

## TD de thermodynamique

### 1 Rayonnement du corps noir

#### 1.1 Préliminaires

On rappelle que dans une cavité portée à une température  $T$ , il existe un Rayonnement électromagnétique dit d'équilibre thermique qui dépend de la fréquence, pour lequel on définit l'énergie volumique par unité de fréquence :  $u_\nu(\nu)$ . Si l'on perce un petit orifice dans le four, de surface  $s$ , un observateur reçoit alors une intensité lumineuse

$$I \propto sc \int_0^{+\infty} u_\nu(\nu) d\nu \quad (1)$$

Il a été très tôt remarqué que ce rayonnement dépend fortement de la température, s'annule aux extrémités du spectre de fréquences, et est maximal pour une fréquence telle que sa longueur d'onde suit la loi de Wien  $\lambda_{\max} T \simeq 3 \cdot 10^{-3} \text{ m.K}$ , avec  $\lambda_{\max} = c/\nu_{\max}$ .

1. Décrire une expérience simple démontrant l'existence d'un tel Rayonnement.

[Emission lumineuse des corps chauffés par ex.](#)

2. Justifier le lien entre intensité lumineuse et  $u_\nu(\nu)$  à l'aide d'un raisonnement basé sur des ondes planes électromagnétiques.<sup>1</sup>

Un raisonnement utilise le flux moyen du vecteur de Poyting au travers d'une surface. Pour une OPPM arrivant se propageant vers les  $x$  positifs, la valeur moyenne du vecteur de Poyting s'écrit :

$$\langle \vec{R} \rangle = \frac{1}{2} \frac{\vec{E} \times \vec{B}^*}{\mu_0} = \frac{1}{2} \frac{E_0^2}{c\mu_0} \vec{e}_x = \frac{\epsilon_0 c}{2} E_0^2 \vec{e}_x \quad (2)$$

L'énergie lumineuse,  $I$ , reçue par une surface perpendiculaire à la direction  $x$ , qui est égale au flux du vecteur de Poynting sera donc

$$I = \Phi = \langle \vec{R} \rangle \cdot \vec{e}_x S = cS u_{em}, \quad \text{avec} \quad u_{em} = \frac{\epsilon_0}{2} E_0^2 \quad (3)$$

Nous avons établi ce résultat pour une fréquence arbitraire. Il reste donc à introduire la densité spectrale de rayonnement et à sommer sur les fréquences, ce qui revient à remplacer  $u_{em}$  par  $u = \int_0^{+\infty} u_\nu(\nu) d\nu$

---

1. Il faut faire un bilan d'énergie entre deux instants proches (photons), ou s'intéresser au flux du vecteur de Poynting (électromagnétisme).

## 1.2 Modes électromagnétiques

On suppose que le rayonnement électromagnétique est piégé dans une cavité cubique de volume  $V = L_x L_y L_z$ , portée à la température  $T$ . Les pulsations autorisées dans la cavité sont quantifiées par trois entiers  $(m, n, l)$  tels que :

$$\omega_{m,n,l}^2 = c^2 \pi^2 \left( \frac{m^2}{L_x^2} + \frac{n^2}{L_y^2} + \frac{l^2}{L_z^2} \right) \quad (4)$$

1. Justifier l'origine de la quantification de la pulsation. Quelle est *a priori* la forme des modes électromagnétiques ?<sup>2</sup>

C'est le vecteur d'onde  $\vec{k} = (m\pi/L_x, n\pi/L_y, l\pi/L_z)$  qui est quantifié, ce qui induit une quantification de la pulsation via la relation de dispersion  $\omega^2 = c^2 k^2$ . Il y a des ondes stationnaires dans la cavité sous forme de produits de sinus et cosinus. C'est un problème typique de conditions aux limites pour lequel des modes se développent, dont la forme dépend de la géométrie (cf acoustique, corde de Melde (1D), figures de Chladni (2D), piègeage quantique dans un puit, orbitales atomiques (3D), ...)

