

Synthèse LMAPR1491

Quentin Bodart

Q1 2024-2025

Contents

1	CM1 : Théorie Cinétique des Gaz (TCG)	2
1.1	Pression sur un réservoir	2
1.2	Chaleur spécifique molaire de gaz idéaux	3
1.2.1	Valeur de c_V	3
1.2.2	Valeur de c_P	4
1.3	Comparaison avec des gaz réels	4
1.4	Distribution de Maxwell-Boltzmann	5
2	CM2 : Eléments de physique statistique	6
2.1	Espace de phase et points représentatifs	6
2.2	Notion d'ensemble	6
2.3	Postulat d'équiprobabilité	6
2.4	Rappel sur l'entropie	6
2.5	Etat microscopique d'un système	7
2.6	Equation de Boltzmann	7
2.7	Modèle d'Einstein du solide cristallin	8
3	CM 3	9
3.1	Ensemble Canonique	9
3.2	Fonction de partition	10
3.2.1	Propriétés de la fonction de partition	12
3.3	Densité d'états	12
3.4	Modèle de Debye	12
3.5	Théorie du corps noir	13

Introduction

Le but de la physique statistique est d'exprimer les propriétés d'un matériau (grandeurs thermodynamiques) à partir d'une moyenne prise sur la dynamique des constituants (atomes/molécules) du système. Elle permet, par le biais d'un **Postulat Statistique**, de déterminer le comportement d'un matériau via la construction d'une **Physique statistique** de manière simplifiée.

1 CM1 : Théorie Cinétique des Gaz (TCG)

La **Théorie Cinétique des Gaz** applique les lois de la mécanique classique (Newton) aux composants microscopiques du gaz de manière "statistique". Elle ne peut s'appliquer qu'à un gaz constitué d'un grand nombre de molécules identiques, se mouvant aléatoirement, et dont la distance moyenne est bien plus grande que leurs dimensions. Elle considère les collisions entre molécules et les parois comme élastiques.

1.1 Pression sur un réservoir

La force exercée par une molécule sur la paroi est égale au taux de transfert de quantité de mouvement à la paroi. Considérant la distance entre deux parois d et une quantité de mouvement $p = mv_{xi}$ où v_{xi} désigne la vitesse de la particule i dans la direction de l'axe x , on peut écrire:

$$F_i = \frac{2mv_{xi}}{2d/v_{xi}} = \frac{mv_{xi}^2}{d}$$

où $2d/v_{xi}$ désigne le temps que prend une particule à faire un aller-retour dans le contenant.

La force totale exercée par toutes les N molécules sur la paroi est donc:

$$F = \sum F_i = \frac{m}{d}(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2)$$

La valeur moyenne du carré de la vitesse dans la direction x pour N molécules vaut :

$$\overline{v_x^2} = (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2)/N$$

La force totale sur la paroi peut donc s'écrire :

$$F = \frac{Nm}{d}\overline{v_x^2}$$

Et comme le mouvement est complètement aléatoire :

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$$

La force totale peut donc s'écrire:

$$F = \frac{N}{3} \left(\frac{mv^2}{d} \right)$$

On peut enfin calculer la pression totale exercée par le gaz sur le réservoir :

$$P = \frac{F}{A} = \frac{F}{d^2} = \frac{2}{3} \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{1}{2} mv^2 \right)$$

A partir de ce résultat et de la loi des gaz parfaits, on peut trouver que la température est directement liée à l'énergie cinétique moyenne des molécules :

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

1.2 Chaleur spécifique molaire de gaz idéaux

Un gaz ne possède pas une chaleur spécifique unique. Cependant, on peut trouver les chaleurs spécifiques pour une transformation **isochore** ou **isobare**.

- c_V = chaleur spécifique molaire à **volume constant**
- c_P = chaleur spécifique molaire à **pression constante**

Les chaleurs nécessaires pour augmenter la température du gaz de ΔT par ces deux processus sont respectivement:

- $Q_V = nc_V \Delta T$
- $Q_P = nc_P \Delta T$

1.2.1 Valeur de c_V

La chaleur transférée à un système à volume constant :

$$Q = nc_V \Delta T = \Delta E_{int}$$

car à volume constant, le travail est nul.

