

1¹ CONSTRUCTION DE LA THERMODYNAMIQUE À PARTIR DU FACTEUR DE BOLTZMANN

I- CONSTRUCTION

1- Le facteur de BOLTZMANN

L'énergie est la mesure scalaire unifiée des différentes formes de mouvement. Un système (S) constitué d'un très grand nombre de sous-systèmes (s), peut contenir beaucoup d'énergie. S'il contient des gaz ou est en contact avec un réservoir contenant un gaz, qui peut servir de thermomètre, les molécules du gaz sont animées d'une très grande vitesse. On sait que cette vitesse est associée à l'agitation thermique. Donc, la température du système global est élevée. Un sous-système donné, aura des fluctuations de son énergie, mais globalement, sera souvent dans des états d'énergies élevés. La probabilité qu'il soit dans un état quantique ψ_i d'énergie E_i est donc une fonction universelle de la température T et de l'énergie E_i : $f(T, E_i)$.

Considérons maintenant un système (S) constitué de deux sous-systèmes (A) et (B) indépendants mais en équilibres avec le même thermostat de température T : $S = A \cup B$. Un état quantique de (S) est le produit tensoriel d'un état quantique ψ_{Ai} de (A) d'énergie E_{Ai} et d'un état quantique ψ_{Bj} de (B) d'énergie E_{Bj} : $\psi_{Sij} = \psi_{Ai} \otimes \psi_{Bj}$, d'énergie $E_{Sij} = E_{Ai} + E_{Bj}$. Mais la probabilité f_S pour le système (S) d'être dans l'état quantique ψ_{Sij} est le produit des probabilités f_A et f_B pour les systèmes (A) et (B) d'être respectivement dans les états ψ_{Ai} et ψ_{Bj} . Donc :

$$f(E_{Ai} + E_{Bj}) = f(E_{Ai}) \times f(E_{Bj})$$

Il vient : $f(E) \propto e^{C(T)E}$. Les états d'énergie élevés sont de moins en moins probables au fur et à mesure que l'énergie est grande. Donc on écrit $f(E) \propto e^{-\beta E}$ avec $\beta > 0$. Plus la température augmente, plus β doit être petit, puisque les probabilités deviennent alors indépendante du niveau d'énergie. Il est logique alors de poser $\beta = \frac{1}{kT}$, k étant une constante. Il ne nous reste plus qu'à déterminer la valeur de cette constante grâce à un cas particulier connu.

Pour un gaz parfait on écrit :

$$dP = -\rho g dz \quad PV = nRT = \frac{\text{masse}}{M} RT \Rightarrow P = \frac{\rho}{M} RT$$

M étant la masse molaire.

¹fb

$$dP = -\frac{PM}{RT} g dz \quad \frac{dP}{P} = -\frac{M}{RT} g dz = -\frac{\text{masse molécule}}{k_B T} g dz$$

k_B étant la constante de BOLTZMANN. $m =$ masse molécule.

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{mgz}{k_B T} \quad P = P_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

et on retrouve le facteur de BOLTZMANN, la constante k étant la constante de BOLTZMANN k_B . L'énergie E est l'énergie potentielle de pesanteur $E = mgz$. La probabilité de trouver une particule au niveau z d'énergie E est en effet proportionnelle, à température constante, pour un gaz isotherme, à la pression.

2- Énergie libre de Helmholtz

Nous savons donc que pour un système en contact avec un thermostat à la température T , la probabilité d'être dans l'état quantique ψ d'énergie E vaut $e^{-\frac{E}{k_B T}}$ à un facteur de proportionnalité près omis dans la suite.

S'il y a $\Omega(E)$ états quantiques différents tous d'énergie E , la probabilité que le système soit dans un état quantique d'énergie E vaut :

$$p(E) = \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Le système a toutes les chances d'être trouvé dans un état qui maximise $p(E)$. À l'équilibre, on aura donc $p(E)$ maximale, soit :

$$\ln p(E) = \ln \Omega - \frac{E}{k_B T} \quad \text{maximal}$$

En reprenant la notation de la thermodynamique $E = U$:

$$F = U - k_B T \ln \Omega \quad \text{minimale}$$

On pose $S = k_B \ln \Omega$ qu'on appelle entropie du système. À l'équilibre : $F = U - TS$ est minimale. On retrouve la fonction thermodynamique F énergie libre de HELMHOLTZ.

3- Calculs de variation d'entropie

Pour une fluctuation autour de l'état d'équilibre, le système échange un peu d'énergie avec le thermostat. Comme F est minimale, $dF = 0$ à T constante.

