

Physique statistique

Préparation à l'agrégation interne de physique

I Posséder les bases

1 Le facteur de Boltzmann	2
2 Notion d'agitation thermique	3
Exercices	3

II Acquérir l'essentiel

1 Statistique Quantique	4
2 Système à grand nombres de particules	7
3 Capacités thermiques classiques	9
Exercices	11

III Approfondir

1 Physique statistique classique	14
2 Le gaz parfait	15
3 Le théorème d'équipartition	16
4 Le rayonnement du corps noir	16

Posséder les bases

1 Le facteur de Boltzmann	2
2 Notion d'agitation thermique	3
Exercices	3

★ ★ ★

1 Le facteur de Boltzmann

En classe prépa., on demande d'introduire ce facteur, et toute la théorie statistique, en remarquant sa présence dans l'étude de l'atmosphère isotherme. Ce modèle suppose une atmosphère gaz parfait, de température uniforme T , soumise à un champ de pesanteur uniforme.

La loi de la statique des fluides conduit aisément à une pression fonction de l'altitude seulement et vérifiant l'équation différentielle :

$$\frac{dp}{dz} + \rho g = 0$$

où z est l'altitude, ρ la masse volumique.

Le modèle de gaz parfait conduit à

$$\rho = \frac{Mp}{RT}$$

où M est la masse molaire du gaz considéré.

On a alors

$$\frac{dp}{dz} + \frac{mg}{kT} p = 0$$

en introduisant des variables moléculaires (m et k) plutôt que molaires (M et R), de sorte que la solution de cette équation s'écrive :

$$p(z) = p_0 e^{-mgz/kT}$$

En remarquant que mgz est l'énergie E d'une particule d'altitude z , on obtient l'expression suivante de la densité particulaire n :

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{E}{kT}}$$

On constate que la répartition des particules en fonction de l'énergie qu'elles sont susceptibles d'avoir est proportionnelle à $e^{-\frac{E}{kT}}$, appelé *facteur de Boltzmann*. Plus la température est élevée, plus les particules sont sujettes à avoir une énergie élevée.

On introduit alors un vocabulaire probabiliste en disant que

La probabilité d'occupation d'un état d'énergie E est proportionnelle au facteur de Boltzmann

2 Notion d'agitation thermique

Il est important de comprendre que, du fait des variations *violentes* de la fonction exponentielle, les probabilités d'occupation chutent très rapidement dès lors que E dépasse un peu kT . Ce dernier terme nous donne alors l'ordre de grandeur de l'énergie des niveaux qui peuvent être peuplés à la température T .

Ainsi, *l'agitation thermique* est comme un distributeur d'énergie dont les capacités n'excèdent que difficilement kT et, en conséquence, cette agitation ne peut élever un système plus haut (en énergie, et en ordre de grandeur) que kT .

EXERCICES

ex 1. Rayonnement thermique

Un corps quelconque est maintenu à la température T .

1. Indiquer l'ordre de grandeur de la longueur d'onde maximale présente dans le spectre d'émission de ce corps. Application numérique à la température ambiante.
2. À partir de quelle température ce rayonnement sera visible ?

ex 2. Fluctuations de longueur d'un ressort

Soit un ressort de raideur k .

1. Déterminer l'allongement du ressort lorsque qu'on suspend une masse m au bout de celui-ci.
2. À quelle précision peut-on espérer déterminer m par une mesure de longueur sachant qu'on opère à la température T ? Proposer une application numérique.

Acquérir l'essentiel

1 Statistique Quantique	4
1.1 Contexte et postulats	4
1.2 États vs Niveaux	6
1.3 Moyenne d'une grandeur physique	6
1.4 Écart quadratique moyen	6
1.5 Système à 2 niveaux	7
2 Système à grand nombres de particules	7
2.1 Factorisation de la fonction de partition	7
2.2 Fluctuations - énergie interne	8
2.3 Capacité thermique	8
3 Capacités thermiques classiques	9
3.1 Théorème d'équipartition de l'énergie	9
3.2 Gaz parfaits	9
3.3 Solides	10
Exercices	11

★ ★ ★

1 Statistique Quantique

1.1 Contexte et postulats

Nécessité d'une étude statistique

Souvenez-vous :

2 verres d'eau *identiques*...



