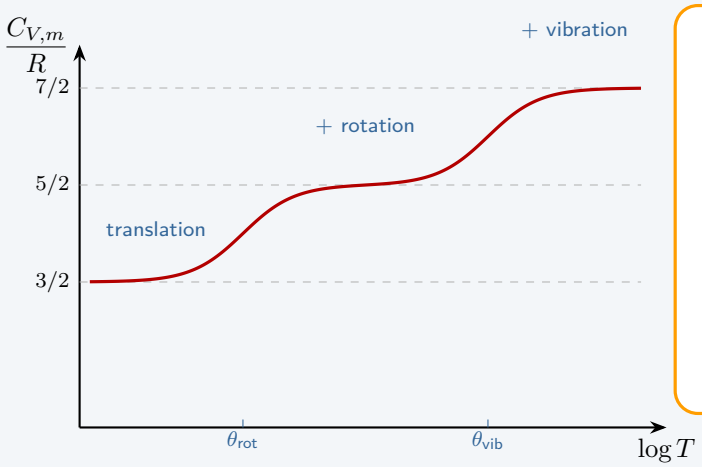
LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

Classes préparatoires aux grandes écoles
MP — Physique-chimie
Année 2026-2027

T3 THERMODYNAMIQUE

Systèmes à spectre discret, capacités thermiques classiques

Fonction de partition — Énergie moyenne et fluctuations — Système à deux niveaux — Particules dans un puits infini — Théorème d'équipartition — Capacités thermiques des gaz et des solides



La beauté et la clarté de la théorie dynamique, qui affirme que la chaleur et la lumière sont des modes de mouvement, sont aujourd'hui obscurcies par deux nuages.

— Lord Kelvin, conférence « Nineteenth-Century Clouds over the Dynamical Theory of Heat and Light », Royal Institution (27 avril 1900)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Capacités thermiques classiques »

T3 — Spectre discret

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Exprimer la probabilité d'occupation d'un état d'énergie non dégénéré par une particule indépendante (normalisation, fonction de partition) et exploiter un rapport de probabilités.
- Exprimer, sous forme de sommes sur les états, l'énergie moyenne et l'écart quadratique énergétique ; les relier à la capacité thermique.
- Expliquer pourquoi les fluctuations relatives d'énergie régressent quand la taille du système augmente.
- Étudier complètement un système à deux niveaux $\pm\varepsilon$: populations, énergie moyenne, capacité thermique, fluctuations, limites basse et haute température.
- Déterminer l'énergie moyenne de particules dans un puits infini quand k_BT est grand devant l'énergie de confinement ; énoncer et exploiter le théorème d'équipartition.
- Dénombrer les degrés de liberté quadratiques et en déduire les capacités thermiques molaires des gaz (mono- et diatomiques) et des solides (Dulong et Petit).

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. On s'appuie sur la loi de Boltzmann (chapitre T2) et sur la quantification de l'énergie (MPSI, chapitre Q1 de MP). Notation constante : $\beta = \frac{1}{k_BT}$. La simulation PhysioNova « Capacités thermiques classiques » trace la capacité thermique d'un gaz diatomique et d'un solide en fonction de la température et montre le dégel des degrés de liberté.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Probabilités d'occupation sur un spectre discret . . . 3
I.1 Fonction de partition . . . 3
II Énergie moyenne et fluctuations . . . 3
II.1 Une particule . . . 3
II.2 Système de N particules indépendantes . . . 4
III Système à deux niveaux non dégénérés . . . 5
III.1 Modèle et exemples . . . 5
III.2 Populations et énergie moyenne . . . 5
III.3 Capacité thermique et fluctuations . . . 6
IV Particules dans un puits de potentiel infini . . . 7
IV.1 Énergie de confinement et approximation classique . . . 7
V Théorème d'équipartition de l'énergie . . . 8
V.1 Approximation classique . . . 8
VI Capacités thermiques classiques des gaz et des solides . . . 9
VI.1 Gaz parfaits dilués . . . 9
VI.2 Solides : modèle d'Einstein classique . . . 10
VII Synthèse . . . 11
VIII Exercices d'approfondissement . . . 11
IX Classiques des concours . . . 12

I Probabilités d'occupation sur un spectre discret

I.1 Fonction de partition

Une particule indépendante, en équilibre avec un thermostat à la température T, peut occuper des états **non dégénérés** d'énergies $E_1 < E_2 < \dots$ (spectre discret, conséquence de la quantification). D'après la loi de Boltzmann, $P_i = A\,\mathrm{e}^{-\beta E_i}$.

Probabilité d'occupation R D

La condition de normalisation $\sum_i P_i = 1$ donne $A = \frac{1}{Z}$, où Z est la **fonction de partition** de la particule :

$$P_i = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i}}{Z} \qquad Z = \sum_i \mathrm{e}^{-\beta E_i} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Pour N particules indépendantes, la population moyenne de l'état i est $\langle N_i \rangle = N P_i$, et $\frac{\langle N_j \rangle}{\langle N_i \rangle} = \mathrm{e}^{-\beta(E_j - E_i)}$.