En supposant que l'énergie interne soit égale à l'énergie de translation totale des molécules, alors

$$\Delta E_{int} = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

donc,

$$c_V = \frac{\Delta E_{int}}{n \Delta T} = \frac{3}{2} R$$

1.2.2 Valeur de c_P

La chaleur transférée à un système à pression constant :

$$Q = nc_P\Delta T = \Delta E_{int} - W$$

En supposant que l'énergie interne soit égale à l'énergie de translation totale des molécules, alors

$$\Delta E_{int} = \frac{3}{2}nR\Delta T,$$

$$W = -P\Delta V = -nR\Delta T$$

donc,

$$c_P = \frac{\Delta E_{int} - W}{n\Delta T} = \frac{5}{2}R$$

1.3 Comparaison avec des gaz réels

En se basant sur les valeurs de c_P et c_V précédemment trouvées, on a

$$c_P - c_V = R$$

et

$$\gamma = c_P/c_V = 1.667$$

On peut observer dans la table ci-dessous que ces valeurs correspondent bien aux gaz mono-atomiques.

Quelques chaleurs spécifiques (à 20° C et 1 atm)

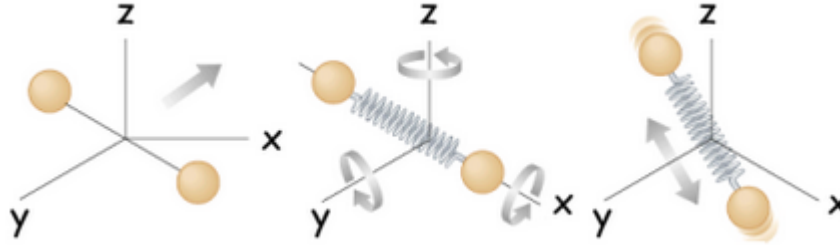
Gaz réels	c_V (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	c_P	$c_P - c_V$	c_P/c_V
Gaz mono-atomiques				
He	12.5	20.8	8.33	1.67
Ar	12.5	20.8	8.33	1.67
Ne	12.7	20.8	8.12	1.64
Kr	12.3	20.8	8.49	1.69
Gaz di-atomiques				
H ₂	20.4	28.8	8.33	1.41
N ₂	20.8	29.1	8.33	1.40
O ₂	21.1	29.4	8.33	1.40
CO	21.0	29.3	8.33	1.40
Cl ₂	25.7	34.7	8.96	1.35
Gaz poly-atomiques				
CO ₂	28.5	37.0	8.50	1.30
SO ₂	32.4	40.4	9.00	1.29
H ₂ O	27.0	35.4	8.37	1.30

Cependant, pour les gaz di- ou poly-atomiques, le désaccord est principalement dû à l'hypothèse erronée qui mentionne que *l'énergie interne d'un gaz est égale à l'énergie cinétique de translation totale des molécules*.

Cette hypothèse est **uniquement valable dans le cas monoatomique** ! Dans le cas di- ou poly-atomique, la molécule peut tourner et vibrer autour de son centre

de masse, engendrant de l'énergie de rotation et de vibration. **Ces énergies additionnelles doivent être incluses dans l'énergie interne du système.**

Considérons un gaz di-atomique dont les molécules ont la forme d'une haltère :



Considérant que l'énergie interne est partagée équitablement entre chaque degré de liberté (c.f. Théorème d'équipartition de l'énergie), on aurait $c_V = (8/2)R = 33.216 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$, qui est bien supérieur à ce qui est observé dans la table précédente ! Si l'on contourne le théorème d'équipartition, et que l'on considère que la **rotation selon l'axe x et les vibration selon les axes y et z sont négligeables**, on obtient **approximativement la bonne réponse**. Le théorème d'équipartition ne tient pas non plus compte de la **variation en température de la chaleur spécifique molaire**.

L'insuccès du théorème d'équipartition lors de la prédiction des chaleurs spécifiques molaires de gaz di- et poly-atomiques réside dans l'inadéquation de la mécanique classique et du théorème d'équipartition pour l'étude de systèmes moléculaires. Un modèle plus adéquat serait basé sur la mécanique quantique.

