LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

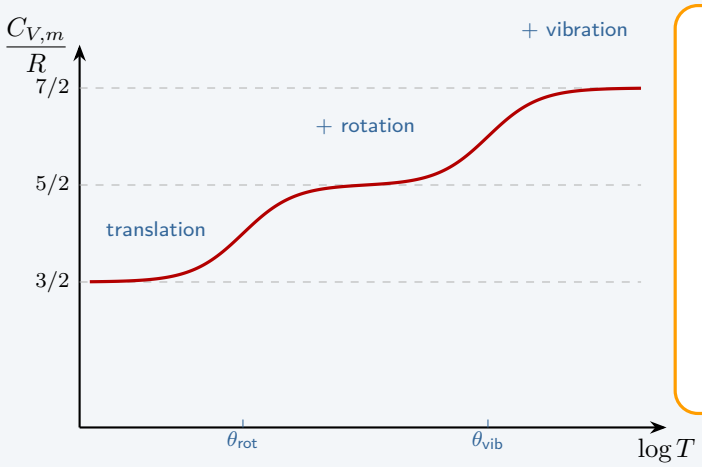
Classes préparatoires aux grandes écoles
MP — Physique-chimie
Année 2026-2027

FICHE RÉSUMÉ

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 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

Pour une particule indépendante au contact d'un thermostat, $P_i = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i}}{Z}$ avec $Z = \sum_i \mathrm{e}^{-\beta E_i}$: on en tire l'énergie moyenne, ses fluctuations et la capacité thermique, reliées par $(\Delta E)^2 = k_B T^2 C$. Pour N particules, les fluctuations relatives décroissent en $\frac{1}{\sqrt{N}}$, d'où le caractère certain de l'énergie interne macroscopique. Quand les niveaux sont serrés devant $k_B T$, chaque terme quadratique de l'énergie apporte $\frac{k_B T}{2}$ (équipartition) : $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, $\frac{5}{2}R$, $3R$; un degré de liberté dont l'écart de niveaux dépasse $k_B T$ est gelé et ne compte pas.

I Spectre discret : probabilités, moyennes, fluctuations

Fonction de partition et moyennes R D

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

$$\langle E \rangle = \sum_i P_i E_i = -\frac{\mathrm{d} \ln Z}{\mathrm{d}\beta} \qquad (\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{\mathrm{d}^2 \ln Z}{\mathrm{d}\beta^2} = k_B T^2 \, c$$

Populations : $\langle N_i \rangle = N P_i$; $\frac{\langle N_j \rangle}{\langle N_i \rangle} = \mathrm{e}^{-\beta(E_j - E_i)}$.

N particules indépendantes R D

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

Variances additives (indépendance). $N \sim 10^{23}$: fluctuations relatives $\sim 10^{-12}$, U est quasi certaine. $C = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}$, $(\Delta E_{\text{tot}})^2 = k_B T^2 C$.

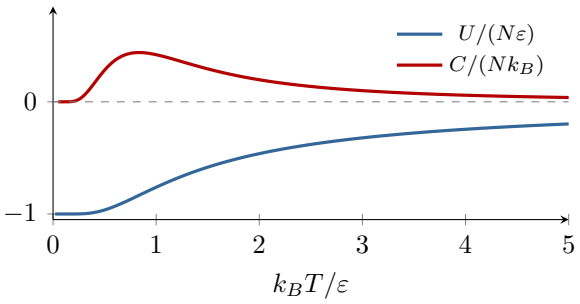
II Système à deux niveaux $\pm\varepsilon$

Exemples : spin $\frac{1}{2}$ dans $\vec{B}$ ($\varepsilon = \mu B$, paramagnétisme, RMN) ; molécule NH_3 ; défauts à deux positions.

Résultats R D

$$Z = 2\cosh(\beta\varepsilon) \qquad \frac{\langle N_{\mp} \rangle}{N} = \frac{\mathrm{e}^{\pm\beta\varepsilon}}{2\cosh\beta\varepsilon} \qquad U = -N\varepsilon \tanh\frac{\varepsilon}{k_B T}$$

$$C = N k_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2 \frac{1}{\cosh^2(\varepsilon/k_B T)} \qquad (\Delta E)^2 = \frac{\varepsilon^2}{\cosh^2(\beta\varepsilon)}$$



★ À retenir

	Basse température $k_BT \ll \varepsilon$	Haute température $k_BT \gg \varepsilon$
Populations	tout dans le niveau bas	équipeuplement (jamais d'inversion)
Énergie	$U \to -N\varepsilon$	$U \approx -\frac{N\varepsilon^2}{k_BT} \to 0^-$
Capacité	$C \to 0$ (gelé)	$C \to 0$ (saturé)

Maximum de C (anomalie de Schottky) : $x \tanh x = 1$, $x = \frac{\varepsilon}{k_BT} \approx 1,20$: $k_BT \approx 0,83\,\varepsilon$, $C_{\max} \approx 0,44\,Nk_B$.
Paramagnétisme : $\langle \mu_z \rangle = \mu \tanh \frac{\mu B}{k_BT} \approx \frac{\mu^2 B}{k_BT}$ (loi de Curie).