Démonstration. $\sum_i A\,\mathrm{e}^{-\beta E_i} = AZ = 1$. Z est un nombre sans dimension qui dépend de T ; il mesure, en ordre de grandeur, le nombre d'états effectivement accessibles à la température T (ceux pour lesquels $E_i - E_1 \lesssim k_B T$).

> **Remarque**
>
> **Origine des énergies.** Changer l'origine des énergies ($E_i \to E_i + E_0$) multiplie Z par $\mathrm{e}^{-\beta E_0}$ mais ne change pas les probabilités. Ainsi, $Z \to 1$ quand $T \to 0$ si l'on prend l'origine au niveau fondamental : seul le fondamental est occupé.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 **Particule à trois niveaux** ✦✧✧✧✧

Une particule indépendante peut occuper trois états non dégénérés d'énergies 0, ε et 2ε ($\varepsilon > 0$), au contact d'un thermostat.

Q-1) Exprimer Z et les trois probabilités en fonction de $x = \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}$.

Q-2) Calculer les probabilités pour $k_B T = \varepsilon$ et $k_B T = \frac{\varepsilon}{2}$. Commenter.

Q-3) Quelles sont les limites des probabilités pour $T \to 0$ et $T \to \infty$?

II Énergie moyenne et fluctuations

II.1 Une particule

L'énergie E d'une particule en contact avec un thermostat n'est pas fixée : elle **fluctue** au gré des échanges avec le thermostat. C'est une variable aléatoire qui prend la valeur E_i avec la probabilité P_i.

Énergie moyenne et écart quadratique R D

$$\langle E \rangle = \sum_i P_i E_i = \frac{1}{Z} \sum_i E_i\,\mathrm{e}^{-\beta E_i} \qquad (\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \sum_i P_i E_i^2 - \Big(\sum_i P_i E_i \Big)^2$$

Expressions à partir de la fonction de partition :

$$\langle E\rangle = -\frac{\mathrm{d}\ln Z}{\mathrm{d}\beta} \qquad (\Delta E)^2 = \frac{\mathrm{d}^2\ln Z}{\mathrm{d}\beta^2} = -\frac{\mathrm{d}\langle E\rangle}{\mathrm{d}\beta}$$

Démonstration. $\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta} = -\sum_i E_i \mathrm{e}^{-\beta E_i}$, donc $-\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta} = \langle E\rangle$. En dérivant à nouveau : $-\frac{\mathrm{d}\langle E\rangle}{\mathrm{d}\beta} = \frac{1}{Z}\sum_i E_i^2 \mathrm{e}^{-\beta E_i} - \frac{1}{Z^2}\left(\sum_i E_i \mathrm{e}^{-\beta E_i}\right)^2 = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2$.

Fluctuations et capacité thermique R D

La capacité thermique (à volume constant) associée à une particule est $c = \frac{\mathrm{d}\langle E\rangle}{\mathrm{d}T}$. Comme $\mathrm{d}\beta = -\frac{\mathrm{d}T}{k_B T^2}$:

$$(\Delta E)^2 = k_B T^2\, c$$

Un système dont l'énergie fluctue beaucoup à T donnée a une grande capacité thermique, et réciproquement.

Démonstration. $(\Delta E)^2 = -\frac{\mathrm{d}\langle E\rangle}{\mathrm{d}\beta} = -\frac{\mathrm{d}\langle E\rangle}{\mathrm{d}T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\beta} = c\,k_B T^2$.

II.2 Système de N particules indépendantes

Énergie interne et fluctuations relatives R D

L'énergie d'un système de N particules indépendantes et identiques est la somme de N variables aléatoires indépendantes de même loi :

$$U = \langle E_{\text{tot}}\rangle = N\langle E\rangle \qquad \Delta E_{\text{tot}} = \sqrt{N}\,\Delta E \qquad \frac{\Delta E_{\text{tot}}}{\langle E_{\text{tot}}\rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}}\,\frac{\Delta E}{\langle E\rangle}$$

On identifie l'énergie interne U à l'énergie moyenne du système ; sa capacité thermique est $C = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = Nc$, et $(\Delta E_{\text{tot}})^2 = k_B T^2 C$.

Démonstration. La moyenne d'une somme est la somme des moyennes. Pour des variables **indépendantes**, les variances s'ajoutent (les termes croisés $\langle (E_k - \langle E\rangle)(E_\ell - \langle E\rangle)\rangle$ sont nuls) : $(\Delta E_{\text{tot}})^2 = N(\Delta E)^2$.