1.4 Distribution de Maxwell-Boltzmann

Les chocs inter-moléculaires redistribuent en permanence la direction et la vitesse de celles-ci. Les vitesses sont donc **distribuées statistiquement**.

Appellons $\phi_x(v_x)$, la fraction des molécules dont la composante x de la vitesse est inférieure ou égale à v_x (mêmes définitions pour y et z). Les composantes de vitesse peuvent varier de $-\infty$ à $+\infty$.

Appellons $\phi(v)$, la fraction des molécules dont la vitesse totale est inférieure ou égale à v . La vitesse v peut varier de 0 à $+\infty$.

ϕ , ϕ_x , ϕ_y et ϕ_z sont toutes des **Cumulative Distribution Function** (c.f. LEPL1109). Les dérivées de ces fonctions nous donnent les **Probability Density Function** (ou distribution de vitesse) f , f_x , f_y et f_z .

$$f_x(v_x) = \frac{\partial \Phi_x}{\partial v_x} \quad f_y(v_y) = \frac{\partial \Phi_y}{\partial v_y} \quad f_z(v_z) = \frac{\partial \Phi_z}{\partial v_z}$$

$$f(v) = \frac{\partial \Phi}{\partial v}$$

Pour un système **isotrope**:

$$f_x(v_x) = f_y(v_y) = f_z(v_z) = f_{xyz}$$

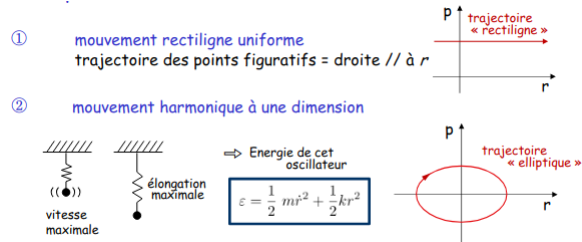
Basée sur ces valeurs, via un raisonnement qu'il n'est pas nécessaire de retenir, on obtient la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$N_v = N f(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

2 CM2 : Éléments de physique statistique

2.1 Espace de phase et points représentatifs

Un **espace de phase** permet de représenter un système par un seul point de cet espace.



Dans le cas de la physique statistique, nous travaillons avec un très grand nombre de particules. Soit un système conservatif à N particules, le nombre de degrés de liberté de ce système vaut $3N$ (s'il n'y a pas de liaisons).

On travaillera alors avec un système à $3N$ degrés de liberté. Cependant, cela requiert la connaissance complète du système, ce qui est techniquement impossible. De plus, en réalité, aucune mesure d'énergie ne peut fournir une mesure exacte de celle-ci.

2.2 Notion d'ensemble

Sert à passer d'un état temporel à un ensemble d'états à un temps t_0

2.3 Postulat d'équiprobabilité

Lorsque qu'un système isolé est à l'équilibre, chaque état microscopique de ce système, compatible avec son état macroscopique, est également probable.

2.4 Rappel sur l'entropie

Dans un ensemble microcanonique,

- La différence d'entropie entre un état final et initial peut se calculer en joignant ses deux états par une succession de transformations réversibles.

- Un système isolé évolue spontanément dans le sens d'une augmentation de son entropie.

En résumé, l'entropie est :

- une **fonction variationnelle** déterminant les états d'équilibre de systèmes fermés à partir d'un principe mathématique d'extremum.
- une **variable extensive** ($S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots$) comme l'énergie U , le volume V , le nombre de moles N , le moment magnétique, etc.

2.5 Etat microscopique d'un système

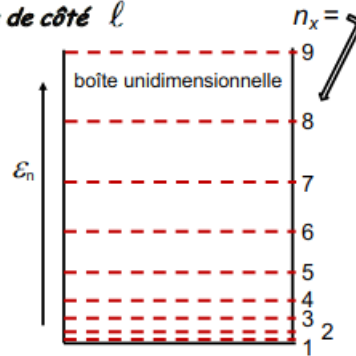
A tout instant, l'état microscopique d'un système de particules peut être caractérisé par l'ensemble des positions, quantités de mouvement et énergies des particules à cet instant. En mécanique quantique, si une particule est confinée dans un volume fini, elle ne peut posséder qu'un nombre discret de niveaux d'énergie : quantification des niveaux d'énergie.