2. Pour des longueurs d'onde très petites devant les dimensions de la cavité, de très nombreux modes ont des fréquences très voisines. On définit alors la densité de modes  $g(\nu)$ , de telle sorte que le nombre de modes de fréquence comprise entre  $\nu$  et  $\nu + d\nu$  est  $dN_\nu = g(\nu)d\nu$ . En supposant que  $L_x = L_y = L_z$ , montrer que la densité de modes s'écrit :

$$g(\nu) = \frac{8\pi V \nu^2}{c^3} \quad (5)$$

On cherche le nombre de triplets tels que

$$\omega \leq \frac{\pi c}{L} \sqrt{m^2 + n^2 + l^2} \leq \omega + d\omega \quad (6)$$

$$\frac{L}{\pi c} 2\pi\nu \leq \sqrt{m^2 + n^2 + l^2} \leq \frac{L}{\pi c} 2\pi(\nu + d\nu) \quad (7)$$

Si on nomme  $\vec{X} = (m, n, l)$  le vecteur de norme  $R = \sqrt{m^2 + n^2 + l^2}$ , et  $\nu = 2\pi\omega$  nombre de mode recherché correspond à 1/8 (ce sont des entiers) du volume compris entre les sphères de rayon  $2\nu L/c$  et  $(\nu + d\nu)2L/c$ . De plus, à chaque mode peut correspondre deux polarisations possibles. On a donc

$$dN = 2 \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left( \left( \frac{2L(\nu + d\nu)}{c} \right)^3 - \left( \frac{2L\nu}{c} \right)^3 \right) \quad (8)$$

$$dN = \frac{8\pi V \nu^2}{c^3} d\nu = g(\nu)d\nu \quad (9)$$

3. Au XIX<sup>e</sup> siècle, Rayleigh et Jeans ont proposé une interprétation statistique au rayonnement d'équilibre en proposant de traiter chaque mode comme un oscillateur Harmonique classique à une dimension. Pourquoi proposer un traitement de type thermodynamique

---

2. Celles et ceux qui avanceraient rapidement sur ce TD ont pour mission de démontrer ce résultat à partir des équations de Maxwell. L'auteur vous en a fait grâce pour se concentrer sur les aspects statistiques et thermodynamiques, mais les aspects électromagnétiques sont tout aussi importants.

statistique? Quelle type de statistique employer?

On va prendre la statistique de Boltzmann avec la probabilité d'observer un micro état est

$$d\mathcal{P} = A \exp(-\beta H(p, x)) dp dx \quad (10)$$

avec  $p$  l'impulsion de la vibration du mode,  $x$  son amplitude, et  $1/\beta = k_B T$ . On a donc la règle de somme

$$\iint d\mathcal{P} = 1 = A \iint \exp(-\beta H(p, x)) dp dx \quad (11)$$

4. Utilisant l'hypothèse d'équipartition de l'énergie, montrer qu'on obtient la loi de Rayleigh-Jeans

$$u_\nu(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT. \quad (12)$$

Pour chaque mode on a un oscillateur harmonique à 1D dont l'hamiltonien s'écrit

$$H = P^2/2m + 1/2m\omega_0^2 x^2 \quad (13)$$

On peut calculer l'énergie moyenne d'un mode dans le cadre de la statistique de Boltzmann

$$E = \langle H \rangle = \frac{\iint H \exp(-\beta H(p, x)) dp dx}{\iint \exp(-\beta H(p, x)) dp dx} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \beta} \log \left( \iint \exp(-\beta H(p, x)) dp dx \right) \quad (14)$$

Puisque chaque degré de liberté quadratique compte pour  $k_B T/2$ , on trouve que  $E = kT$ .

5. Pourquoi a-t'on parlé de catastrophe ultraviolette?

On a  $\int_0^{+\infty} u_\nu(\nu) d\nu = +\infty$ .

### 1.3 Nombre moyen de photons dans un mode

L'approche de type Rayleigh-Jeans de marchant pas, Planck a proposé que les échanges d'énergie se font par quantum d'énergie  $\epsilon = h\nu$ , ce qui conduit à supposer qu'un mode de fréquence  $\nu$  peut être peuplé par  $q$  photons. Un micro état décrivant un tel mode possède alors une énergie  $\epsilon_q = qh\nu$ , ce nombre de photon étant variable et non contraint.

On s'est déjà intéressé à la densité de modes électromagnétiques, qui tient compte du facteur 2 dû aux 2 polarisations du photon. On ne s'intéresse ici qu'à l'énergie moyenne contenue dans un mode de fréquence  $\nu$ .

1. On se place dans le cadre de la statistique de Maxwell-Boltzman. Quelle est la probabilité d'observer un micro état d'énergie  $\epsilon_q$ ?