Caractère quasi certain des grandeurs thermodynamiques R

Les fluctuations relatives régressent comme $\frac{1}{\sqrt{N}}$. Pour un système macroscopique ($N \sim 10^{23}$), elles sont de l'ordre de 10^{-12} : l'énergie d'un système en contact avec un thermostat est, en pratique, **égale à sa moyenne** U. C'est ce qui justifie la thermodynamique classique, où U, T, P sont des grandeurs bien définies, sans fluctuations mesurables.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Les fluctuations **absolues** augmentent avec N (comme $\sqrt{N}$) ; ce sont les fluctuations **relatives** qui diminuent.
- L'additivité des variances exige l'**indépendance** des particules.
- Pour un système mésoscopique ou nanométrique ($N \sim 10^3$), les fluctuations relatives ($\sim 3\,\%$) ne

sont plus négligeables.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 2 **Énergie moyenne du système à trois niveaux** ✦✦✧✧✧

On reprend la particule à trois niveaux 0, ε, 2ε.

Q-1) Calculer $\langle E\rangle$ pour $k_BT=\varepsilon$, directement puis à l'aide de Z.

Q-2) Quelle est la limite de $\langle E\rangle$ à haute température ? Peut-elle dépasser cette valeur ?

EXERCICE 3 **Ordres de grandeur des fluctuations** ✦✧✧✧✧

L'écart relatif $\frac{\Delta E}{\langle E\rangle}$ d'une particule est de l'ordre de 1. Évaluer les fluctuations relatives de l'énergie d'un système de N particules indépendantes pour $N=100$, $N=10^6$ (nanoparticule) et $N=6\times10^{23}$. Conclure.

III Système à deux niveaux non dégénérés

III.1 Modèle et exemples

On considère N particules indépendantes, chacune pouvant occuper deux états non dégénérés d'énergies $-\varepsilon$ et $+\varepsilon$ ($\varepsilon>0$), en équilibre avec un thermostat à la température T.

Définition — Exemples de systèmes à deux niveaux R

- **Spin $\frac{1}{2}$ dans un champ magnétique** (paramagnétisme) : un moment magnétique $\vec{\mu}$ ne peut être que parallèle ou antiparallèle à $\vec{B}$, d'énergies $\mp\mu B$; $\varepsilon=\mu B$. Électrons non appariés d'un sel paramagnétique, protons en RMN et en IRM.
- **Molécule d'ammoniac** NH_3 : l'atome d'azote peut être d'un côté ou de l'autre du plan des hydrogènes ; l'effet tunnel donne deux niveaux séparés de $10^{-4}\,\mathrm{eV}$ (raie à $24\,\mathrm{GHz}$ du premier maser).
- **Défauts à deux positions** dans un cristal ou un verre ; atome à deux niveaux électroniques isolés.

III.2 Populations et énergie moyenne

Populations R D

$$Z=\mathrm{e}^{\beta\varepsilon}+\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}=2\cosh(\beta\varepsilon)\qquad \langle N_-\rangle=N\frac{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon}}{2\cosh(\beta\varepsilon)}\qquad \langle N_+\rangle=N\frac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}{2\cosh(\beta\varepsilon)}$$

où N_- et N_+ désignent les populations des niveaux $-\varepsilon$ et $+\varepsilon$; $\frac{\langle N_-\rangle-\langle N_+\rangle}{N}=\tanh(\beta\varepsilon)$.

Énergie interne R D

$$\langle E\rangle=-\varepsilon\tanh\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)\qquad U=-N\varepsilon\tanh\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)$$

- **Basse température** ($k_BT\ll\varepsilon$) : $U\to-N\varepsilon$; toutes les particules sont dans le niveau bas.
- **Haute température** ($k_BT\gg\varepsilon$) : $U\approx-\frac{N\varepsilon^2}{k_BT}\to0^-$; les niveaux tendent vers l'équipeuplement,

sans jamais l'atteindre ni le dépasser : U reste négatif.

Démonstration. $\langle E\rangle = \frac{-\varepsilon e^{\beta\varepsilon}+\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{2\cosh\beta\varepsilon} = -\varepsilon\tanh(\beta\varepsilon)$, ou $-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\ln(2\cosh\beta\varepsilon)$. Limites : $\tanh u \to 1$ pour $u\to\infty$ et $\tanh u \approx u$ pour $u\to 0$.

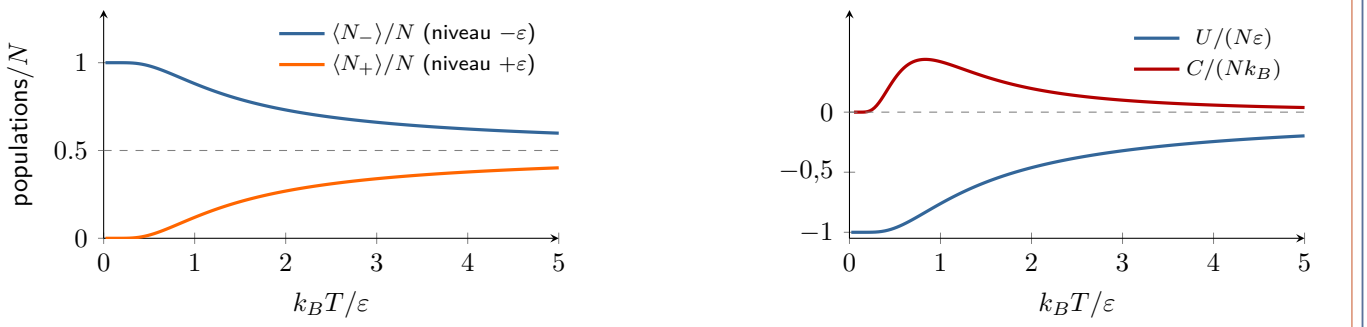


Fig. 1 : Système à deux niveaux $\pm\varepsilon$: populations (à gauche), énergie interne et capacité thermique (à droite) en fonction de la température réduite.