Exemple : niveaux d'énergie de translation de particules de masse m confinées dans un cube de côté ℓ

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m\ell^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

idem pour les énergie de rotation et de vibration des particules (molécules...)

Chaque niveau ε_i peut être occupé par N_i particules $\Rightarrow U = \sum_{\text{Etats occupés}} \varepsilon_i N_i$



2.6 Equation de Boltzmann

Soit Ω le nombre d'états microscopiques possibles d'un système vérifiant les contraintes macroscopiques imposées, alors il existe une relation vérifiant $S = f(\Omega)$. Vu que l'entropie S est **additive**, et que Ω est **multiplicatif**, on a

$$S = A \ln(\Omega)$$

On choisit $A = k_B$, afin d'être en accord avec l'échelle Kelvin de température. L'équation de Boltzmann est donc :

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

2.7 Modèle d'Einstein du solide cristallin

Le modèle d'Einstein consiste en l'hypothèse que chacun des \tilde{N} atomes du cristal peut être considéré comme étant attaché à sa position d'équilibre par une force harmonique de rappel. Chaque atome est libre de vibrer autour de sa position d'équilibre dans n'importe laquelle des 3 directions de l'espace, avec une fréquence naturelle w_0 .

De manière plus réaliste, les atomes du cristal sont attachés 'harmoniquement' (avec des ressorts) aux atomes voisins dans la structure, plutôt qu'à des points fixes (position d'équilibre)

Ceci implique que l'on doit distribuer l'énergie interne U en $\frac{U}{\hbar w_0}$ quantas à distribuer entre \tilde{N} atomes. On a donc :

$$\Omega = \frac{(3\tilde{N} - 1 + \frac{U}{\hbar w_0})!}{(3\tilde{N} - 1)! (\frac{U}{\hbar w_0})!}$$

Et donc :

$$S = k_B \ln(\Omega) = k_B [\ln(3\tilde{N})! + \ln(\frac{U}{\hbar w_0})! - \ln(3\tilde{N})! - \ln(\frac{U}{\hbar w_0})]$$

Considérant que $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$, on a l'énergie moyenne par oscillateur :

$$\frac{U}{3\tilde{N}} = \frac{\hbar w_0}{e^{\hbar w_0 / k_B T} - 1}$$

On peut enfin calculer c_V dans le modèle d'Einstein :

Calcul de la chaleur spécifique:

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

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3\tilde{N} \hbar w_0 \cdot \frac{-\frac{\hbar w_0}{k_B} \cdot \frac{-1}{T^2} \cdot e^{\hbar w_0 / k_B T}}{(e^{\hbar w_0 / k_B T} - 1)^2} = \frac{3\tilde{N} \cdot (\frac{\hbar w_0}{k_B T})^2 e^{\hbar w_0 / k_B T}}{(e^{\hbar w_0 / k_B T} - 1)^2}$$

En posant $x = \frac{\hbar w_0}{k_B T} \implies C_v = 3nR x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$

chaleur spécifique molaire: $c_v = 3R x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$

Lorsque $T \rightarrow \infty$, $x \rightarrow 0$, et $e^x \rightarrow 1 + x$

$$c_v = 3R x^2 \frac{1 + x}{(1 + x - 1)^2} = 3R(1 + x) \rightarrow 3R$$

Lorsque $T \rightarrow 0$, $x \rightarrow \infty$, et $e^x \gg 1$

$$c_v = 3R x^2 \frac{e^x}{(e^x)^2} = 3R x^2 e^{-x} \rightarrow 0$$

\Rightarrow à l'ordre dominant, le terme en $e^{-1/T}$ va dominer
% au terme en $1/T^2$ à basse température.

3 CM 3

3.1 Ensemble Canonique



Ensemble Canonique

dans la représentation de Helmholtz

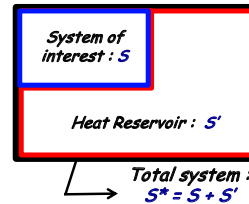
Cependant, contrairement au principe d'équiprobabilité relatif à un système isolé, dans ce cas, **chaque état n'a plus la même probabilité !**
Le système ne va pas passer **le même temps** dans chaque état !

