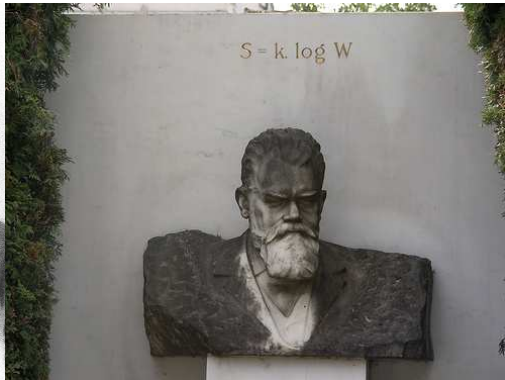


Physique statistique

JR Seigne MP*, Clemenceau
Nantes

March 18, 2025

Physique statistique



Ludwig Boltzmann - Sa tombe avec la célèbre formule $S = k_B \ln W$

1 Facteur de Boltzmann

Ordres de grandeurs

Atmosphère isotherme

Loi de Boltzmann

1 particule

N particules

2 Système à 2 niveaux d'énergie

3 Capacités thermiques

Distribution des vitesses d'un gaz parfait

Équipartition de l'énergie

Capacité thermique d'un gaz parfait

Capacité thermique d'un solide

Conclusion

Eau liquide $V = 1 \text{ L} : N \simeq 10^{25}$ molécules.

Vapeur d'eau $V = 1 \text{ L} : N \simeq 10^{22}$ molécules.

Liquide : $a = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \simeq 0,1 \text{ nm}$

Gaz : $a = \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \simeq 1 \text{ nm}$

Niveau microscopique

Niveau mésoscopique : $a \simeq 1 \mu\text{m}$

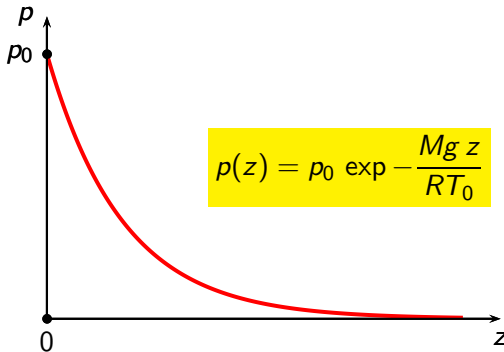
Niveau macroscopique

Atmosphère isotherme

Statique des fluides $\overrightarrow{\text{grad}} p = \mu \vec{g} = -\mu g \vec{e}_z$ avec $\mu = \frac{Mp}{RT_0}$.

L'équation différentielle vérifiée par la pression est :

$$\frac{dp}{dz} + \frac{p}{H} = 0 \quad \text{avec} \quad H = \frac{RT_0}{Mg}$$



Atmosphère isotherme - Densité

n_{vol} est la densité volumique de particules : $n_{vol} = \frac{dN}{dV}$

L'équation des gaz parfaits est :

$$p(z) dV = \frac{dN}{\mathcal{N}_A} RT_0 = dN k_B T_0$$

La densité obéit à :

$$n_{vol}(z) = \frac{p(z)}{k_B T_0} = \frac{p_0}{k_B T_0} \exp - \frac{Mgz}{RT_0}$$

avec $M = \mathcal{N}_A m$.

$$n_{vol}(z) = n_{vol,0} \exp - \frac{mgz}{k_B T_0}$$

Probabilité d'occupation d'un état

Dans un système à l'équilibre thermique à la température T , la probabilité pour une particule microscopique d'occuper l'état d'énergie E_i est :

$$p_i = A \exp - \frac{E_i}{k_B T}$$

Cette loi correspond au cas où l'état d'énergie E_i ne correspond qu'à un seul état $g_i = 1$. On parle d'*états non dégénérés*.