III.3 Capacité thermique et fluctuations

Capacité thermique du système à deux niveaux R D

$$C = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = Nk_B\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)^2\frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)} = Nk_B\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)^2\left[1-\tanh^2\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)\right]$$

$C\to 0$ à basse **et** à haute température ; C passe par un maximum $C_{\max}\approx 0,44\,Nk_B$ pour $k_BT\approx 0,83\,\varepsilon$ (« anomalie de Schottky »).

Démonstration. $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\tanh\frac{\varepsilon}{k_BT} = -\frac{\varepsilon}{k_BT^2}\frac{1}{\cosh^2(\varepsilon/k_BT)}$, d'où C. Avec $x=\frac{\varepsilon}{k_BT}$, $\frac{C}{Nk_B}=\frac{x^2}{\cosh^2 x}$, nul en $x\to 0$ et $x\to\infty$; sa dérivée s'annule pour $x\tanh x = 1$, soit $x\approx 1,20$.

Interprétation. À basse température, l'agitation thermique ne peut pas peupler le niveau haut : le système est « gelé », son énergie ne varie pas avec T. À haute température, les deux niveaux sont presque équipeuplés et le restent : l'énergie ne varie plus. La capacité thermique n'est notable que pour $k_BT\sim\varepsilon$, quand une petite variation de T fait passer des particules d'un niveau à l'autre. Contrairement à un gaz, le système à deux niveaux a une énergie **bornée** ($U\le 0$) : il sature.

Fluctuations d'énergie R D

Pour une particule, $E=\pm\varepsilon$ donc $\langle E^2\rangle=\varepsilon^2$ et

$$(\Delta E)^2 = \varepsilon^2\left[1-\tanh^2(\beta\varepsilon)\right] = \frac{\varepsilon^2}{\cosh^2(\beta\varepsilon)} = k_BT^2\,\frac{C}{N}$$

On vérifie sur cet exemple le lien général entre fluctuations et capacité thermique ; les fluctuations sont maximales quand les deux niveaux sont équipeuplés.

Remarque

Paramagnétisme et loi de Curie. Pour des moments μ dans un champ B ($\varepsilon=\mu B$), le moment

magnétique moyen par particule vaut $\langle \mu_z \rangle = \mu \tanh \frac{\mu B}{k_B T}$. À haute température, $\langle \mu_z \rangle \approx \frac{\mu^2 B}{k_B T}$: l'aimantation est proportionnelle à $\frac{B}{T}$ (loi de Curie, 1895). À basse température, elle sature à μ par particule.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 4 Paramagnétisme d'un sel

Un sel paramagnétique contient des ions de moment magnétique $\mu = 9{,}27 \times 10^{-24}\,\mathrm{J \cdot T^{-1}}$ (un magnéton de Bohr), placés dans un champ $B = 1{,}00\,\mathrm{T}$.

Q-1) Calculer $\frac{\mu B}{k_B T}$ à $300\,\mathrm{K}$, à $4{,}2\,\mathrm{K}$ (hélium liquide) et à $1{,}0\,\mathrm{K}$.

Q-2) En déduire l'excès relatif $\frac{N_- - N_+}{N}$ dans les trois cas. Dans quel cas la loi de Curie est-elle valable ?

Q-3) Calculer le rapport $\frac{C}{N k_B}$ à $1{,}0\,\mathrm{K}$. À quelle température la capacité thermique de ces spins est-elle maximale ?

EXERCICE 5 Maximum de la capacité thermique

Q-1) On pose $x = \frac{\varepsilon}{k_B T}$. Montrer que le maximum de $f(x) = \frac{x^2}{\cosh^2 x}$ vérifie $x \tanh x = 1$.

Q-2) Résoudre numériquement cette équation (dichotomie ou méthode de Newton, par exemple avec Python) et en déduire $k_B T_{\max}$ et $C_{\max}$.

IV Particules dans un puits de potentiel infini

IV.1 Énergie de confinement et approximation classique

Une particule de masse m confinée dans un puits infini de largeur L (mouvement à une dimension) a pour niveaux d'énergie non dégénérés (MPSI ; chapitre Q3)

$$E_n = n^2 E_1, \qquad E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}, \qquad n \in \mathbb{N}^*.$$

E_1 est l'**énergie de confinement**. Si $E_1 \ll k_B T$, de très nombreux niveaux sont peuplés, et l'écart entre niveaux voisins est petit devant $k_B T$ dans toute la zone peuplée : on peut remplacer les sommes sur n par des intégrales.