On se place dans le cadre de la statistique de Maxwell-Boltzman, la probabilité d'observer  $q$  photons dans un mode de fréquence  $\nu$  est :

$$P_q(\nu) = \frac{e^{-q \frac{h\nu}{kT}}}{\mathcal{Z}} \quad (15)$$

avec  $\mathcal{Z} = \sum_{q=0}^{+\infty} e^{-q \frac{h\nu}{kT}}$  la fonction de partition du système. C'est une série géométrique d'ar-

gument inférieur à 1, on a donc  $\mathcal{Z} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$  et

$$P_q(\nu) = e^{-q \frac{h\nu}{kT}} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \quad (16)$$

2. En déduire le nombre moyen de photons dans un mode s'écrit

$$\langle q \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (17)$$

Attention tel qu'on a écrit les choses il y a un type de polarisation par mode. Il n'y aura pas de facteur 2 dans le calcul moyen du nombre de photons car on a déjà tenu compte de la dégénérescence de polarisation. On a :

$$\langle q \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{q=0}^{+\infty} q e^{-q \frac{h\nu}{kT}} \quad (18)$$

On note  $\alpha = \frac{h\nu}{kT}$ , alors  $\mathcal{Z} = \sum_{q=0}^{+\infty} e^{-q\alpha} = \frac{1}{1 - \exp(-\alpha)}$ , et

$$\langle q \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{q=0}^{+\infty} q e^{-q\alpha} = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{q=0}^{+\infty} e^{-q\alpha} = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \alpha} \quad (19)$$

$Z' = -e^{-\alpha}/(1 - e^{-\alpha})^2$  et  $Z = 1/(1 - e^{-\alpha})$ . En combinant, on trouve que

$$\langle q \rangle = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \alpha} = -\frac{-e^{-\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})^2} (1 - e^{-\alpha}) = \frac{1}{e^{\alpha} - 1} \quad (20)$$

3. Retrouver rapidement ce résultat en utilisant le fait que les photons sont des Bosons.

Les photons sont des bosons dont le nombre n'est pas conservé. Le nombre moyen de photons d'énergie  $\epsilon = h\nu$ ,  $n_\nu$  ( $\langle q \rangle$  dans la question précédente), obéit donc à la statistique de Bose-Einstein

$$n_\nu = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu - \mu}{kT}\right) - 1} \quad (21)$$

Mais comme il n'y a pas de réservoir de photons et que leur nombre n'est pas fixe, leur potentiel chimique est nul et on a  $\mu = 0$ .

## 1.4 Loi de Planck

1. A l'aide des résultats précédents, montrer que la densité spectrale d'énergie suit la loi de Planck

$$u_\nu(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (22)$$

Il suffit de multiplier la densité de mode par le nombre moyen de photons et par l'énergie d'un photon,  $h\nu$ .

2. Montrer que dans le cas des grandes longueurs d'onde on retrouve la loi de Rayleigh-Jeans

$$u_\nu(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT. \quad (23)$$

La longueur d'onde est  $\lambda = c/\nu$ . Les grandes longueur d'onde sont les petites fréquences telles que  $k\nu \ll k_B T$ . On a dans cette gamme

$$\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \simeq \frac{h\nu}{kT} \quad \text{et} \quad u_\nu(\nu) \simeq \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \quad (24)$$

3. Montrer que l'intensité totale rayonnée  $K = \frac{c}{4}u$ , avec  $u = \int_0^{+\infty} u_\nu(\nu)d\nu$ , suit la loi de Stefan  $K = \sigma T^4$ , et calculer la constante de Stefan  $\sigma^3$ . On fait le changement de variable dans  $x = h\nu/k_B T$  dans l'intégrale et il vient

$$K = \frac{c}{4}u = \frac{2\pi}{c^2} \frac{k_B^4 T^4}{h^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{2\pi^5}{15} \frac{k_B^4}{h^3 c^2} T^4 = \sigma T^4 \quad (25)$$

4. En bonus : en utilisant l'approche de la dernière partie (question 3.3) le résultat établi ici  $U = u/V = \sigma T^4$  permet de montrer que la pression de radiation vérifie la relation  $P = u/3$ . Si on ne connaît pas ce résultat, alors il faut faire le calcul statistique de la question 2, ou s'intéresser à la réflexion des ondes électromagnétiques. Pour le lien entre ces deux dernières parties, voir Cagnac T.1 physique atomique.
5. En déduire l'équation d'état du gaz de photons et sa capacité calorifique, et commenter par rapport au cas d'un gaz parfait de particules classiques.

On a  $U = V \frac{8\pi^5}{15} \frac{k_B^4}{h^3 c^3} T^4$ . Le nombre de particules n'apparaît pas ici contrairement au gaz parfait de particules habituelles.

## 2 Pression de radiation

On souhaite montrer que le gaz de photons exerce une pression sur les parois de la cavité, dite pression de radiation et notée  $P$ . En notant  $U$  l'énergie interne du gaz de photons, nous allons montrer que l'on a  $PV = U/3$ , avec  $V$  le volume de la cavité. Cette relation fondamentale permet de retrouver la loi de Stefan par un raisonnement purement thermodynamique (section 3).