Lorsqu'une énergie E_i correspond à g_i états quantiques d'énergie E_i , on parle d'*états dégénérés*, on a :

$$p_i = A' g_i \exp - \frac{E_i}{k_B T}$$

Fonction de partition Z

Normalisation de la loi de probabilité :

$$\sum_i p_i = 1 \quad \text{d'où} \quad \sum_i A \exp -\frac{E_i}{k_B T} = 1$$

$$A = \frac{1}{\sum_i \exp -\frac{E_i}{k_B T}} = \frac{1}{\sum_i \exp -\beta E_i}$$

Cela fait apparaître une quantité fondamentale de la Physique statistique, la *fonction de partition* :

$$Z = \sum_i \exp -\frac{E_i}{k_B T} = \sum_i \exp -\beta E_i$$

Énergie moyenne - 1 particule

Le niveau d'énergie E_i possède une probabilité p_i d'occupation avec :

$$p_i = \frac{1}{Z} \exp - \frac{E_i}{k_B T}$$

$$\bar{E} = \sum_i p_i E_i = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \exp - \frac{E_i}{k_B T}$$

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \exp - \beta E_i$$

Si on utilise la fonction de partition Z , on montre que :

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Écart quadratique moyen - 1 particule

L'évaluation de \overline{E} ne suffit pas, il faut encore avoir une idée de l'écart quadratique moyen ΔE , c'est-à-dire des fluctuations de l'énergie :

$$\Delta E = \sqrt{\langle (E_i - \overline{E})^2 \rangle} = \sqrt{\sum_i p_i (E_i - \overline{E})^2}$$

On montre que :

$$\Delta E^2 = \overline{E^2} - (\overline{E})^2$$

Si on utilise la fonction de partition Z , on montre que :

$$\Delta E^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

Pour un système de N particules indépendantes :

$$\overline{E_{syst,tot}} = N \overline{E}$$

L'écart quadratique moyen pour la population totale des N particules est :

$$\Delta E_{syst,tot}^2 = \overline{E_{syst,tot}^2} - (\overline{E_{syst,tot}})^2 = \overline{E_{syst,tot}^2} - N^2 \overline{E}^2$$

L'énergie totale du système de N particules est :

$$E_{syst,tot} = \sum_n E_n = (E_1 + E_2 + \dots + E_{N-1} + E_N)$$

On en déduit que :

$$E_{syst,tot}^2 = (E_1 + E_2 + \dots + E_N)(E_1 + E_2 + \dots + E_N)$$

Dans $E_{syst,tot}^2$, il y a N termes de la forme E_n^2 et $N(N-1)$ termes de la forme $E_n E_m$ avec $n \neq m$.

Lorsque l'on passe à la moyenne $\overline{E_{syst,tot}^2}$, on a :

$$\overline{E_1^2} + \overline{E_2^2} + \dots + \overline{E_N^2}$$

Les N particules sont indépendantes donc : $\overline{E_n^2} = \overline{E_m^2} = \overline{E^2}$
d'où :

$$\overline{E_1^2} + \overline{E_2^2} + \dots + \overline{E_N^2} = N \overline{E^2}$$

Il reste $N(N-1)$ termes de la forme $\overline{E_n E_m}$, on a :

$$\overline{E_n E_m} = \overline{E_n} \times \overline{E_m} = \overline{E}^2$$

puisque les N particules sont indépendantes.

Fluctuations relatives

On a donc mis en évidence que $\overline{E_{syst,tot}^2}$ comportait $N\overline{E^2}$ et $N(N-1)\overline{E}^2$. On a donc :

$$\Delta E_{syst,tot}^2 = N\overline{E^2} + N(N-1)\overline{E}^2 - N^2\overline{E}^2$$

On en déduit que :

$$\Delta E_{syst,tot}^2 = N(\overline{E^2} - \overline{E}^2) = N\Delta E^2$$

$$\Delta E_{syst,tot} = \sqrt{N} \Delta E$$

$$\frac{\Delta E_{syst,tot}}{\overline{E_{syst,tot}}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta E}{\overline{E}}$$

Les fluctuations relatives de l'énergie diminuent lorsque le nombre de particules augmente.

Probabilités et énergie moyenne

On considère $\varepsilon > 0$ une énergie telle que $E_1 = -\varepsilon$ et $E_2 = +\varepsilon$, les lois de probabilité sont :

$$p_1 = \frac{1}{Z} \exp \frac{\varepsilon}{k_B T} \quad \text{et} \quad p_2 = \frac{1}{Z} \exp -\frac{\varepsilon}{k_B T}$$

avec :