Énergie moyenne dans la limite $E_1 \ll k_B T$ R D

$$\langle E \rangle = \frac{k_B T}{2} \qquad U = N \frac{k_B T}{2}$$

indépendamment de m et de L. On retrouve la contribution $\frac{k_B T}{2}$ d'un degré de liberté de translation prévue par le théorème d'équipartition.

Démonstration. $Z = \sum_{n \geq 1} \mathrm{e}^{-\beta E_1 n^2} \approx \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\beta E_1 u^2} \mathrm{d}u = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta E_1}}$, avec $\int_0^\infty \mathrm{e}^{-a u^2} \mathrm{d}u = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$. Alors $\ln Z = \mathrm{cte} - \frac{1}{2}\ln\beta$ et $\langle E \rangle = -\frac{\mathrm{d}\ln Z}{\mathrm{d}\beta} = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2}$.

Ordres de grandeur

Atome d'hélium dans une boîte de $1\,\mathrm{cm}$: $E_1 = 8 \times 10^{-38}\,\mathrm{J}$, soit $2 \times 10^{-17}\,k_B T$ à $300\,\mathrm{K}$: approximation classique parfaitement justifiée pour la translation des molécules d'un gaz. Électron confiné sur $1\,\mathrm{nm}$:

$E_1 = 0{,}38\,\text{eV} \approx 15\,k_BT$: le mouvement est quantique (gelé dans le fondamental).

☞ Exercices d'application

EXERCICE 6 **Gaz parfait dans une boîte** ✦✦✧✧✧

Une particule de masse m est confinée dans une boîte cubique d'arête L ; ses niveaux sont $E = E_1(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$, avec $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}^*$.

Q-1) Montrer que $Z = z^3$, où z est la fonction de partition du puits à une dimension. En déduire $\langle E \rangle$ pour $E_1 \ll k_BT$.

Q-2) En déduire l'énergie interne et la capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz parfait monoatomique.

V Théorème d'équipartition de l'énergie

V.1 Approximation classique

Quand l'écart entre niveaux successifs est très petit devant k_BT, on peut considérer que l'énergie varie continûment (approximation classique) : la loi de Boltzmann s'écrit pour une densité de probabilité. C'est le cas des translations des molécules et, sauf à très basse température, de leurs rotations.

Définition — Degré de liberté quadratique R

Un **degré de liberté** d'une particule est une coordonnée (position, angle) ou une vitesse (linéaire, angulaire) qui varie continûment. Il est **quadratique** si l'énergie de la particule s'écrit

$$E = a\xi^2 + E',$$

où $a > 0$ est une constante et E' ne dépend pas de ξ. Exemples : $\frac{1}{2}mv_x^2$ (translation), $\frac{1}{2}J\Omega^2$ (rotation), $\frac{1}{2}kx^2$ (énergie potentielle élastique).

Théorème d'équipartition R D

À l'équilibre à la température T, dans l'approximation classique, chaque degré de liberté quadratique indépendant contribue pour $\frac{k_BT}{2}$ à l'énergie moyenne d'une particule :

$$\langle a\xi^2 \rangle = \frac{1}{2}k_BT$$

Pour f termes quadratiques indépendants : $\langle E \rangle = f\frac{k_BT}{2}$, $U_m = f\frac{RT}{2}$ et $C_{V,m} = f\frac{R}{2}$.

Démonstration. La densité de probabilité de ξ est proportionnelle au facteur de Boltzmann : $\mathrm{d}P(\xi) = A\exp\left(-\frac{a\xi^2}{k_BT}\right)\mathrm{d}\xi$, avec $\xi \in \mathbb{R}$. Avec $u = \xi\sqrt{\frac{a}{k_BT}}$ et $\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-u^2}\mathrm{d}u = \sqrt{\pi}$, la normalisation donne $A = \sqrt{\frac{a}{\pi k_BT}}$. Puis, avec $\int_{-\infty}^{+\infty} u^2\mathrm{e}^{-u^2}\mathrm{d}u = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$:

$$\langle a\xi^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} a\xi^2\,\mathrm{d}P = \frac{k_BT}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} u^2\mathrm{e}^{-u^2}\mathrm{d}u = \frac{k_BT}{2}.$$

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Le théorème ne s'applique qu'aux degrés de liberté **non gelés**, c'est-à-dire dont les niveaux quantiques sont serrés devant k_BT : il est faux à basse température.
- On compte des **termes quadratiques** de l'énergie, pas des coordonnées : un oscillateur harmonique à une dimension compte pour **deux** termes (cinétique et potentiel), donc k_BT.
- L'énergie potentielle de pesanteur mgz (linéaire) ne relève pas du théorème : elle donne $\langle E_p\rangle = k_BT$ dans une colonne infinie (T2), pas $\frac{k_BT}{2}$.