---

3. On donne  $\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$

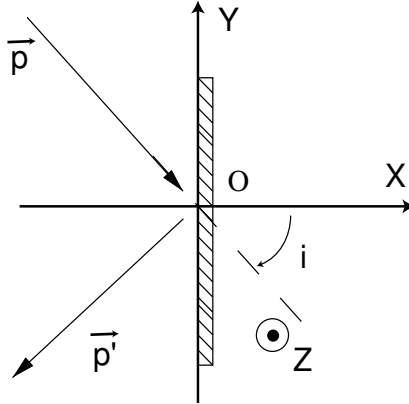


FIGURE 1 – Collision élastique entre un photon incident de quantité de mouvement  $\vec{p}$  et une paroi parfaitement réfléchissante, perpendiculaire à la direction horizontale  $\vec{e}_x$ . Le photon arrive avec un angle d'incidence  $i$  tel que  $\vec{p} \cdot \vec{e}_x = p \cos i$ .

1. On note  $dN(\nu)$  le nombre moyen de photons dans la cavité, de fréquence dans l'intervalle  $[\nu, \nu + d\nu]$ . Relier  $dN(\nu)$  à  $u_\nu(\nu)$  et aux autres données du problème.

On a

$$\frac{dN(\nu)}{V} h\nu = u_\nu(\nu) d\nu \quad (26)$$

2. On considère un photon de quantité de mouvement  $\vec{p}$  arrivant avec une incidence  $i$  sur la paroi supposée parfaitement réfléchissante. Quelle est alors la quantité de mouvement reçue par la paroi selon  $\vec{e}_x$  ?

Le photon a une variation de qdm  $\delta\vec{p}_{\text{photon}} = \vec{p}' - \vec{p} = -2p \cos i \vec{e}_x$ . La conservation de la qdm impose que la paroi a donc une variation de qdm  $\delta\vec{p}_{\text{paroi}} = -\delta\vec{p}_{\text{photon}} = 2p \cos i \vec{e}_x$

3. On suppose que le gaz est isotrope et que toutes les directions sont équiprobables. Quel est le nombre de photons de fréquence  $\nu$ , noté  $d^2N_\nu(i)$ , ayant une vitesse faisant un angle  $i$  (à  $di$  près) avec la direction  $\vec{e}_x$  et une fréquence  $\nu$  à  $d\nu$  ?

Il y a  $dN(\nu)$  photons de fréquence  $\nu$  dans la cavité. Puisque leur dynamique est isotrope nombre de photons émis dans l'angle solide  $d\Omega$  est

$$d^3N_\nu(i, \phi) = dN(\nu) \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{dN(\nu)}{4\pi} \sin(i) di d\phi \quad (27)$$

en intégrant sur l'azimuth  $\phi$  il vient

$$d^2N_\nu(i) = \frac{dN(\nu)}{2} \sin(i) di \quad (28)$$

4. En déduire la quantité de mouvement transmise par tous les photons de fréquence  $\nu$  et d'angle incidence  $i$ , frappant une surface élémentaire  $d\Sigma$ , entre deux instants proche  $t$  et  $t + dt$ .

Le nombre de photons qui vont frapper la surface  $d\Sigma$  entre  $t$  et  $t + dt$  sont contenus dans

le volume de génératrice  $\delta V = c dt \vec{e} \cdot \vec{e}_x d\Sigma = c dt d\Sigma \cos(i)$ , avec  $\vec{e} = \vec{p}/p$ . Cela correspond à un nombre de collisions

$$d^5 N = \frac{d^2 N_\nu(i)}{V} c dt d\Sigma \cos(i) = \frac{dN(\nu)}{2V} c dt d\Sigma \cos(i) \sin(i) di \quad (29)$$

La variation de quantité de mouvement de la surface est alors

$$d^5 \vec{p} = d^5 N 2p \cos i \vec{e}_x = \frac{dN(\nu)}{V} pc dt d\Sigma \cos^2(i) \sin(i) di \quad (30)$$

$$d^5 \vec{p} = \frac{dN(\nu)}{V} h\nu dt d\Sigma \cos^2(i) \sin(i) di \quad (31)$$