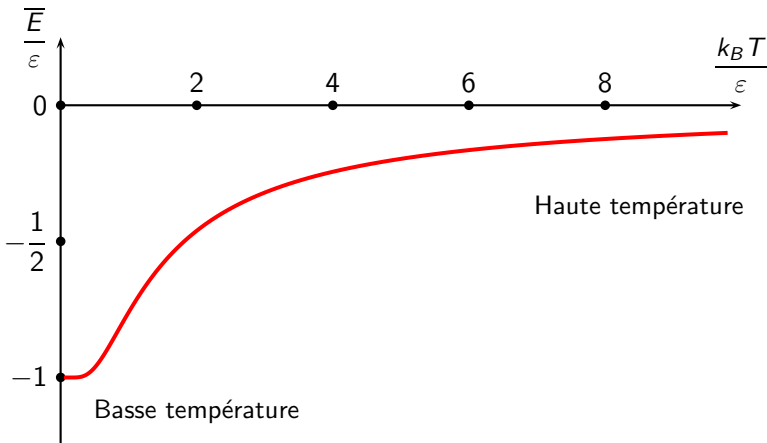
$$Z = 2 \operatorname{ch} \frac{\varepsilon}{k_B T}$$

L'énergie moyenne se calcule selon :

$$\overline{E} = -p_1 \varepsilon + p_2 \varepsilon = (p_2 - p_1) \varepsilon$$

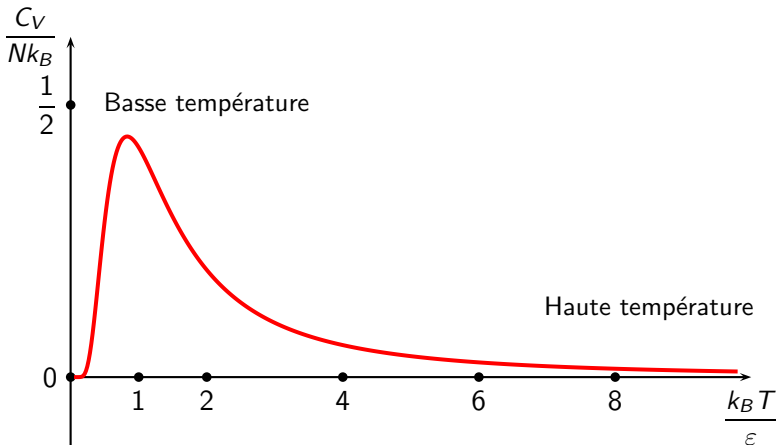
Énergie moyenne

$$\overline{E} = -\varepsilon \tanh \frac{\varepsilon}{k_B T}$$



Capacité thermique - N particules

$$C_V = \frac{d\overline{E}_{\text{sys,tot}}}{dT} = Nk_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^2 \left(1 - \tanh^2 \frac{\varepsilon}{k_B T} \right)$$



Théorème fluctuation-réponse

On a $\Delta E_{\text{syst},\text{tot}}^2 = N \Delta E^2$ avec $\Delta E^2 = \overline{E^2} - \bar{E}^2$ avec $\bar{E}^2 = \varepsilon^2$.

On en déduit donc que :

$$\Delta E_{\text{syst},\text{tot}}^2 = N \varepsilon^2 \left(1 - \tanh^2 \frac{\varepsilon}{k_B T} \right)$$

En se référant à la capacité thermique trouvée avant, on obtient :

$$\Delta E_{\text{syst},\text{tot}}^2 = k_B T^2 C_V$$

Les fluctuations expliquent l'origine physique de la capacité thermique, c'est-à-dire de la capacité d'un système à stocker de l'énergie. La réponse aux fluctuations d'énergie est la capacité thermique.

Particule de gaz parfait de masse m sans interaction : son énergie est uniquement cinétique $E = \frac{1}{2}mv^2$ pour un gaz de vitesse $\vec{v} = v_x\vec{e}_x + v_y\vec{e}_y + v_z\vec{e}_z$ avec $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. La probabilité dp pour que sa vitesse soit comprise entre v_x et $v_x + dv_x$, v_y et $v_y + dv_y$, v_z et $v_z + dv_z$ est donnée par :

$$dp = A \exp - \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T} dv_x dv_y dv_z$$

La condition de normalisation $\int_{-\infty}^{\infty} dp = 1$ permet de trouver A et décrire que la loi de distribution des vitesses est telle que :

$$dp = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp - \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T} dv_x dv_y dv_z$$

On s'intéresse maintenant à la probabilité dp pour que sa vitesse soit de norme comprise entre v et $v + dv$ est donnée par :