VI Capacités thermiques classiques des gaz et des solides

VI.1 Gaz parfaits dilués

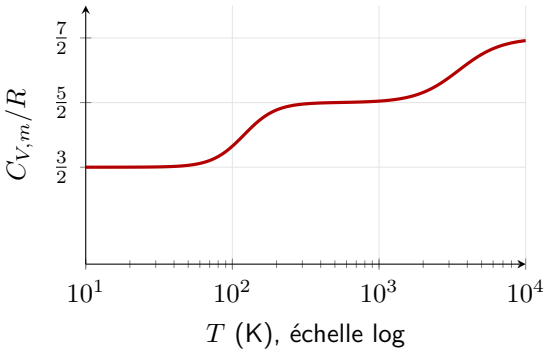
Capacités molaires des gaz parfaits R

- **Monoatomique** (He, Ne, Ar) : 3 termes de translation $\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$; $C_{V,m} = \frac{3}{2}R = 12{,}5\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$, $\gamma = \frac{5}{3}$.
- **Diatomique rigide** (N_2, O_2, H_2 à température ambiante) : 3 translations + 2 rotations (autour des deux axes perpendiculaires à la liaison ; la rotation autour de l'axe de la molécule est gelée) ; $C_{V,m} = \frac{5}{2}R = 20{,}8\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$, $\gamma = \frac{7}{5}$.
- **Diatomique avec vibration** (haute température) : +2 termes de vibration (cinétique et potentiel élastique) ; $C_{V,m} = \frac{7}{2}R = 29{,}1\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$, $\gamma = \frac{9}{7}$.

Dégel des degrés de liberté. Chaque type de mouvement est quantifié, avec un écart caractéristique $\Delta E = k_B\theta$. Il ne contribue à la capacité thermique que si $T \gg \theta$ (T2) :

- translation : $\theta_{\text{tr}} \sim 10^{-14}\,\mathrm{K}$ (toujours dégelée) ;
- rotation : $\theta_{\text{rot}} = 85\,\mathrm{K}$ (H_2), $2{,}9\,\mathrm{K}$ (N_2) ;
- vibration : $\theta_{\text{vib}} = 6300\,\mathrm{K}$ (H_2), $3400\,\mathrm{K}$ (N_2), $800\,\mathrm{K}$ (Cl_2).

À $300\,\mathrm{K}$, la plupart des diatomiques sont sur le palier $\frac{5}{2}R$; Cl_2 ou I_2, plus lourds et à liaison plus faible, ont déjà une vibration partiellement excitée.



Allure de $C_{V,m}$ pour H_2 (schématique).

VI.2 Solides : modèle d'Einstein classique

Loi de Dulong et Petit R D

Dans le modèle d'Einstein, chaque atome du cristal oscille autour de sa position d'équilibre comme **trois oscillateurs harmoniques indépendants** (selon x, y, z) de même pulsation ω :

$$E = \frac{1}{2}m\left(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2\right) + \frac{1}{2}m\omega^2\left(x^2 + y^2 + z^2\right)$$

soit $f = 6$ termes quadratiques (3 cinétiques et 3 potentiels élastiques). Dans le cadre classique :

$$U_m = 3RT \qquad C_{V,m} = 3R \approx 25\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

Solide	Cu	Al	Fe	Pb	Diamant
C_m mesurée à $300\,\mathrm{K}$ ($\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$)	$24,4$	$24,2$	$25,1$	$26,4$	$6,1$

La loi est bien vérifiée pour la plupart des solides à température ambiante (à $5\,\%$ près ; pour un solide, $C_P \approx C_V$). Le diamant fait exception : ses liaisons très raides donnent une pulsation de vibration élevée ($\theta_E \approx 1300\,\mathrm{K}$), et les vibrations sont encore partiellement gelées à $300\,\mathrm{K}$. À basse température, tous les solides voient $C \to 0$: seul un traitement quantique l'explique (exercice d'approfondissement).

★ À retenir

Système	Termes quadratiques actifs	U_m	$C_{V,m}$
Gaz monoatomique	3 (translation)	$\frac{3}{2}RT$	$\frac{3}{2}R$
Diatomique, T ambiante	3 + 2 (rotation)	$\frac{5}{2}RT$	$\frac{5}{2}R$
Diatomique, haute T	3 + 2 + 2 (vibration)	$\frac{7}{2}RT$	$\frac{7}{2}R$
Solide (Einstein classique)	3 cinétiques + 3 potentiels	$3RT$	$3R$

☞ Méthode — Calculer une capacité thermique par équipartition M

1. Écrire l'énergie d'une particule et isoler les termes quadratiques indépendants (cinétiques, de rotation, potentiels élastiques).
2. Éliminer les degrés gelés en comparant k_BT aux écarts entre niveaux ($\theta = \frac{\Delta E}{k_B}$).
3. Compter f et conclure : $\langle E\rangle = f\frac{k_BT}{2}$, $C_{V,m} = f\frac{R}{2}$; pour un gaz parfait, $C_{P,m} = C_{V,m} + R$ et $\gamma = 1 + \frac{2}{f}$.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 7 Argon et diazote ✦✧✧✧✧

Q-1) Prévoir $C_{V,m}$, $C_{P,m}$ et γ pour l'argon et le diazote à $300\,\mathrm{K}$.