⇒ **Le point crucial du formalisme canonique est la détermination de cette probabilité de distribution d'un système parmi tous ses micro-états.**

Comment ?

En considérant le système + son réservoir thermique = système isolé !

⇒ le principe d'équiprobabilité entre les micro-états reste applicable pour le système complet.



Exemple : Considérons 3 dés (1 rouge et 2 blancs)
Les dés sont lancés ensemble un très grand nombre de fois.

Quand la somme des nombres sur les 3 dés = 12, le nombre sur le dé rouge est retenu.
Avec quelle probabilité aura-t-on les chiffres 1, 2 ... 6 sur le dé rouge lors de ces lancers retenus ?

Dés blancs	Dé rouge	Total
3 - 3	6 (1x)	→ 2/25
4 - 4	4 (1x)	→ 3/25
4 - 3	5 (2x)	→ 4/25
4 - 2	6 (2x)	→ 5/25
5 - 1	6 (2x)	→ 6/25
5 - 2	5 (2x)	→ 5/25
5 - 3	4 (2x)	
5 - 4	3 (2x)	
5 - 5	2 (1x)	
6 - 1	5 (2x)	
6 - 2	4 (2x)	
6 - 3	3 (2x)	
6 - 4	2 (2x)	
6 - 5	1 (2x)	
	<u>25</u>	<u>25/25</u>



Dé rouge → système considéré
Dés blancs → réservoir thermique
Restriction $\Sigma = 12$ → constante de l'énergie totale (système + réservoir)

- nombre sur le dé rouge
→ **Etat du système et celui-ci apparaît avec une certaine probabilité**
- nombre sur un dé blanc
→ **Etat d'un sous-système constituant le réservoir thermique**

3.2 Fonction de partition



Notion de fonction de partition

La probabilité f_j qu'un sous-système soit dans l'état j est égale à la fraction du nombre d'états dans lequel le sous-système est dans l'état j par rapport au nombre total d'états (système + réservoir)

$$f_j = \frac{\Omega_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_j)}{\Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})}$$

Nombre total d'états (système + réservoir) *Energie totale (système + réservoir)*

nombre d'états permis au réservoir quand le système est dans l'état j .
 \Leftrightarrow Energie du réservoir ($E_{\text{tot}} - E_j$)

Exemple
des 3 dés $f_5 = \frac{6}{25}$

Relation importante dans le formalisme canonique \rightarrow peut être réexprimée à partir de l'entropie du réservoir S_{res} et du système complet S_{tot}

$$S = k_B \ln \Omega \quad \Longrightarrow \quad f_j = \frac{e^{S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_j)/k_B}}{e^{S_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})/k_B}}$$

Si U est la **valeur moyenne de l'énergie** du sous-système considéré, alors l'additivité des entropies implique :

$$S_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}) = S(U) + S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - U)$$

En développant $S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_j)$ autour du point d'équilibre $E_{\text{tot}} - U$:

$$\begin{aligned} S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_j) &= S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - U + U - E_j) \\ &= S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - U) + (U - E_j)/T \end{aligned}$$

Rappel
 $\partial S = \frac{\partial U}{T}$



Notion de fonction de partition

En réinsérant cette expression dans f_j :

$$\begin{aligned} f_j &= \frac{e^{S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - U)/k_B} \cdot e^{(U - E_j)/k_B T}}{e^{S(U)/k_B} \cdot e^{S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - U)/k_B}} \\ f_j &= e^{(U - TS(U) - E_j)/k_B T} \\ f_j &= e^{(U - TS(U))/k_B T} \cdot e^{-E_j/k_B T} \end{aligned}$$

En reprenant la définition de l'énergie libre de Helmholtz et en posant $\beta = 1/k_B T$

$F = U - TS$

La probabilité qu'un sous-système j soit dans un état j :

$$f_j = \frac{1}{\Omega} e^{-\beta E_j}$$

facteur de normalisation de l'état j . *$F \rightarrow$ énergie libre de Helmholtz du système qui n'est pas connue !*

