

## Compléments de cours *Thermodynamique statistique*

On considère un fluide de  $N$  atomes (ou particules) identiques, chacun de masse  $m$ . Ce fluide est contenu dans un récipient de volume  $V$  et est en équilibre thermique et mécanique avec un thermostat à la température  $T$ .

### I) Distribution de Maxwell-Boltzmann

Un état microscopique de ce système est caractérisé par les positions  $\vec{r}_i$  et les vitesses  $\vec{v}_i$  de chacun des  $N$  atomes. Dans un tel état, le système a pour énergie :

$$E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

où  $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  est une énergie potentielle d'interaction des particules entre elles ou due à des forces extérieures (champ de pesanteur, poussée d'Archimède, force d'inertie de rotation, ...). La probabilité  $dP$  de trouver le système dans cet état, ou plus précisément dans un domaine infiniment petit de volume  $d^3\tau$  entourant cet état dans l'espace des phases (à  $6N$  dimensions), est donnée par la statistique de Boltzmann. Il s'agit d'une généralisation de ce qui a été vu en cours dans le cas de niveaux d'énergie discrets :

$$dP(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) = A \exp \left[ -\beta \left( \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right) \right] d^3\tau \quad (1)$$

avec  $d^3\tau = d^3r_1 \cdot d^3r_2 \dots d^3r_N \cdot d^3v_1 \cdot d^3v_2 \dots d^3v_N$ .

**Remarque** : La notation  $d^3r_i = dx_i \cdot dy_i \cdot dz_i$  désigne une variation infinitésimale des trois composantes de la position de la particule  $i$ . La notation est la même pour la vitesse.

Dans l'expression de  $dP$ ,  $A$  est la constante de normalisation :

$$\frac{1}{A} = \int \exp \left[ -\beta \left( \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right) \right] d^3\tau$$

En intégrant l'expression (1) sur toutes les valeurs possibles de position pour les  $N$  particules, on obtient la probabilité pour que les particules aient des vitesses  $\vec{v}_i$  déterminées à  $d^3v_i$  près :

$$\begin{aligned} dP(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N) &= A \exp \left[ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 \right] d^3v_1 d^3v_2 \dots d^3v_N \int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \\ &= B \exp \left[ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 \right] d^3v_1 d^3v_2 \dots d^3v_N \end{aligned} \quad (2)$$

Une nouvelle intégration sur les vitesses de toutes les particules sauf la première, donne la probabilité pour que cette particule ait la vitesse  $\vec{v}_1$  à  $d^3v_1$  près :

$$\begin{aligned} dP(\vec{v}_1) &= B \exp \left[ -\beta \frac{m \vec{v}_1^2}{2} \right] d^3v_1 \int \exp \left[ -\beta \sum_{i=2}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 \right] d^3v_2 \dots d^3v_N \\ &= C \exp \left[ -\beta \frac{m \vec{v}_1^2}{2} \right] d^3v_1 \end{aligned} \quad (3)$$

La constante  $C$  est alors calculée en utilisant la condition de normalisation :

$$\begin{aligned} \int dP(\vec{v}_1) = 1 &= C \int \exp \left[ -\beta \frac{m\vec{v}_1^2}{2} \right] d^3v_1 \\ &= C \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\beta \frac{mv_{x1}^2}{2} \right] dv_{x1} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\beta \frac{mv_{y1}^2}{2} \right] dv_{y1} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\beta \frac{mv_{z1}^2}{2} \right] dv_{z1} \end{aligned} \quad (4)$$

Les trois intégrales sont les mêmes, donc il suffit d'en calculer une. Ce type d'intégrale est connue, et on a :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\beta \frac{mv_{x1}^2}{2} \right] dv_{x1} = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}}$$

On trouve  $C = \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2}$  et donc finalement :

$$dP(\vec{v}_1) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m\vec{v}_1^2}{2k_B T} \right] d^3v_1$$

ou encore (ce raisonnement est vrai quelque soit la particule) :

$$dP(\vec{v}) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T} \right] dv_x dv_y dv_z \quad (5)$$

Cette formule caractérise la distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses.

### Remarques :

- Pour obtenir ce résultat, on a supposé qu'il n'y a pas de corrélation entre la position  $\vec{r}$  et la vitesse  $\vec{v}$  d'une particule :

$$dP(\vec{r}, \vec{v}) = dP'(\vec{r}) \cdot dP''(\vec{v})$$

- On a également supposé que l'énergie cinétique d'une particule donnée (donc sa vitesse) est indépendante de la vitesse des autres :

$$dP(\vec{v}_1, \vec{v}_2) = dP'(\vec{v}_1) \cdot dP'(\vec{v}_2)$$

La probabilité (2) concernant les  $N$  particules s'écrit donc comme le produit de  $N$  termes analogues à (5), un pour chaque particule.

- Le nombre moyen  $dN(\vec{v})$  de particules du système ayant la vitesse  $\vec{v}$  (à  $d^3v$  près) est :

$$dN(\vec{v}) = N \cdot dP(\vec{v})$$

- La probabilité (5) peut aussi se mettre sous la forme :