$dQ = dU = T dS$. Pour une transformation réversible suite d'états d'équilibres, on aura donc :

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

4- Enthalpie libre de Gibbs

Considérons maintenant un système enfermé dans la chambre d'un piston et soumis à la pression extérieure P . On peut supposer qu'au dessus du piston c'est le vide et que $P = \frac{mg}{S}$, avec S la surface du piston, m sa masse, et g l'accélération de la pesanteur. L'énergie potentielle du piston vaut mgz . L'énergie totale de l'ensemble constitué du système dans la chambre du piston avec le piston de masse m vaut $E + mgz$.

Pour le système total, la probabilité d'être avec un piston à l'altitude z avec le système à l'intérieur dans un état d'énergie E vaut donc :

$$p(E, z) = \Omega(E) e^{-\frac{E + mgz}{k_B T}}$$

Le système total a toutes les chances d'être trouvé dans un état de probabilité maximale. Donc, à l'équilibre $p(E, z)$ maximal.

$$\ln \Omega - \frac{U + mgz}{k_B T} \quad \text{maximal}$$

$$\text{mais} \quad mgz = \frac{mg}{S} \times Sz = PV$$

$$\frac{U + PV}{k_B T} - \ln \Omega \quad \text{minimal}$$

$$G = U + PV - TS \quad \text{minimale}$$

et on a bien retrouvé l'enthalpie libre de GIBBS.

5- Travail effectué par un système thermodynamique

Pour évaluer ce travail, on suppose qu'il est reçu par un système extérieur non thermodynamique, c'est à dire possédant un seul état quantique et soumis à une pression nulle. Donc $\Omega_{\text{Ext}} = 1 \Rightarrow S_{\text{Ext}} = 0$ et $PV_{\text{Ext}} = 0$.

$$G_{\text{Total}} = G_{\text{Syst}} + G_{\text{Ext}} = G_{\text{Syst}} + U_{\text{Ext}}$$

La variation de l'énergie interne du système extérieur non thermodynamique permet d'évaluer le travail des forces appliquées par le système thermodynamique par : $\Delta U_{\text{Ext}} = W_{\text{Syst}}$.

Pour une transformation réversible, suite d'états d'équilibres, $\Delta G_{\text{Total}} = 0$.

$$\Delta G_{\text{Syst}} = -\Delta U_{\text{Ext}} = -W_{\text{Syst}} \quad W_{\text{Syst}} = -\Delta G_{\text{Syst}}$$

Pour une transformation irréversible :

$$\Delta G_{\text{Total}} < 0 \quad \Delta G_{\text{Syst}} < -\Delta U_{\text{Ext}} = -W_{\text{Syst}} \quad W_{\text{Syst}} < -\Delta G_{\text{Syst}}$$

II- LA FONCTION DE PARTITION

1- Obtention de l'énergie libre à partir de la fonction de partition

On considère la fonction, appelée *fonction de partition* $Z = \sum_{i=0}^{+\infty} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$, k_B étant la constante de BOLTZMANN. L'indice i parcourt tous les états quantiques possibles du système considéré, en contact avec un thermostat à la température T . Montrons en utilisant le facteur de BOLTZMANN, que la valeur moyenne de l'énergie dans le temps vaut :

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \frac{d \ln Z}{dT}$$

$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum E_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$, or :

$$\frac{d \ln Z}{dT} = \frac{1}{Z} \frac{1}{k_B T^2} \sum E_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} = \frac{\langle E \rangle}{k_B T^2}$$

On montre ensuite que l'énergie libre $F = \langle E \rangle - TS$, S étant l'entropie, vaut $F = -k_B T \ln Z$. On calcule pour cela $d\left(\frac{F}{T}\right)$:

$$d\left(\frac{F}{T}\right) = d\left(\frac{\langle E \rangle}{T}\right) - dS = -\frac{\langle E \rangle}{T^2} dT + \frac{1}{T} d\langle E \rangle - dS = -\frac{\langle E \rangle}{T^2} dT$$

$$\langle E \rangle = -T^2 \frac{d\left(\frac{F}{T}\right)}{dT} = k_B T^2 \frac{d \ln Z}{dT}$$

$$\frac{d\left(\frac{F}{T}\right)}{dT} = \frac{d(-k_B \ln Z)}{dT} \quad \Rightarrow \quad \frac{F}{T} = -k_B \ln Z$$

2- La fonction de partition est multiplicative

Considérons deux systèmes quantiques indépendants (S_1) et (S_2). Quand le système total est dans l'état quantique $\psi_{i,1} \otimes \psi_{j,2}$ il a l'énergie $E_{i,1} + E_{j,2}$.

$$Z = \sum_i \sum_j e^{-\frac{E_{i,1} + E_{j,2}}{k_B T}} = \sum_i e^{-\frac{E_{i,1}}{k_B T}} \sum_j e^{-\frac{E_{j,2}}{k_B T}} = Z_1 Z_2$$

3- Fonction de partition d'un gaz parfait monoatomique

À cause du principe d'incertitude de HEISENBERG qui dit que les incertitudes sur x et p_x ont un produit de l'ordre de h , la constante de PLANCK, un état quantique occupe dans l'espace des phases à 6 dimensions des positions et des impulsions, un volume h^3 .