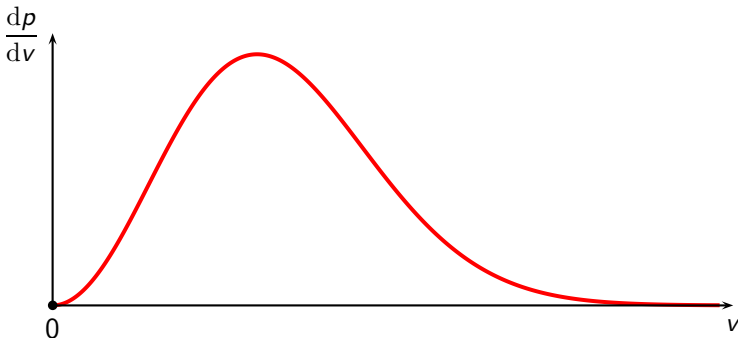
$$dp = A' \exp - \frac{mv^2}{2k_B T} 4\pi v^2 dv$$

La condition de normalisation $\int_0^\infty dp = 1$ permet de montrer que la loi de distribution des vitesses est :

$$dp = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp - \frac{mv^2}{2k_B T} 4\pi v^2 dv$$

La densité de probabilité de la vitesse d'être entre v et $v + dv$ est :

$$\frac{dp}{dv} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp -\frac{mv^2}{2k_B T} 4\pi v^2$$



On suppose que les niveaux d'énergie sont suffisamment proches pour raisonner sur un continuum et que le nombre d'états quantiques est le même pour toutes les énergies. On considère un degré de liberté quadratique ξ apparaissant dans l'énergie selon $E = a\xi^2 + b$.

C'est par exemple $\frac{1}{2}kx^2$ pour un ressort, $\frac{1}{2}C_{tor}\theta^2$ pour un pendule de torsion, $\frac{1}{2}Li^2$ pour une bobine, $\frac{1}{2}Cu^2$ pour un condensateur, $\frac{1}{2}mv_x^2$ pour une partie de l'énergie cinétique.

La loi de Boltzmann entraîne :

$$dp = A \exp - \frac{a\xi^2}{k_B T} d\xi$$

avec la condition de normalisation : $A = \sqrt{\frac{a}{\pi k_B T}}$.

Énergie moyenne

L'énergie moyenne du degré de liberté quadratique est :

$$\overline{a\xi^2} = \int_{-\infty}^{\infty} a\xi^2 \sqrt{\frac{a}{\pi k_B T}} \exp -\frac{a\xi^2}{k_B T} d\xi$$

On pose $u = \sqrt{\frac{a}{k_B T}} \xi$ et l'intégrale se réécrit :

$$\overline{a\xi^2} = \frac{k_B T}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} u^2 \exp -u^2 du$$

On utilise le résultat de l'intégrale :

$$\int_{-\infty}^{\infty} u^2 \exp -u^2 du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Équipartition de l'énergie

L'énergie moyenne d'un degré de liberté quadratique pour une particule est :

$$\overline{a\xi^2} = \frac{1}{2} k_B T$$

À l'équilibre thermique à T , tout degré de liberté quadratique contribue à l'énergie moyenne à raison de :

$$\frac{1}{2} k_B T \quad \text{ou} \quad \frac{1}{2} RT$$

pour une particule ou une mole de particules

puisque, pour une mole $N = \mathcal{N}_A$, l'on a $\mathcal{N}_A k_B = R$.

Gaz parfait monoatomique

L'atome est assimilé à un point et possède 3 degrés de liberté quadratiques pour les trois mouvements possibles dans les directions Ox , Oy et Oz auxquels correspondent les vitesses v_x , v_y et v_z . Puisque le gaz est parfait, il n'y a pas d'énergie potentielle liée à des interactions, son énergie est :

