n_q})$ donc : $F(N,T,V) = \tau\int_1^N (\ln\frac{n}{n_q})dN$

En remplaçant n par sa valeur $\frac{N}{V}$ et n_q par sa valeur : $\left(\frac{8\pi m\tau}{\hbar^2}\right)^{3/2}$

On obtient: $F = \int_0^N \tau(\ln N - \ln V - \frac{3}{2}\ln\tau + \frac{3}{2}\ln\frac{\hbar^2}{8\pi m})dN$

On démontre par intégration par partie que : $\int \ln x\, dx = x\ln x - x$

D'où $F = \tau\left[N\ln N - N - N\ln V - \frac{3}{2}N\ln\tau + \frac{3}{2}N\ln\frac{\hbar^2}{8\pi m}\right]_1^N$

$$F = N\tau\left[\ln N - 1 - \ln V - \frac{3}{2}\ln\tau + \frac{3}{2}\ln\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right]_O^N$$

$$\boxed{F = N\tau\left[\ln\frac{n}{n_q} - 1\right] = NkT\left[\ln\frac{n}{n_q} - 1\right] = N(\mu - \tau)}$$

Rappel :

On avait : $\mu = kT\ln\frac{n}{n_q}$

Donc on aurait pu calculer directement :

$$F = \int_0^N \mu\, dN = NkT\left[\ln\frac{n}{n_q} - 1\right]$$

On pourrait aussi écrire : $\boxed{F = N(\mu - \tau)}$

4 –<u>Pression d'un gaz parfait</u>

Nous savons que $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,\tau}$

Or nous venons de voir que $F = N\tau\left[\ln N - 1 - \ln V - \frac{3}{2}\ln\tau + \frac{3}{2}\ln\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right]$

Que l'on peut ré-écrire $F = N\tau\left[-\ln V + Cte\right]$

Donc $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,\tau} = \frac{N\tau}{V}$

On retrouve la loi des gaz parfaits :

$$\boxed{pV = N\tau = NkT}$$

Si $N = N_A$ le nombre d'Abogadro, c'est à dire une mole, alors

$$pV = N_A kT = RT \text{ pour une mole}$$

5 –Energie d'un gaz parfait

Nous savons que $F = U - \tau\sigma = U - TS$

Avec $\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N}$

On en déduit : $U = F - \tau\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N} = -\tau^2\left(\frac{\partial F/\tau}{\partial \tau}\right)_{V,N}$

En effet :

$\left(\frac{y(x)}{x}\right)' = \frac{xy' - y}{x^2}$ D'où $-x^2(y/x)' = y - xy'$,

C'est ce qu'il fallait démontrer en prenant $y(x) \equiv F(\tau)$ et $x \equiv \tau$

Donc : $U = F - \tau\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N} = -\tau^2\left(\frac{\partial \frac{F}{\tau}}{\partial \tau}\right)_{V,N}$

Comme $F = N\tau\left[\ln N - 1 - \ln V - \frac{3}{2}\ln\tau + \frac{3}{2}\ln\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right]$

Alors, $\frac{F}{\tau} = N\left[\ln N - 1 - \ln V - \frac{3}{2}\ln\tau + \frac{3}{2}\ln\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right]$

D'où $\frac{\partial F/\tau}{\partial \tau} = -\frac{3}{2}\frac{N}{\tau}$

Finalement : $U = -\tau^2\left(\frac{-3N}{2\tau}\right) = \frac{3}{2}N\tau$

Soit : $\boxed{U = \frac{3}{2}NkT}$

$\frac{1}{2}kT$ par degré de liberté de translation, puisque nous avons supposé que les molécules n'avaient pas d'autre degré de liberté : pas de rotation, pas de vibration.

6 - Entropie d'un gaz parfait

L'entropie est donnée par $\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N}$

Nous avons vu que : $F = N\tau\left[\ln\frac{n}{n_q} - 1\right]$

Donc : $\frac{\partial F}{\partial \tau} = N\left[\ln\frac{n}{n_q} - 1\right] + N\left[\frac{-3}{2}\right]$

Car $n_q = \left(\frac{8\pi m\tau}{\hbar^2}\right)^{3/2}$ et en dérivant $\ln n_q$ par rapport à τ on obtient $\frac{3}{2}$

Finalement :

$$\sigma = -N\left[\ln\frac{n}{n_q} - 1\right] - N\left[\frac{-3}{2}\right]$$

Finalement : $\boxed{\sigma = N\left[\ln\frac{n_q}{n} + \frac{5}{2}\right]}$ et $\boxed{S = kN\left[\ln\frac{n_q}{n} + \frac{5}{2}\right]}$

En régime classique les gaz sont très dilués, donc $n << n_q$ d'où $\frac{n_q}{n} >> 1$

Ce qui fait que l'entropie est positive. Il y a du désordre dans un gaz dilué, on pouvait s'en douter…

7 – Chaleur spécifique d'un gaz parfait

7.1 Chaleur spécifique à volume constant

Nous avions vu que $C_v = \tau\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\tau}\right)_{V,N}$

$\sigma = N\left[\ln\frac{n_q}{n} + \frac{5}{2}\right]$, et en remplaçant n_q par sa valeur $n_q = \left(\frac{8\pi m\tau}{\hbar^2}\right)^{3/2}$