Q-2) Les mesures donnent $C_{V,m} = 12{,}5$ et $20{,}8\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$. Commenter. Que deviendrait $C_{V,m}$ pour le diazote vers $5000\,\mathrm{K}$ (en supposant la molécule non dissociée) ?

EXERCICE 8 Capacités massiques des métaux

Q-1) En déduire de la loi de Dulong et Petit la capacité thermique massique de l'aluminium ($M = 27{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$), du cuivre ($63{,}5\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) et du plomb ($207\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$). Comparer aux valeurs tabulées 897, 385 et $129\,\mathrm{J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}}$.

Q-2) Pourquoi faut-il bien plus d'énergie pour chauffer $1\,\mathrm{kg}$ d'aluminium que $1\,\mathrm{kg}$ de plomb ?

EXERCICE 9 Le dioxyde de carbone

CO_2 est une molécule linéaire possédant 4 modes de vibration (dont deux modes de pliage de même quantum $0{,}083\,\mathrm{eV}$, les deux autres ayant des quanta supérieurs à $0{,}15\,\mathrm{eV}$). La mesure à $300\,\mathrm{K}$ donne $C_{V,m} = 28{,}5\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$.

Q-1) Que prédit l'équipartition si tous les degrés de liberté sont actifs ? si les vibrations sont toutes gelées ?

Q-2) Interpréter la valeur mesurée.

VII Synthèse

★ À retenir

- $P_i = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i}}{Z}$, $Z = \sum_i \mathrm{e}^{-\beta E_i}$; $\langle E\rangle = \sum P_i E_i = -\frac{\mathrm{d}\ln Z}{\mathrm{d}\beta}$; $(\Delta E)^2 = \frac{\mathrm{d}^2\ln Z}{\mathrm{d}\beta^2} = k_B T^2 c$.
- N particules indépendantes : $U = N\langle E\rangle$, $\Delta E_{\text{tot}} = \sqrt{N}\Delta E$, fluctuations relatives en $\frac{1}{\sqrt{N}}$: grandeurs macroscopiques quasi certaines.
- Deux niveaux $\pm\varepsilon$: $Z = 2\cosh\beta\varepsilon$, $U = -N\varepsilon\tanh\frac{\varepsilon}{k_BT}$, $C = Nk_B\frac{(\varepsilon/k_BT)^2}{\cosh^2(\varepsilon/k_BT)}$, nulle aux deux limites, maximale $(0{,}44Nk_B)$ vers $k_BT \approx 0{,}83\varepsilon$.
- Puits infini, $E_1 \ll k_BT$: $\langle E\rangle = \frac{k_BT}{2}$.
- Équipartition : $\frac{k_BT}{2}$ par terme quadratique non gelé ; $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, $\frac{5}{2}R$ ($\frac{7}{2}R$), $3R$ (Dulong et Petit).

Pour aller plus loin

Le « second nuage » de Kelvin (1900) était précisément l'échec de l'équipartition : capacités thermiques des gaz trop faibles, solides dont la capacité s'effondre à basse température. Sa résolution par la quantification (Planck 1900, Einstein 1907) est l'une des naissances de la physique quantique. La même démarche statistique, appliquée au rayonnement, conduit à la loi de Planck du corps noir (chapitre T1, hors programme).

VIII Exercices d'approfondissement

EXERCICE 10 Modèle d'Einstein quantique

On reprend le solide d'Einstein ($3N$ oscillateurs harmoniques indépendants de pulsation ω), mais avec des oscillateurs quantiques, de niveaux non dégénérés $E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$, $n \in \mathbb{N}$. On pose $\theta_E = \frac{\hbar\omega}{k_B}$ et $x = \frac{\theta_E}{T}$.

Q-1) Calculer la fonction de partition z d'un oscillateur (série géométrique) et montrer que $\langle E\rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}$.

Q-2) En déduire $C_{V,m} = 3R\frac{x^2\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x-1)^2}$.

Q-3) Étudier les limites $T \gg \theta_E$ et $T \ll \theta_E$. Interpréter.

Q-4) Pour le diamant, $\theta_E \approx 1320\,\mathrm{K}$; pour le cuivre, $\theta_E \approx 240\,\mathrm{K}$. Calculer $C_{V,m}$ à $300\,\mathrm{K}$ pour les deux solides et comparer aux mesures ($6,1$ et $24{,}4\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$).

EXERCICE 11 Fluctuations d'énergie d'un gaz parfait monoatomique

★★★☆☆

Q-1) À partir de $(\Delta E_{\text{tot}})^2 = k_B T^2 C$, exprimer la fluctuation relative de l'énergie interne de N atomes d'un gaz parfait monoatomique en contact avec un thermostat.

Q-2) Application : $1\,\mathrm{cm^3}$ d'hélium dans les conditions ambiantes ($1\,\mathrm{bar}$, $300\,\mathrm{K}$) ; puis un volume de $1\,\mu\mathrm{m^3}$.