Une même réalité macroscopique...

... une multitudes de réalités microscopiques

La donnée (ou la contrainte) des quelques grandeurs thermodynamiques pertinentes à l'échelle macroscopique ne suffit pas à imposer un unique état microscopique au système étudié. C'est cette gigantesque quantité d'états microscopiques possibles que *mesure* l'entropie.

Quand nous préparons un système physique (préparons un verre d'eau), nous n'avons aucun moyen de savoir quelle réalisation microscopique nous avons entre les mains (quel verre d'eau nous avons). Préparer un système thermodynamique est semblable à un tirage au sort.

Par ailleurs, il n'est pas possible d'isoler un système du reste de l'univers ; de cette interaction inévitable et permanente naissent des *fluctuations* de l'état du système : le tirage au sort est revu à chaque instant ! Ainsi, même à l'échelle microscopique, l'incertitude statistique existe.

Ce qui nous intéresse dans la suite est la description statistique des états d'un système (macroscopique ou microscopique) en contact avec un thermostat. Elle repose sur les hypothèses que le système étudié et le thermostat interagissent suffisamment peu pour que $E_{\text{tot}} \simeq E_{\text{th}} + E_{\text{syst}}$.

Nous raisonnons alors sur l'ensemble de toutes les réalisations possibles du système étudié. On pourrait imaginer une infinité de copies {système ; thermostat} : le décompte des fréquences d'apparition de tel ou tel état est une valeur de la probabilité qu'un quelconque de ces systèmes soit dans cet état.

Dans la suite, j'utiliserai une notation chère aux mathématiciens probabilistes :

- ω désignera un état microscopique¹,
- Ω désignera l'ensemble des états microscopiques et,
- si X est une grandeur physique², $X(\omega)$ sera la valeur de cette grandeur dans l'état ω .

Contexte

La physique quantique traite les systèmes auxquels elle s'intéresse grâce à la notion d'état quantique. Un état d'un système quantique est entièrement déterminé par la donnée d'un ensemble (complet) de nombres quantiques.

Exemple des atomes hydrogénoïdes : n, ℓ, m, s .

Pour chaque état on peut calculer (définir) la valeur de grandeurs physiques³ : énergie E , moment cinétique, moment magnétique \mathcal{M} , etc...

Postulat fondamental

À l'équilibre avec un thermostat de température T , la probabilité que le système soit dans un état ω est :

$$p(\omega) = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\beta E(\omega)}$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

Remarques :

- $e^{-\beta E}$ est appelé *facteur de Boltzmann*.
- $\frac{1}{Z}$ est un facteur de normalisation. $Z = \sum_{\omega \in \Omega} e^{-\beta E(\omega)}$ est appelée *fonction de partition* du système. On peut montrer que la connaissance de Z suffit à préciser toutes les propriétés thermodynamiques du système.
- La grandeur physique *énergie* joue un rôle particulier ; ceci est intimement lié aux conditions choisies ici (contact avec un thermostat).
- Le véritable postulat est : *tous les états microscopiques d'un système isolé sont équiprobables*. Associé à la relation de Boltzmann⁴ $S = k \ln W$, on déduit $p(\omega) \propto e^{-\beta E(\omega)}$.

1. Plus précisément, ω est l'évènement « le système est dans tel état microscopique »...

2. Mathématiquement, une *variable aléatoire*...

3. Pas toutes ! Seules les grandeurs physiques pour lesquelles l'état envisagé est état propre ont une valeur bien déterminée ; pour les autres, plusieurs valeurs sont possibles et la mécanique quantique ne peut qu'indiquer la probabilité de mesurer telle ou telle valeur...