D'où $\sigma = N(\frac{3}{2}\ln\tau + Cte)$

On en déduit : $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\tau}\right)_{V,N} = N\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{3}{2}\ln\tau + Cte\right)$

Finalement : $C_v = \frac{3}{2}N$ ou $\boxed{C_v = \frac{3}{2}N\,\mathrm{k}}$ suivant les unités choisies. On a aussi :

$$\boxed{C_v = \frac{3}{2}R}$$

7.2 Chaleur spécifique à pression constante

Nous avons : $dU = dQ + dW = \tau d\sigma - pdV$

D'où $\tau d\sigma = dU + pdV$

Or $C_p = \tau\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\tau}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial\tau}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial\tau}\right)_p$

Or $U = \frac{3}{2} N\tau$ ne dépend que de la température, et ne dépend donc pas de la pression ou du volume. Donc $\left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_V = C_V$

Comme $pV = N\tau$ alors $V = \frac{N\tau}{p}$ donc $\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_p = \frac{N}{p}$

On en déduit : $C_p = \frac{3}{2}N + N = \frac{5}{2}N$

On a donc $C_p = \frac{5}{2}N$ ou $\boxed{C_p = \frac{5}{2}Nk}$ $\boxed{C_p = \frac{5}{2}R}$

On déduit : $\boxed{\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}}$

8 – Potentiel chimique et énergie interne d'un gaz parfait

8.1 Gaz monoatomique

Nous supposons qu'il n'y a qu'un mouvement de translation, pas de rotation, ni de vibration. Nous avons vu au paragraphe 2, que le potentiel chimique d'un tel gaz était donné par : $\mu = \tau \ln \frac{n}{n_q}$

avec $\lambda = \frac{N}{n_q V} = \exp\frac{\mu}{\tau}$, $Z_1 = n_q V$ et $n_q = \left(\frac{8\pi mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2}$

8.2 Gaz polyatomique

Dans ce cas, en plus de la translation, les molécules sont sujettes à de la rotation et des vibrations.

L'énergie totale pour une orbitale Φ_n sera :

$\varepsilon_n = \varepsilon_s + \varepsilon_i$ où ε_s est l'énergie de translation et ε_i l'énergie interne de vibration et rotation.

Dans le cas classique, la fonction de partition s'écrit:

$$Z = \sum_N \sum_{\varepsilon_s} \exp\frac{N(\mu - \varepsilon_s)}{\tau} = \sum_N \sum_{\varepsilon_s} \lambda^N \exp\frac{-N\varepsilon_s}{\tau}$$

Pour un niveau donné ε_s, la fonction de partition s'écrit :

$$Z = 1 + \lambda \exp\frac{-\varepsilon_s}{\tau} + \lambda^2 \exp\frac{-2\varepsilon_s}{\tau} + ...$$

Pour un gaz parfait, le taux d'occupation d'énergie supérieure est faible, on néglige donc les niveaux supérieurs, il ne reste plus que :

$$\boxed{Z = 1 + \lambda \exp\frac{-\varepsilon_s}{\tau}}$$

On n'utilise donc que deux termes : N=0 et N=1, comme dans le cas des fermions, alors que les gaz parfaits sont des bosons.

Si on rajoute l'énergie interne ε_i , on obtient :

$$Z = 1 + \lambda \sum_i \exp\frac{-(\varepsilon_s + \varepsilon_i)}{\tau} = 1 + \lambda \exp\frac{-\varepsilon_s}{\tau} \sum_i \exp\frac{-\varepsilon_i}{\tau}$$

La fonction de partition des énergies internes s'écrit :

$$Z_i = \sum_i \exp\frac{-\varepsilon_i}{\tau}$$

D'où $\boxed{Z = 1 + \lambda Z_i \exp\frac{-\varepsilon_s}{\tau}}$

La probabilité que l'orbitale translationnelle ε_n soit occupée, indépendamment des états internes de la molécule est donnée par :

$$f(\varepsilon_n) = \frac{\sum_i \lambda \exp\frac{-(\varepsilon_i + \varepsilon_s)}{\tau}}{\sum_N \sum_{\varepsilon_s} \lambda^N \exp\frac{-\varepsilon_s}{\tau}} = \frac{\lambda Z_i \exp\frac{-\varepsilon_s}{\tau}}{1 + \lambda Z_i \exp\frac{-\varepsilon_s}{\tau}}$$

Comme $\lambda Z_i \exp\frac{-\varepsilon_s}{\tau} << 1$

donc $\boxed{f(\varepsilon_n) \approx \lambda Z_i \exp\frac{-\varepsilon_n}{\tau}}$

Finalement, dans le cas des gaz polyatomiques, il suffit de remplacer λ par λZ_i .

$\lambda = \frac{n}{n_q}$ quand il n'y a pas d'énergie interne dans la molécule.

$\lambda Z_i = \frac{n}{n_q}$ on en déduit : $\lambda = \frac{n}{n_q Z_i}$

Or $\lambda = \exp\frac{\mu}{\tau}$ d'où $\mu = \tau \ln\lambda = \tau\left(\ln\frac{n}{n_q} - \ln Z_i\right)$

Nous avons vu que $F = N(\mu - \tau)$

Pour un gaz d'électrons de spin $S = \frac{1}{2}$, on calcule $Z_i = 2S + 1 = 2$

Donc : $F = N\tau(\ln\frac{n}{n_q} - 1 - \ln Z_i)$