La fonction de partition z_g d'un atome de gaz parfait monoatomique dans le volume V vaut donc :

$$\begin{aligned} z_g &= \frac{1}{h^3} \int_V d\vec{r} \int d\vec{p} e^{-\frac{E}{k_B T}} = \frac{1}{h^3} \int_V d\vec{r} \int d\vec{p} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} \\ &= \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mk_B T}} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mk_B T}} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mk_B T}} dp_z \\ z_g &= \frac{V}{h^3} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} dp \right]^3 \end{aligned}$$

Calculons l'intégrale :

$$\begin{aligned} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \right)^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy = 2\pi \int_0^{+\infty} r dr e^{-ar^2} = \pi \int_0^{+\infty} e^{-ax} dx \\ &= \pi \left[-\frac{e^{-ax}}{a} \right]_0^{+\infty} = \frac{\pi}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\ \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \right)^3 &= \left(\frac{\pi}{a} \right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

Finalement :

$$z_g = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}$$

Pour un gaz dans le volume V dont le nombre d'atomes est N_g , on obtient :

$$Z_g = \frac{1}{N_g!} \frac{V^{N_g}}{h^{3N_g}} (2\pi m k_B T)^{\frac{3N_g}{2}}$$

Les atomes sont en effet indiscernables, et l'état quantique est le même si on permute deux atomes, alors que dans notre comptage, on comptait comme deux cas différents. il faut donc en effet diviser par le nombre de permutations de N_g atomes.

III- APPLICATION, CALCUL DE LA PRESSION DE VAPEUR D'UN MÉTAL

On se propose de calculer la pression de vapeur en fonction de la température pour la sublimation du zinc.

1- Calcul de la fonction de partition du solide

Le solide à trois dimensions, est assimilé à un regroupement de d'oscillateurs harmoniques discernables. Dans le modèle d'EINSTEIN, tous les oscillateurs ont la même fréquence ν . On suppose que l'énergie nécessaire pour faire passer un atome du cristal solide à la phase vapeur est $\phi > 0$. On pose $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Calculons tout d'abord la fonction de partition d'un atome seul :

Pour un seul oscillateur harmonique :

$$z_1 = \sum_{n=0}^{n_f} e^{-\beta n h \nu} = 1 + e^{-\beta h \nu} + e^{-2\beta h \nu} + e^{-3\beta h \nu} + \dots + e^{-n_f \beta h \nu} = \frac{1 - e^{-\beta(n_f+1)h\nu}}{1 - e^{-\beta h \nu}} = \frac{1 - e^{-\beta\phi}}{1 - e^{-\beta h \nu}}$$

Cependant par rapport au niveau zéro d'énergie du gaz, l'ensemble des atomes ont l'énergie $-\phi$, d'où un facteur de BOLTZMANN en facteur de $e^{\beta\phi}$. Il faut aussi tenir compte de l'énergie du fondamental, qui met en facteur $e^{-\frac{1}{2}\beta h \nu}$.

Un atome a des oscillations dans les trois dimensions. Donc, la fonction de partition étant multiplicative :

$$z_S = e^{\beta\phi} e^{-\frac{3}{2}\beta h\nu} \left(\frac{1 - e^{-\beta\phi}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right)^3$$

$$z_S = e^{\beta\phi} \left(\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right)^3 (1 - e^{-\beta\phi})^3 = e^{\beta\phi} \left[\frac{1}{2 \sinh \frac{\beta h\nu}{2}} \right]^3 (1 - e^{-\beta\phi})^3$$

$$z_S = e^{\beta\phi} \left(e^{\frac{-\beta\phi}{2}} \right)^3 \frac{\left(2 \sinh \frac{\beta\phi}{2} \right)^3}{\left(2 \sinh \frac{\beta h\nu}{2} \right)^3} = e^{\frac{-\beta\phi}{2}} \left(\frac{\sinh \frac{\beta\phi}{2}}{\sinh \frac{\beta h\nu}{2}} \right)^3$$

Pour le solide dans son ensemble, N_S étant le nombre d'atomes dans la phase solide :

$$Z_S = e^{\frac{-N_S \beta\phi}{2}} \left(\frac{\sinh \frac{\beta\phi}{2}}{\sinh \frac{\beta h\nu}{2}} \right)^{3N_S}$$

2- Calcul du nombre d'atomes dans la phase gazeuse

On suppose qu'il y a suffisamment de solide pour avoir toujours $N_g < N$, N étant le nombre total d'atomes. Le solide tenant un volume très faible, cela ne pose pas de problème pour avoir ainsi suffisamment de solide dans le volume V .