4. W est le nombre de façons de réaliser l'état macroscopique envisagé.

Exemple : considérons l'atome d'hydrogène. Le rapport de la probabilité qu'il se trouve dans le premier niveau excité⁵ sur la probabilité qu'il se trouve dans son état fondamental est :

$$\frac{p(1)}{p(0)} = e^{\beta E_0(\frac{1}{2^2}-1)} \quad \text{avec } E_0 = 13,6 \text{ eV}.$$

L'application numérique à température ambiante (20 °C) conduit à $p(1) \sim 5.10^{-176} p(0)$! C'est encore pire pour les autres niveaux. Donc, à température ambiante, on ne peut pas trouver d'atome d'hydrogène excité⁶.

1.2 États vs Niveaux

Il est important de bien distinguer *état* et *niveau* d'énergie⁷ :

Le niveau d'énergie E est l'ensemble des états dont l'énergie est E .

La probabilité que le système se trouve dans le niveau d'énergie E est donc :

$$p(E) = \sum_{\omega \text{ tq } E(\omega)=E} p(\omega)$$

C'est-à-dire,

$$p(E) = \frac{g(E) \cdot e^{-\beta E}}{Z}$$

$g(E)$ est le nombre d'états d'énergie E (dégénérescence).

1.3 Moyenne d'une grandeur physique

À chaque état quantique existant, on a associé une probabilité $p(\omega)$ et la valeur de différentes grandeurs physiques ($E(\omega), \mathcal{M}(\omega), \dots$).

Par définition, la moyenne d'une grandeur physique X est : $\overline{X} \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_{\omega \in \Omega} p(\omega) X(\omega)$

Pour l'énergie, on montre⁸ alors : $\overline{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$

1.4 Écart quadratique moyen

De même, on définit l'écart quadratique moyen $\overline{\delta X^2}$ de la grandeur X par : $\overline{\delta X^2} \stackrel{\text{déf}}{=} \overline{X^2} - \overline{X}^2$

Pour l'énergie, on montre : $\overline{\delta E^2} = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z$

Cet écart « mesure » l'amplitude de l'intervalle (centré en \overline{E} !) dans lequel la probabilité de trouver l'énergie du système est notable, c'est-à-dire l'importance des *fluctuations d'énergie*.

5. Sans considération de dégénérescence...

6. Attention à bien comprendre : on ne dit pas qu'il n'est pas possible d'exciter un atome H à température ambiante; des arcs électriques font ça très bien. On dit simplement que l'interaction avec un thermostat à la température ambiante ne peut pas le faire!

7. Attention, la rigueur dans l'usage de ce vocabulaire n'est pas toujours de mise.

8. Essayer, il suffit de l'écrire...

1.5 Système à 2 niveaux

Exemple d'un système à deux niveaux :

Soit un système dont les états possibles sont :
$$\begin{cases} \text{État 1 : énergie 0,} \\ \text{État 2 : énergie } \epsilon, \\ \text{État 3 : énergie } \epsilon. \end{cases}$$

Exercice : calculer

- $Z, p(\text{État 1}), p(\text{État 2}), p(\text{État 3}), p(\epsilon),$
- $\overline{E}, \overline{\delta E},$
- limites $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$.

2 Système à grand nombres de particules

Un des intérêts de la thermodynamique statistique est de fournir les comportements (équations d'états) de systèmes thermodynamiques (donc macroscopiques) à partir de l'étude statistique des sous-systèmes microscopiques (molécules, ...) qui le composent.