$$dP(\vec{v}) = f(\vec{v}) d^3v$$

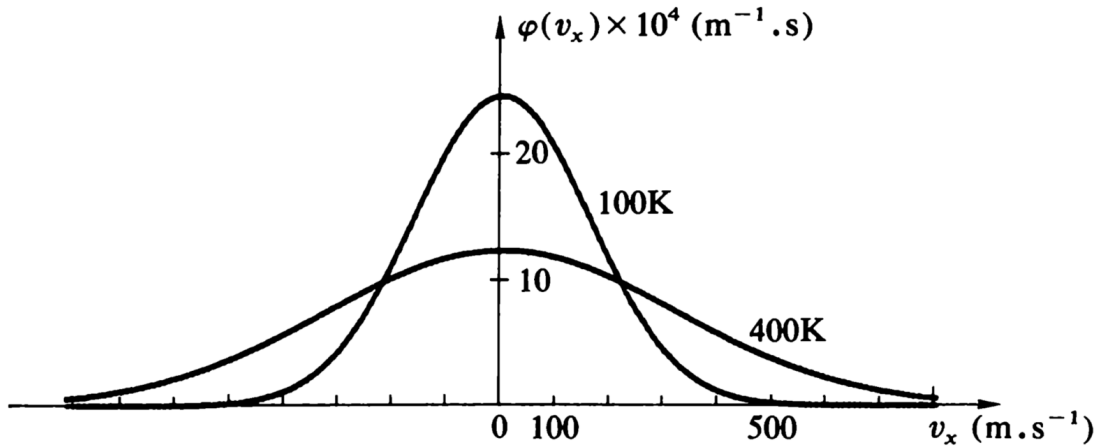
où la fonction  $f(\vec{v})$  est appelé densité de probabilité de vitesse.

## II) Distribution statistique d'une composante de la vitesse

La probabilité  $dP(v_x)$  pour qu'une particule ait la composante de sa vitesse suivant l'axe  $Ox$  égale à  $v_x$  à  $dv_x$  près se déduit de la distribution de Maxwell-Boltzmann par intégration sur  $v_y$  et  $v_z$  :

$$dP(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x = \varphi(v_x) dv_x$$

(par définition de la constante de normalisation). La fonction  $\varphi(v_x)$  est la densité de probabilité de la vitesse suivant  $Ox$ , représentée sur la figure ci-dessous pour deux températures dans un gaz d'oxygène.



Il s'agit d'une gaussienne centrée en  $\overline{v_x} = 0$ . Par propriété des gaussiennes, l'écart quadratique moyen est connu et vaut :

$$\Delta v_x = \sqrt{\overline{v_x^2} - \overline{v_x}^2} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

Cela permet de trouver la vitesse quadratique moyenne sur  $Ox$  :  $\overline{v_x^2} = \frac{k_B T}{m}$ .

**Remarque** : Ces résultats sont en accord avec le théorème d'équipartition de l'énergie puisque l'énergie cinétique de la particule suivant l'axe  $Ox$  est dans ce cas égale à  $\frac{k_B T}{2}$ . Il en est de même suivant les axes  $Oy$  et  $Oz$ .

## III) Distribution statistique du module de la vitesse

On cherche la probabilité  $dP(v)$  pour qu'une particule ait une vitesse dont le module est compris entre  $v$  et  $v + dv$ . On utilise pour cela un système de coordonnées sphériques  $(v, \theta, \phi)$  qui permet de caractériser le vecteur vitesse par son module et par les angles qu'il fait avec les différents axes. Par définition de ce système, on a

$$d^3v = v^2 \sin \theta \, dv \, d\theta \, d\phi$$

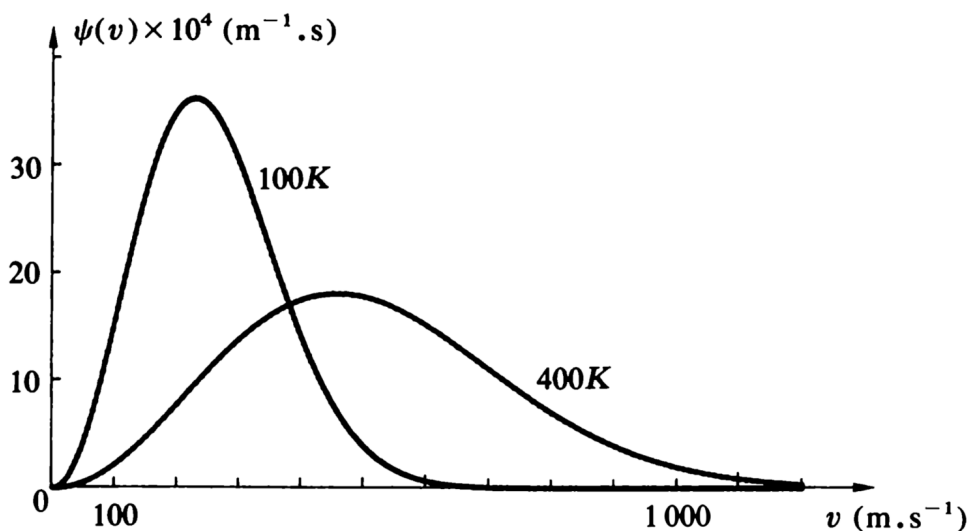
La statistique de Maxwell-Boltzmann se réécrit donc :

$$dP(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 \sin \theta \, dv \, d\theta \, d\phi$$

Si l'on somme sur toutes les directions possibles, on obtient :

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

La fonction  $\psi(v)$  (que l'on appelle parfois une "maxwellienne") est représentée sur la figure ci-dessous pour deux températures dans un gaz d'oxygène.



On obtient la vitesse la plus probable (vitesse pour laquelle la densité de probabilité est la plus grande) en dérivant cette fonction, ce qui donne  $v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ . De plus, on calcule les valeurs moyennes de  $v$  et  $v^2$  (les intégrales sont données dans des tables) :

$$\bar{v} = \int_0^\infty v \cdot dP(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = 2\sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}}$$

puis

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 \cdot dP(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = \frac{3k_B T}{m}$$

**Remarque** : On constate que  $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$ , ce qui était attendu en vertu du principe d'équipartition de l'énergie.