$$Z_S = z_s^{N_S} \quad Z_g = \frac{z_g^{N_g}}{N_g!}$$

$$F = -k_B T (N - N_g) \ln z_S - k_B T (N_g \ln z_g - N_g \ln N_g + N_g)$$

On utilise :

$$\ln n! = \ln(n) + \ln(n-1) + \dots + \ln 2 + \ln 1 \simeq \int_1^n \ln x \, dx = [x \ln x - x]_1^n \simeq n \ln n - n$$

$$\frac{\partial F}{\partial N_g} = 0 \quad \ln z_S - \ln z_g + \ln N_g = 0$$

$$N_g = \frac{z_g}{z_S} = \frac{\frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{e^{\frac{-\beta\phi}{2}} \left(\frac{\sinh \frac{\beta\phi}{2}}{\sinh \frac{\beta h\nu}{2}} \right)^3}$$

$$N_g = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\phi}{2 k_B T}} \left(\frac{\sinh \frac{h\nu}{2 k_B T}}{\sinh \frac{\phi}{2 k_B T}} \right)^3$$

3- Calcul de la pression de vapeur

En utilisant l'équation des gaz parfaits, le volume disparaît bien, et l'on obtient :

$$P = \frac{k_B T}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\phi}{2 k_B T}} \left(\frac{\sinh \frac{h\nu}{2 k_B T}}{\sinh \frac{\phi}{2 k_B T}} \right)^3$$

La pression tend bien vers $+\infty$ quand la température tend vers $+\infty$. La pression tend bien vers 0 quand la température tend vers 0. On a en effet : $\phi > h\nu$.

4- Calcul approximatif de la pression de vapeur

On suppose $\phi \gg k_B T \gg h\nu$.

$$P = \frac{k_B T}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\phi}{2 k_B T}} \left(\frac{h\nu}{2 k_B T} \right)^3 e^{-\frac{3\phi}{2 k_B T}} 2^3$$

$$P = \sqrt{8} \frac{1}{\sqrt{k_B}} \pi^{\frac{3}{2}} m^{\frac{3}{2}} \nu^3 \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-\frac{\phi}{k_B T}} = \frac{\delta}{\sqrt{T}} e^{-\frac{\phi}{k_B T}}$$

$$\delta = \sqrt{8} \frac{1}{\sqrt{k_B}} \pi^{\frac{3}{2}} m^{\frac{3}{2}} \nu^3$$

La mesure de la capacité thermique du zinc en fonction de la température, donne sa température d'EINSTEIN $T_E = 240 K$. L'énergie de cohésion du zinc

ϕ vaut : $\phi = 1,44 \text{ eV}$ (voir Kittel physique de l'état solide). Elle peut être obtenue par la considération de la tension superficielle du zinc liquide, et aussi par le calcul théorique en fonction de cette énergie de cohésion, de la température de fusion.

$$m = 1,08 \cdot 10^{-25} \text{ kg} \quad h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \quad k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

$$k_B T_E = h\nu \quad \nu = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \times 240}{6,62 \cdot 10^{-34}} = 5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$$

$$\delta = \sqrt{8} \frac{1}{\sqrt{0,138 \cdot 10^{-11}}} \pi^{\frac{3}{2}} 0,108^{\frac{3}{2}} 10^{-36} 5^3 10^{36}$$

$$\delta = 1,88 \cdot 10^{13}$$

5- Vérification avec l'expérience

On peut trouver les valeurs expérimentales de la pression de vapeur du zinc avec différentes sources dans la littérature. On peut prendre par exemple le lien suivant :

https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/vapor_pressure

Il donne pour la température de 400°C , donc de $673,15 \text{ K}$, une pression de vapeur de 11 Pa . Pour une température de 350°C , donc de $623,15 \text{ K}$, une pression de vapeur de $1,71 \text{ Pa}$.

Pour 400°C , avec notre formule, on trouve :

$$P = \frac{1,88 \cdot 10^{13}}{\sqrt{673,15}} e^{-\frac{1,44 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{673,15 \times 1,38 \cdot 10^{-23}}} = 12 \text{ Pa}$$

Pour 350°C , avec notre formule, on trouve :

$$P = \frac{1,88 \cdot 10^{13}}{\sqrt{623,15}} e^{-\frac{1,44 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{623,15 \times 1,38 \cdot 10^{-23}}} = 1,74 \text{ Pa}$$

L'accord est donc excellent. On ne peut pas monter au-dessus de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, car le zinc entre en fusion à $419,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. On ne peut pas descendre beaucoup en dessous de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, car on n'aurait plus $T \gg 240\text{ K}$.

Vérifions l'inégalité $\phi \gg k_B T$.

$$T_{\phi} = \frac{\phi}{k_B} = \frac{1,44 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23}} = 16695\text{ K} \gg 1000\text{ K}$$