2.1 Factorisation de la fonction de partition

Dans le cas où le système étudié est la réunion de N sous-systèmes indépendants (tels que les interactions mutuelles sont négligeables), un état ω du système résulte de la donnée des états de chaque sous-système⁹ :

$$\omega = \bigcap_i \omega_i$$

Alors, (probabilité d'événements indépendants)

$$p(\omega) = \prod_i p_i(\omega_i)$$

donc,

$$p(\omega) = \prod_i \frac{e^{-\beta E_i(\omega_i)}}{z_i}$$
$$p(\omega) = \frac{e^{-\beta \sum_j E_j(\omega_j)}}{\prod_i z_i}$$

Or, les sous-systèmes sont indépendants donc $\sum_j E_j(\omega_j)$ est l'énergie du système. Donc,

$$p(\omega) = \frac{e^{-\beta E(\omega)}}{Z} \quad \text{avec } Z = \prod_i z_i$$

Cas particulier : dans le cas de sous-systèmes identiques, on a :

- $Z = z_i^N$ dans le cas de systèmes discernables,
- $Z = \frac{z_i^N}{N!}$ dans le cas de systèmes indiscernables.

9. L'intersection correspond à un ET logique... ω_i est l'événement « le sous-système i est dans l'état choisi ».

2.2 Fluctuations - énergie interne

Nous considérons toujours un système constitué de N sous-systèmes. Pour plus de simplicité, nous les supposons identiques. Leur éventuelle discernabilité n'intervient pas dans ce qui nous intéresse maintenant.

Pour chaque sous-système, on a une fonction de partition z , une énergie moyenne \bar{e} et un écart quadratique moyen de l'énergie $\overline{\delta e}$.

La fonction de partition du système est $Z = z^N$ et :

- $\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$ nous donne $\bar{E} = N\bar{e}$
- $\overline{\delta E^2} = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z$ nous donne $\overline{\delta E^2} = N\overline{\delta e^2}$

Intéressons-nous alors aux fluctuations relatives d'énergie $\frac{\overline{\delta E}}{\bar{E}}$. On obtient :

$$\frac{\overline{\delta E}}{\bar{E}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \frac{\overline{\delta e}}{\bar{e}}$$

Si N « est grand », l'énergie est bien définie, c'est-à-dire que tous les représentants statistiques du système ont quasiment la même énergie. La notion d'énergie du système devient pertinente ; elle prend le nom d'énergie interne :

$$U_{N \text{ grand}} = \bar{E}$$

Voilà ce qu'on avait annoncé lors du premier cours : la physique statistique définit les grandeurs thermodynamiques comme des moyennes et nous assure de leur pertinence dans la description des systèmes macroscopiques.

2.3 Capacité thermique

Par définition,

$$C = \frac{\partial U}{\partial T}$$

On a alors,

$$kT^2 C = -\frac{\partial U}{\partial \beta}$$

C'est-à-dire :

$$\boxed{kT^2 C = \overline{\delta E^2}}$$

Théorème fluctuation-dissipation

C est d'autant plus grande que l'énergie du système est susceptible (capable) de fluctuer.

Exercice :

1. Déterminer la capacité thermique d'un système de N sous-systèmes identiques indépendants dans le cas où ces sous-systèmes n'ont que deux niveaux, comme l'exemple vu plus haut.
2. Limites haute et basse température...

3 Capacités thermiques classiques

Ce paragraphe regroupe quelques résultats de physique statistique *classique* (non quantique). En physique classique, l'énergie n'est pas quantifiée, aucune valeur n'est interdite : l'énergie peut varier continûment. Dès lors, la fonction de partition n'est plus une somme mais une intégrale ; voir la partie approfondir page 14.

Des calculs classiques de fonctions de partition ne sont pas au programme de CPGE. En revanche, certains résultats de cette théorie sont à connaître.

3.1 Théorème d'équipartition de l'énergie

La contribution, à l'énergie moyenne d'un système, de chaque terme quadratique¹⁰ indépendant intervenant dans l'énergie, est $\frac{1}{2} kT$.

Ainsi, l'énergie interne d'un système de N particules dont l'énergie fait intervenir d termes quadratiques indépendants, est :

$$U = N \cdot \left(\frac{d}{2} kT \right)$$

Remarque : il s'agit d'un théorème de statistique classique ; tout système dans lequel les effets quantiques ne sont pas négligeables ne la vérifie pas.