III Puits infini et équipartition

Particule dans un puits infini R D

$E_n = n^2 E_1$, $E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$ (énergie de confinement). Si $E_1 \ll k_BT$: $Z \approx \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\beta E_1 u^2}\mathrm{d}u = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta E_1}}$, d'où

$$\langle E \rangle = \frac{k_BT}{2} \quad \text{(un degré de translation)} \qquad \text{boîte 3D : } \frac{3}{2}k_BT$$

Théorème d'équipartition R D

Approximation classique (niveaux serrés devant k_BT). Si $E = a\xi^2 + E'$ (ξ continu, E' indépendant de ξ) : $\mathrm{d}P(\xi) = \sqrt{\frac{a}{\pi k_BT}}\,\mathrm{e}^{-a\xi^2/k_BT}\mathrm{d}\xi$ et

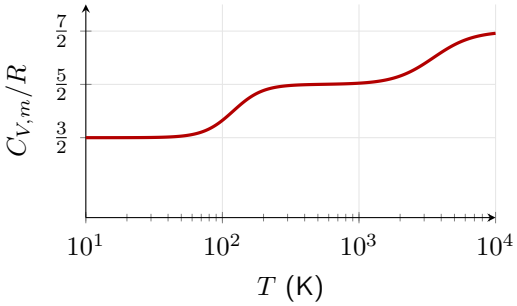
$$\langle a\xi^2 \rangle = \frac{1}{2}k_BT \qquad \langle E \rangle = f\frac{k_BT}{2} \qquad C_{V,m} = f\frac{R}{2}$$

Intégrales utiles : $\int_{\mathbb{R}} \mathrm{e}^{-u^2}\mathrm{d}u = \sqrt{\pi}$, $\int_{\mathbb{R}} u^2\mathrm{e}^{-u^2}\mathrm{d}u = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$.

IV Capacités thermiques classiques

Système	Termes quadratiques	$C_{V,m}$	Valeur	γ
Gaz monoatomique	3 translations	$\frac{3}{2}R$	$12{,}5\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	$\frac{5}{3}$
Diatomique (ambiante)	3 transl. + 2 rot.	$\frac{5}{2}R$	$20{,}8\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	$\frac{7}{5}$
Diatomique (haute T)	+ 2 vibration	$\frac{7}{2}R$	$29{,}1\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	$\frac{9}{7}$
Solide (Einstein classique)	3 cinét. + 3 potent.	$3R$	$25\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	—

Dégel : un mouvement d'écart $\Delta E = k_B\theta$ ne contribue que si $T \gg \theta$. $\theta_{\text{tr}} \sim 10^{-14}\,\text{K}$; θ_{rot} : $85\,\text{K}$ (H_2), $3\,\text{K}$ (N_2) ; θ_{vib} : $6300\,\text{K}$ (H_2), $3400\,\text{K}$ (N_2), $800\,\text{K}$ (Cl_2). **Dulong et Petit** vérifiée pour les métaux à $300\,\text{K}$; diamant ($\theta_E \approx 1300\,\text{K}$) : $6\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. À basse T, $C \to 0$ (Einstein quantique : $C_{V,m} = 3R\frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}$, $x = \frac{\theta_E}{T}$, hors programme).



H_2 (schématique)

Ordres de grandeur

$k_BT \approx 26\,\text{meV}$ à $300\,\text{K}$. Atome de He dans $1\,\text{cm}$: $E_1 \sim 10^{-17}k_BT$ (classique) ; électron dans $1\,\text{nm}$: $E_1 \approx 0{,}4\,\text{eV}$ (quantique). Spins électroniques dans $1\,\text{T}$: $\frac{\mu B}{k_BT} \approx 2\times10^{-3}$ à $300\,\text{K}$, $0{,}7$ à $1\,\text{K}$. Fluctuations relatives : $\frac{1}{\sqrt{N}} \approx 1\times10^{-12}$ pour une mole.

V Méthodes et pièges

☞ Méthode — Traiter un système à spectre discret M

1. Lister les états et leurs énergies ; écrire Z (choisir l'origine des énergies pour simplifier).
2. Probabilités $P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$; $\langle E\rangle$ directement ou par $-\frac{\mathrm{d}\ln Z}{\mathrm{d}\beta}$; $C = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}$ avec $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} = -\frac{1}{k_BT^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}$.
3. Vérifier les limites $T \to 0$ (fondamental seul) et $T \to \infty$ (équipeuplement), et l'homogénéité.
4. Pour une capacité classique : compter les termes quadratiques non gelés, $C_{V,m} = f\frac{R}{2}$.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Fluctuations **relatives** en $\frac{1}{\sqrt{N}}$, mais fluctuations absolues en $\sqrt{N}$.
- C du système à deux niveaux : $\frac{1}{\cosh^2} = 1 - \tanh^2$ (ne pas oublier le carré).
- Un oscillateur harmonique compte **deux** termes quadratiques ; un solide : 3 cinétiques + 3 **potentiels** (pas de rotation).
- L'équipartition ne vaut que pour les degrés **non gelés** ; elle ne s'applique pas à une énergie linéaire (mgz).
- Un **état** excité est toujours moins peuplé que le fondamental ; un **niveau** dégénéré peut l'être plus (hors programme).

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je sais normaliser les probabilités et écrire Z ; je sais exploiter un rapport de populations.
- ☐ Je sais exprimer $\langle E\rangle$ et $(\Delta E)^2$ par des sommes et par $\ln Z$, et démontrer $(\Delta E)^2 = k_BT^2C$.
- ☐ Je sais expliquer pourquoi les fluctuations relatives régressent en $\frac{1}{\sqrt{N}}$.
- ☐ Je sais traiter complètement le système à deux niveaux et interpréter ses limites.
- ☐ Je sais retrouver $\langle E\rangle = \frac{k_BT}{2}$ pour le puits infini quand $E_1 \ll k_BT$.
- ☐ Je sais démontrer l'équipartition et en déduire $C_{V,m}$ des gaz et des solides.