EXERCICE 12 Deux niveaux, l'un dégénéré (hors programme)

★★★☆☆

Une particule peut occuper un état fondamental d'énergie 0 et un niveau excité d'énergie $\Delta > 0$ comportant g états de même énergie.

Q-1) Écrire Z, puis l'énergie moyenne $\langle E\rangle$.

Q-2) Montrer qu'à haute température, la proportion de particules dans le niveau excité tend vers $\frac{g}{g+1}$. Le niveau excité peut-il être plus peuplé que le fondamental ? Y a-t-il contradiction avec T2 ?

EXERCICE 13 Rotation d'une molécule diatomique

★★★☆☆

Les niveaux de rotation d'une molécule diatomique sont $E_J = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I} = J(J+1)k_B\theta_{\text{rot}}$, avec $J \in \mathbb{N}$ et une dégénérescence $2J+1$.

Q-1) Pour H_2, $I = 4{,}6\times10^{-48}\,\mathrm{kg\cdot m^2}$. Calculer θ_{rot}.

Q-2) Pour $T \gg \theta_{\text{rot}}$, on remplace la somme par une intégrale en posant $u = J(J+1)$, $\mathrm{d}u \approx (2J+1)\mathrm{d}J$. Montrer que $Z \approx \frac{T}{\theta_{\text{rot}}}$ et en déduire $\langle E_{\text{rot}}\rangle$. Commenter.

Q-3) Calculer le rapport des populations des niveaux $J=1$ et $J=0$ de H_2 à $20\,\mathrm{K}$ et à $300\,\mathrm{K}$.

IX Classiques des concours

EXERCICE 14 La capacité thermique des gaz diatomiques

★★★★☆

Une molécule diatomique AB est modélisée par deux masses m_A et m_B en interaction, d'énergie potentielle $E_p(\ell)$ minimale pour $\ell = \ell_e$ (longueur de liaison), avec $E_p(\ell_e) = -E_\ell$.

Q-1) Donner les ordres de grandeur de ℓ_e et de E_ℓ. Justifier qu'au voisinage de ℓ_e la liaison se comporte comme un ressort de raideur $k = E_p''(\ell_e)$.

Q-2) Montrer que l'énergie mécanique s'écrit $E_m + E_\ell = \frac{1}{2}m_{\text{tot}}v_G^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{\ell}^2 + \frac{1}{2}\mu\ell^2\Omega^2 + \frac{1}{2}k(\ell-\ell_e)^2$, où $m_{\text{tot}} = m_A + m_B$, $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A+m_B}$ et Ω est la vitesse angulaire de rotation de l'axe de la molécule. Identifier translation, rotation et vibration.

Q-3) Dénombrer les termes quadratiques et en déduire $C_{V,m}$ dans le cadre classique.

Q-4) Les mesures donnent $\frac{C_{V,m}}{R} \approx \frac{5}{2}$ pour H_2 à $300\,\mathrm{K}$, $\frac{3}{2}$ en dessous de $50\,\mathrm{K}$, et pour Cl_2 une valeur proche de $\frac{7}{2}$ vers $1000\,\mathrm{K}$. Commenter à l'aide du facteur de Boltzmann.

Q-5) Pour H_2, la pulsation de vibration vaut $\omega = 8{,}3\times10^{14}\,\mathrm{rad\cdot s^{-1}}$. Calculer $\theta_{\text{vib}} = \frac{\hbar\omega}{k_B}$ et le rapport des populations des deux premiers niveaux de vibration à $300\,\mathrm{K}$.

Q-6) Estimer la vitesse quadratique moyenne des molécules de H_2 à $300\,\mathrm{K}$.

EXERCICE 15 Paramagnétisme de Curie

★★★★☆

Un cristal contient $n^* = 2{,}0 \times 10^{28}\,\mathrm{m}^{-3}$ ions paramagnétiques indépendants, assimilés à des moments $\mu = 9{,}27 \times 10^{-24}\,\mathrm{J\cdot T^{-1}}$ qui ne peuvent prendre que deux orientations (parallèle ou antiparallèle) par rapport à un champ $\vec{B} = B\vec{u}_z$, d'énergies $\mp\mu B$.

Q-1) Exprimer l'aimantation (moment magnétique moyen par unité de volume) $M = n^*\langle\mu_z\rangle$.

Q-2) Montrer qu'à haute température $M \approx \frac{n^*\mu^2 B}{k_B T}$ (loi de Curie). Définir la susceptibilité $\chi = \frac{\mu_0 M}{B}$ et la calculer à $300\,\mathrm{K}$ ($\mu_0 = 4\pi\cdot 10^{-7}\,\mathrm{H\cdot m^{-1}}$).

Q-3) Calculer l'aimantation de saturation M_s et la température à laquelle $M = \frac{M_s}{2}$ dans un champ de $5\,\mathrm{T}$.

Q-4) On mesure la capacité thermique de ce cristal à basse température dans un champ de $5\,\mathrm{T}$. Quelle contribution les spins apportent-ils ? Pour quelle température est-elle maximale ?