3.2 Gaz parfaits

GP monoatomique

L'énergie d'une molécule d'un gaz parfait (aucune interaction) monoatomique s'écrit :

$$e = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

On dénombre ainsi $d = 3$ termes quadratiques. Le théorème d'équipartition de l'énergie nous permet alors d'écrire que l'énergie moyenne de cette molécule est :

$$\bar{e} = \frac{3}{2} kT$$

On en déduit, d'une part la vitesse quadratique moyenne $u \stackrel{\text{déf}}{=} \sqrt{v^2}$ de chaque molécule,

$$u = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

et d'autre part l'énergie interne du gaz :

$$U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

Expression dont on déduit la capacité thermique à volume constant de ce gaz :

$$C = \frac{3}{2} nR$$

remarque : on peut également exprimer l'enthalpie, la capacité thermique à pression constante et constater que le rapport isentropique γ vaut $\frac{5}{3}$.

10. Les termes quadratiques dans l'énergie font intervenir le carré d'une coordonnée (ou variable d'état).

GP diatomique

Si la molécule est rigide, son énergie e est telle que (théorème de König) :

$$2e = (m_1 + m_2) (\dot{x}_G^2 + \dot{y}_G^2 + \dot{z}_G^2) + J_\theta \dot{\theta}^2 + J_\varphi \dot{\varphi}^2$$

On dénombre ainsi 5 termes quadratiques.

Si elle est susceptible de vibrer, un modèle de petits mouvements introduit 2 nouveaux termes :

$$2e = (m_1 + m_2) (\dot{x}_G^2 + \dot{y}_G^2 + \dot{z}_G^2) + (J_\theta \dot{\theta}^2 + J_\varphi \dot{\varphi}^2) + (\mu \dot{r}^2 + kr^2)$$

Ainsi, on peut s'attendre à ce qu'un gaz parfait diatomique ait une énergie interne $U = \frac{7}{2}nRT$.

Pourtant, les mesures expérimentales indiquent une capacité thermique voisine de $\frac{5}{2}nR$. Seule la mécanique quantique réussit à expliquer cet écart : la quantification des niveaux d'énergie implique que tous ne sont pas accessibles à une température donnée (on l'a vu avec l'exemple de l'atome d'hydrogène, au début de ce cours). En ordre de grandeur, les états de rotation sont excités au-dessus de quelques dizaines de Kelvin et les états de vibration au-dessus de quelques milliers de Kelvin.

À température ambiante, les libertés de vibration sont *gelées* et on a $U = \frac{5}{2}nRT$ et $C = \frac{5}{2}nR$.

3.3 Solides

Loi de Dulong et Petit

Concernant les solides, Dulong et Petit (XIX^e siècle) remarquent que la plupart des solides ont une capacité thermique molaire voisine de $3R$.

C'est un véritable succès pour la physique statistique et le théorème d'équipartition de fournir une explication théorique à cette loi : si on considère que chaque particule d'un solide est en mouvement (du fait de l'agitation thermique) au voisinage de sa position d'équilibre, un modèle d'oscillateur harmonique est tout indiqué et l'énergie d'une telle particule s'écrit :

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

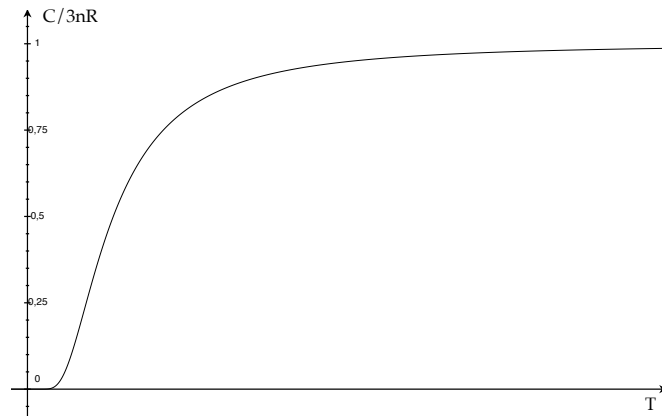
Cela fait 6 termes quadratiques, donc $C = 3nR$, CQFD.