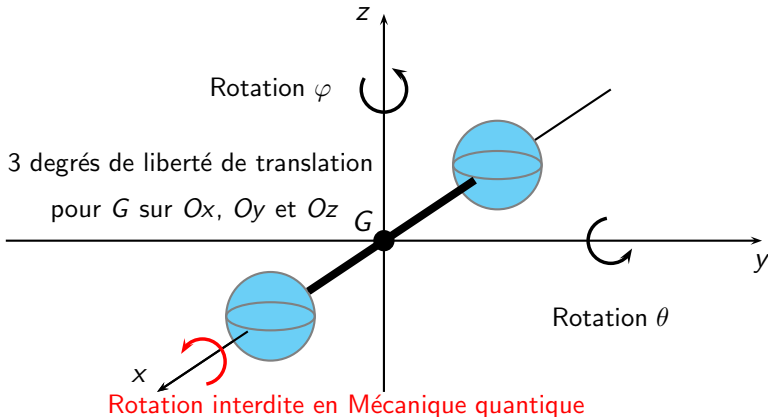
$$E = E_c = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

d'où une énergie moyenne :

$$\bar{E} = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{ou} \quad \overline{E_{syst,tot}} = \frac{3}{2} RT$$

$$\text{Capacité thermique molaire : } C_{V,mol} = \frac{d\overline{E_{syst,tot}}}{dT} = \frac{3}{2} R$$

Gaz parfait diatomique



5 degrés de liberté quadratiques

Capacité thermique du gaz parfait diatomique

On vient de voir qu'il y a 5 degrés de liberté quadratiques contribuant à l'énergie :

$$E = E_c = \frac{1}{2}m(v_{Gx}^2 + v_{Gy}^2 + v_{Gz}^2) + \frac{1}{2}J_{Gz}\dot{\varphi}^2 + \frac{1}{2}J_{Gy}\dot{\theta}^2$$

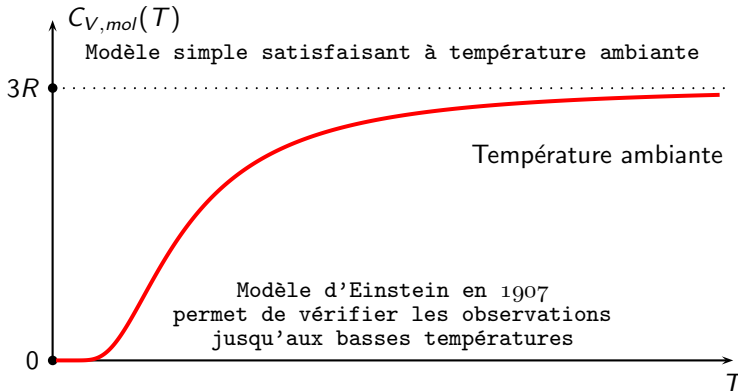
Pour une mole, on a $\overline{E_{syst,tot}} = \frac{5}{2}RT$

La capacité thermique molaire est donc :

$$C_{V,mol} = \frac{d\overline{E_{syst,tot}}}{dT} = \frac{5}{2}R$$

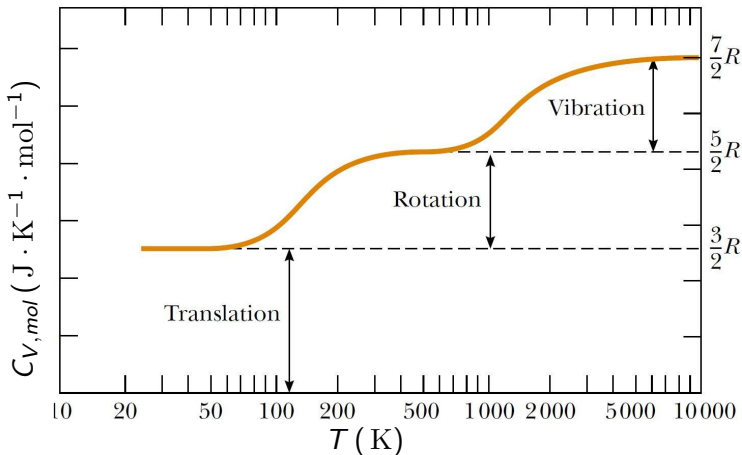
Un atome du réseau cristallin du solide possède 3 degrés de liberté de translation sur Ox , Oy et Oz . Il est en interaction avec son environnement dans les 3 mêmes directions dans un modèle de type ressort. Pour une mole et 6 degrés de liberté :

$$\overline{E_{syst,tot}} = 6 \times \frac{1}{2}RT = 3RT \text{ et } C_{V,mol} = 3R$$



Gel des degrés de liberté

Sur un grand intervalle de température, la capacité thermique évolue par paliers.



Évolution de la capacité thermique du dihydrogène H_2 .