5. Quelle sont les angles qui correspondent à des photons impactant la surface ? En déduire que le gaz exerce une pression de radiation

$$P = \frac{U}{3V} \quad (32)$$

Les photons qui frappent la paroi ont une vitesse ayant un angle  $i \in [0, \pi/2]$ . La variation globale de quantité de mouvement, en tenant compte de tous ces angles, et de toutes les fréquences est donc

$$d^3 \vec{p} = \left( \int_0^{+\infty} h\nu \frac{dN(\nu)}{V} \right) \left( \int_0^{\pi/2} \cos^2(i) \sin(i) di \right) dt d\Sigma \vec{e}_x \quad (33)$$

$$d^3 \vec{p} = \frac{1}{3V} \left( \int_0^{+\infty} u_\nu(\nu) d\nu \right) dt d\Sigma \vec{e}_x \quad (34)$$

$$d^3 \vec{p} = -\frac{U}{3V} dt d\Sigma \vec{n} \quad (35)$$

Ce qui correspond à une force élémentaire

$$d^2 \vec{F} = -\frac{U}{3V} \vec{n} d\Sigma \quad (36)$$

et à une pression

$$P = \frac{U}{3V} \quad (37)$$

### 3 Etude thermodynamique du gaz parfait de photons

On se propose ici de retrouver quelques propriétés du rayonnement du corps noir, que l'on obtient sans connaître la loi de Planck.

On considère que le gaz de photons est en équilibre avec les parois du four de volume fixe  $V$ , en contact avec un thermostat à température  $T$ , et l'on note  $U$  son énergie interne et  $S$  son entropie  $S$ . Ce gaz parfait possède deux particularités :

- Contrairement à un ensemble de particules classiques, le nombre de photons contenu dans

la cavité est non conservatif. La quantité de matière  $N$  n'est donc pas une variable thermodynamique, et aucune quantité thermodynamique ne dépend de  $N$ .

– Notant  $P$  la pression (de radiation) régnant à l'intérieur de la cavité, l'équation d'état du gaz s'écrit :

$$PV = \frac{U}{3}.$$

1. Ecrire la différentielle de la fonction énergie libre du système,  $F(T, V)$ .  
 $dF = -SdT - PdV$
2. On envisage une dilatation  $V \rightarrow V' = \lambda V$  ( $\lambda > 0$ ) du système. Quelle relation lie  $F(T, V)$  et  $F(T, V')$ ? En déduire que l'énergie libre volumique du gaz,  $f = F/V$ , n'est fonction que de la température.  
 $F(T, \lambda V) = \lambda F(T, V)$ . On prend  $\lambda = 1/V$  et on trouve  $F/V = F(T, 1)$  donc  $F/V = f(T)$ .
3. Montrer que la pression ne dépend que de la température, et exprimer  $u = U/V$  et  $s = S/V$  en fonction de  $f$ .  
 $P = -\partial_V F$  donc  $P = -f(T)$ . La pression ne dépend que de  $T$ . On a  $s = -df/dT$  et  $f = u - Ts$  donc  $u = f + Tdf/dT = 3P = -3f$
4. En déduire que l'énergie libre satisfait à une équation différentielle du premier ordre en  $T$ .  
On a  $s = -df/dT$  et  $f = u - Ts$  donc  $u = f - Tdf/dT = 3P = -3f$  donc  $Tdf/dT - 4f = 0$ .
5. Montrer que l'énergie libre du gaz est de la forme  $F(T, V) = f_0 VT^4$  avec  $f_0 = \text{cte}$ .  
L'équation différentielle s'intègre en  $f(T) = f_0 T^4$  avec  $f_0$  qui n'est pas une énergie libre volumique. Donc  $F(T, V) = f_0 VT^4$ .
6. Calculer l'énergie interne, l'entropie, et la capacité calorifique du gaz, et montrer que  $f_0 < 0$ .  
L'entropie  $S = -4f_0 VT^3 = -4F/T$ , et l'énergie interne  $U = 3PV = -3F = 3f_0 VT^4$ . On trouve une capacité calorifique  $C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = -12f_0 VT^3$ . On trouve la même chose à partir de  $C_V/T = \partial_T S = -12f_0 VT^2$ . Puisque  $C_V > 0$  alors  $f_0 < 0$ .
7. L'expression trouvée pour l'entropie est-elle compatible avec le troisième principe de la thermodynamique?  
Oui, on trouve  $S$  qui tend vers zéro quand  $T$  tend vers 0.
8. Calculer l'enthalpie libre  $G$  du gaz. Quel potentiel chimique pourrait-on attribuer au gaz parfait de photons? Ce résultat était-il prévisible?  
L'enthalpie libre est  $G = F + PV = F + 3U = 0$ . Ce résultat est évident puisque le nombre de photon n'est pas conservé (potentiel chimique nul).