Modèle d'Einstein

Très vite, les physiciens se rendent compte que cette loi ne vaut pas à toute température, et que certains solides ne la vérifient tout simplement pas.

Einstein propose alors un modèle d'oscillateur harmonique quantique pour chaque particule et obtient une loi donnant la capacité thermique en fonction de la température :

$$C = 3nR \left(\frac{\frac{\hbar\omega}{2kT}}{\sinh \frac{\hbar\omega}{2kT}} \right)^2$$



On remarque que la loi de Dulong et Petit n'est en fait que la limite haute température de la capacité thermique des solides. D'autres modèles (Debye) ont maintenant supplanté celui d'Einstein; ils ne considèrent plus que les atomes vibrent indépendamment les uns des autres, c'est le réseau tout entier qui vibre...

EXERCICES

ex 1. Inversion de population

Le principe à la base du fonctionnement d'un laser repose sur l'émission stimulée : l'interaction entre un atome dans un état excité d'énergie E_2 et un photon d'énergie ϵ est susceptible de provoquer une transition atomique vers le niveau d'énergie $E_1 = E_2 - \epsilon$ (s'il existe!). Le photon émis a alors les mêmes caractéristiques que le photon *stimulateur*.

On considère un ensemble de N atomes identiques, chacun possédant deux niveaux d'énergie (E_1 et $E_1 + \epsilon$).

1. Exprimer le rapport $\frac{N_2}{N_1}$ des populations moyennes des états d'énergie E_2 et E_1 à l'équilibre thermodynamique à la température T .
Proposer une application numérique.
2. On admet que la probabilité qu'un atome absorbe un photon d'énergie ϵ (provoquant ainsi la transition de E_1 vers E_2) est égale à la probabilité qu'il émette, par émission stimulée, un photon d'énergie ϵ (dans une transition de E_2 vers E_1).
 - ▷ En déduire le taux d'émission stimulée et le taux d'absorption relatifs à l'ensemble des N atomes.
 - ▷ Le laser ne fonctionne que s'il y a plus de photons émis que de photons absorbés. Montrer que ceci nécessite $N_2 > N_1$ (on négligera l'émission spontanée — si ce n'est pas déjà fait!). Pourquoi parle-t-on d'inversion de population?
 - ▷ Peut-on obtenir un laser à l'équilibre thermodynamique?
3. Calculer la fonction de partition associée à un des systèmes à deux niveaux. En déduire les populations. Commenter leurs limites haute et basse température.
4. Déterminer l'énergie moyenne et la capacité thermique moyenne. Commenter les limites en température.

ex 2. Paramagnétisme (modèle de Brillouin)

Considérons une assemblée d'atomes, placés aux nœuds d'un réseau cristallin. Ils possèdent un moment magnétique permanent. On suppose que ces atomes sont suffisamment éloignés pour ne pas avoir à prendre en compte d'interaction.

En présence d'un champ magnétique extérieur porté par \vec{e}_z , ces atomes ne peuvent se trouver, en mécanique quantique, que sur certains niveaux d'énergie bien définie $H = +g\mu_B J_z B$ où g est appelé facteur de Landé, μ_B est le magnéton de Bohr, J_z un entier relatif : $J_z \in [-J; +J]$.

Ce modèle décrit bien un milieu solide dit paramagnétique, dont on va étudier quelques propriétés.