Notion de fonction de partition

De plus : $\sum_j f_j = e^{\beta F} \cdot \sum_j e^{-\beta E_j} = 1$ Σ des probabilités = 1

Définition de la fonction de partition canonique Z

$$Z = e^{-\beta F} = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

Algorithme complet permettant le calcul d'une équation fondamentale dans le formalisme canonique. Connaissant la liste de tous les états j d'un système et leurs énergies E_j respectives

⇒ construction de la fonction de partition du système :

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

La fonction de partition Z est fonction de la température (ou β) et des paramètres (V, N, N_2, \dots) qui déterminent les niveaux d'énergie du système.

$$Z \equiv Z(T, V, N_i)$$

Utilité de la fonction de partition

→ Détermination possible de l'énergie libre de Helmholtz
⇒ équation fondamentale $F \equiv F(T, V, N_i)$

$$e^{-\beta F} = Z$$

Cet algorithme est résumé dans la relation suivante : $-\beta F = \ln \sum_j e^{-\beta E_j} = \ln Z$

La probabilité d'occupation de l'état j par le système peut s'écrire

$$f_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \Rightarrow f_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

Calcul de l'énergie moyenne :

$$U = \sum_j E_j f_j = \sum_j E_j e^{-\beta E_j} / \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad \text{étant donné que} \quad Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

La quantité β (température réciproque) $\rightarrow \beta = 1/k_B T$ (Unité J^{-1})

Dans le formalisme canonique,

$F \equiv F(\beta, V, N_i)$ et $S \equiv S(\beta, V, N_i)$ \Rightarrow représentation $S[\beta]$

... tout comme dans le formalisme microcanonique

$S \equiv S(T, V, N_i)$ \Rightarrow représentation entropique

3.2.1 Propriétés de la fonction de partition

Une des propriétés les plus importantes de la fonction de partition est qu'elle est **multiplicative**, c'est-à-dire que la fonction de partition d'un système (Z barré) est **équivalente au produit des fonctions de partition de chaque constituant (Z)!**

Considérons un ensemble composé de \tilde{N} éléments discernables, alors:

- L'énergie du système est la somme des énergies sur les éléments qui sont indépendants, discernables et non-interagissants
- Chaque élément peut-être dans un ensemble d'états différents de l'état du système global
- Chaque élément ne doit pas être identique que ce soit au niveau énergétique ou sur le nombre d'états orbitaux possibles.

La fonction de partition peut être utilisée avec le formalisme de l'ensemble Canonique afin de retrouver bien plus facilement les propriétés de modèles tels que le système à deux états, le modèle d'Einstein ou encore le modèle des gaz parfaits. (c.f. CM3)

3.3 Densité d'états

Dans le formalisme canonique, il est souvent nécessaire d'effectuer la somme

$$\sum_i (...)e^{-\beta E_j}$$

La sommation s'effectue sur tous les états j du système, E_j étant l'énergie du j ème état.

Pour des systèmes macroscopiques, les énergies E_j sont très peu espacées, ce qui permet de remplacer la somme:

$$\sum_i (...)e^{-\beta E_j} \approx \int_{E_{min}}^{\infty} (...)e^{-\beta E} D(E) dE$$

où E_{min} = Energie de l'état fondamental du système (énergie minimale possible) et $D(E)$ = fonction "densité d'état" définie par le nombre d'états dans l'intervalle $dE \rightarrow D(E)dE$

3.4 Modèle de Debye

Le modèle de Debye reprend le modèle d'Einstein et assigne à chaque oscillateur une fréquence dépendante de la longueur d'onde ($w(\lambda)$).

3.5 Théorie du corps noir

Le problème du corps noir consiste à comprendre et décrire mathématiquement ce qui se passe quand un morceau de fer chauffé passe de la couleur rouge à la couleur blanche, en émettant une quantité de lumière de plus en plus importante.

L'intensité lumineuse dégagée par un corps noir est donnée par $I = \sigma T^4$, avec σ la constante de Stefan-Boltzmann.

En utilisant le formalisme canonique, on trouve aussi que l'énergie interne d'un corps noir varie en T^4 .