1. Calculer la fonction de partition du système.
2. Calculer l'énergie moyenne E .
3. En déduire l'aimantation, définie par $\mathcal{M} \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\mathcal{M}}{V} = -\frac{1}{V} \left\langle \frac{\partial E}{\partial B} \right\rangle$ où \mathcal{M} est le moment magnétique total.
4. Interpréter physiquement les différentes limites en température.
5.
 - ▷ Effectuer un développement limité de \mathcal{M} pour $B \rightarrow 0$. On donne $\coth(x) \underset{x \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$.
 - ▷ Obtenir enfin la susceptibilité magnétique χ_m définie par $\chi_m = \mu_0 \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial B}$. On montrera que la loi de Curie est vérifiée : $\chi_m = \frac{C^{\text{te}}}{T}$.
 - ▷ Ordre de grandeur :
Estimer la densité particulière pour un solide et évaluer χ_m à 300 K.
On donne $g\mu_B \simeq 2.10^{-23} \text{ J.T}^{-1}$.

ex 3. Capacité thermique des solides

Suivant Einstein, nous modélisons le potentiel dans lequel est plongé un atome d'un solide par celui d'un OH tridimensionnel :

$$V(r) = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2$$

Les niveaux d'énergie d'un tel système, nous l'admettons, font intervenir 3 nombres quantiques entiers n_x , n_y et n_z et s'écrivent :

$$E = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \cdot \hbar \omega$$

1. Justifier l'utilisation d'un modèle d'OH.
2. Calculer la fonction de partition d'un atome.
3. En considérant les atomes indépendants les uns des autres, déterminer la fonction de partition du solide.
4. En déduire la capacité thermique de ce solide. Discuter.

ex 4. Système à 3 niveaux

Considérons un système à trois niveaux, le fondamental (d'énergie nulle) n'est pas dégénéré, le premier état excité (d'énergie ϵ) est dégénéré deux fois, tandis qu'un troisième niveau, d'énergie 2ϵ , est dégénéré quatre fois.

1. Donner les expressions des probabilités p_0 , p_1 et p_2 d'être dans chaque état.
2. Calculer ces probabilités dans les limites $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$.
3. Ordonner p_0 , p_1 et p_2 en fonction de la température. Définir une température dite d'inversion.

Approfondir

1 Physique statistique classique	14
1.1 Espace des phases	14
1.2 Fonction de partition	15
2 Le gaz parfait	15
3 Le théorème d'équipartition	16
4 Le rayonnement du corps noir	16
* * *	

1 Physique statistique classique

Alors que les états d'un système quantique sont discrets et repérés par la valeur de nombres quantiques, les états d'un système classique sont continus et repérés par la donnée de coordonnées de position et de vitesse. L'objet adéquat est l'espace des phases.

1.1 Espace des phases

Cet espace est le produit cartésien¹¹ de l'espace des positions et de l'espace des quantités de mouvement.

1.1.1 Espace des phases d'une particule

En coordonnées cartésiennes, un point de l'espace des phases à 1 particule est repéré par un sextuplet

$$(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$$

donnant position et quantité de mouvement de la particule en question. Plus loin, nous aurons besoin de l'élément de volume de cet espace. Il s'écrit :

$$d\tau = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

Après un changement quelconque de coordonnées, on obtient une formulation générale en terme de coordonnées généralisées (voir mécanique de Lagrange). Un point de l'espace des phases a alors des coordonnées qu'on écrit :

$$(q_1, q_2, q_3, p_1, p_2, p_3)$$

et l'élément de volume est :

$$d\tau = dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3$$

11. Pardon pour ce « gros mot ».

1.1.2 Espace des phases de N particules

Cet espace des phases est simplement le produit des espaces des phases de chacune des particules qui le composent. Un point y a pour coordonnées :

$$(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$$

et l'élément de volume est :

$$d\tau = \left(\prod_{i=1}^{3N} dq_i \right) \left(\prod_{i=1}^{3N} dp_i \right)$$

1.2 Fonction de partition

Elle est définie comme en statistique quantique, donc est la *somme* sur tous les états, du facteur de Boltzmann relatifs à ces états. Mais ici, les états étant continûment répartis, cette somme est écrite sous la forme d'une intégrale :

$$Z \stackrel{\text{déf}}{=} \int \dots \int_{\text{tout l'espace des phases}} e^{-\beta E(q_i, p_i)} \left(\prod_{i=1}^{3N} \frac{dq_i dp_i}{h} \right)$$

Le facteur h qui apparaît n'a pas été écrit par Boltzmann (à l'époque, la mécanique quantique n'existait pas, la théorie atomiste n'était même pas reconnue). Cependant, Boltzmann avait senti la nécessité de donner une valeur au plus petit volume de l'espace des phases auquel on pouvait donner la signification d'état du système.

Les relations d'incertitudes de Heisenberg ont, plus tard, permis de lui donner une valeur non arbitraire et un sens profond : on ne peut distinguer deux points de l'espace des phases situés dans un volume inférieur à h^{3N} (h si 1 seule particule à 1D).

2 Le gaz parfait

Exprimons la fonction de partition d'une molécule d'un gaz parfait monoatomique :

$$z = \frac{1}{h^3} \int \dots \int_{V \times \mathbb{R}^3} e^{-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

L'intégration sur les variables de position est triviale (l'intégrande ne dépendant pas de ces variables), et donne le volume V contenant le gaz. Quant à l'intégration sur les variables de quantité de mouvement, elle ne pose que peu de difficulté (passage en coordonnées sphériques, puis on reconnaît une fonction $\Gamma \dots$).

Il vient alors :

$$z = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V$$

On en déduit, pour un gaz parfait de N particules indiscernables ($Z = z^N/N!$) :

$$U = \frac{3}{2} N k T$$

3 Le théorème d'équipartition

Soit un système dont l'énergie contient un terme quadratique : $E = aq^2 + E'$ où E' est indépendante de q . Sa fonction de partition s'écrit :

$$Z = \int e^{-\beta a q^2} dq \cdot \int e^{-\beta E'} dq' dp'$$

où on a noté $dq' dp'$ tous les éléments différentiels autres que dq .

Calculons alors, la moyenne du terme quadratique aq^2 :

$$\begin{aligned} \langle aq^2 \rangle &\stackrel{\text{déf}}{=} \frac{\int aq^2 e^{-\beta a q^2} dq \cdot \int e^{-\beta E'} dq' dp'}{\int e^{-\beta a q^2} dq \cdot \int e^{-\beta E'} dq' dp'} \\ &= \frac{\int aq^2 e^{-\beta a q^2} dq}{\int e^{-\beta a q^2} dq} \\ &= kT \frac{\int u^{1/2} e^{-u} du}{\int u^{-1/2} e^{-u} du} \quad \text{après changement de variable} \end{aligned}$$

Ainsi, $\langle aq^2 \rangle$ est proportionnelle à kT . Si, de plus, l'intégrale sur q est étendue à \mathbb{R} (donc si l'intégrale sur u est étendue à \mathbb{R}_+), alors ¹² :

$$\boxed{\langle aq^2 \rangle = \frac{1}{2} kT}$$

4 Le rayonnement du corps noir

L'étude s'appuie sur les résultats de Kirchhoff; ceux-ci indiquent que le rayonnement d'équilibre thermique emplissant une cavité donnée est isotrope, uniforme, indépendant du volume et de la forme de celle-ci et indépendant de la nature des parois.

On s'intéresse alors à un état de fréquence ν . Les différentes valeurs d'énergie que peut prendre cet état sont ¹³ :

$$\{nh\nu; n \in \mathbb{N}\}$$

La fonction de partition Z et l'énergie moyenne e de cet état sont alors :

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nh\nu} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}} \quad ; \quad e = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

La théorie électromagnétique permet de calculer la densité volumique et spectrale d'états : le nombre d'états dont la fréquence est dans $[\nu; \nu + d\nu]$ et dans une unité de volume est :

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu$$

On obtient alors la loi de Planck qui donne la densité volumique et spectrale d'énergie $u(\nu, T)$:

$$\boxed{u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}}$$

12. Une intégration par parties montre aisément que, dans ce cas, le numérateur est la moitié du dénominateur.

13. Cette façon de raisonner est critiquable, mais il s'agit ici juste de raconter la formule de Planck...