

ÉLEMENTS DE PHYSIQUE STATISTIQUE

Table des matières

I. Le facteur de Boltzmann	1
1) Nécessité de la physique statistique	1
2) Introduction du facteur de Boltzmann	2
3) Généralisation	3
II. Physique statistique quantique	4
1) Description du modèle	4
2) Normalisation de la probabilité. Fonction de partition	4
3) Limites basse et haute température	5
4) Énergie moyenne et écart-type	5
5) Exemple du système à deux niveaux	6
6) Énergie totale des N particules	7
a) Point de vue des variables aléatoires	7
b) Populations des niveaux d'énergie	8
III. Physique statistique classique	10
1) Espace des phases	10
2) Loi de probabilité	11
3) Normalisation de la probabilité	12
4) Quelques exemples	13
5) Valeur moyenne(espérance) et écart-carré d'une grandeur mécanique	13
6) Théorème d'équipartition de l'énergie	14
IV. Application des statistiques classiques : calcul d'éner- gies internes	15
1) Définition statistique de l'énergie interne	15

2) Énergie interne des gaz parfaits	16
a) Cas d'un gaz parfait monoatomique	16
b) Cas d'un gaz parfait diatomique	16
c) Évaluation des fluctuations	17

I. Le facteur de Boltzmann**1) Nécessité de la physique statistique**

N'importe quel échantillon macroscopique de matière contient un très grand nombre d'atomes ou de molécules. Ainsi dans un volume $V = 1$ L il y a entre 10^{22} molécules (si c'est un gaz) et 10^{27} molécules (dans le cas d'un solide).

Il ne peut être question d'étudier le mouvement de chaque molécule en détail car il faudrait connaître simultanément les $3N$ positions $x_i(t)$, $y_i(t)$ et $z_i(t)$ de chaque molécule et les $3N$ composantes des vecteurs vitesses (3 composantes par vecteur vitesse).

Il s'agit d'une **tâche impossible**, même pour l'ordinateur le plus puissant.

De plus, en raison des interactions incessantes entre molécules et aussi des chocs sur les parois du récipient, le mouvement de chaque molécule apparaît comme totalement erratique et non prévisible. On parle de mouvement brownien à l'échelle moléculaire ou encore de **chaos moléculaire**.

Il faut donc renoncer à toute description détaillée et faire appel aux probabilités et à des lois statistiques : c'est l'objet de la physique statistique.

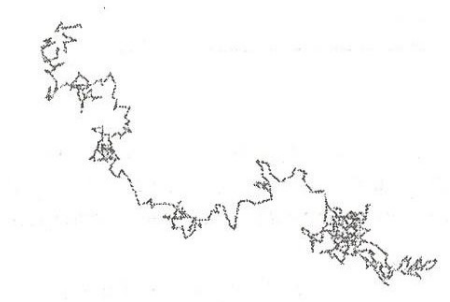
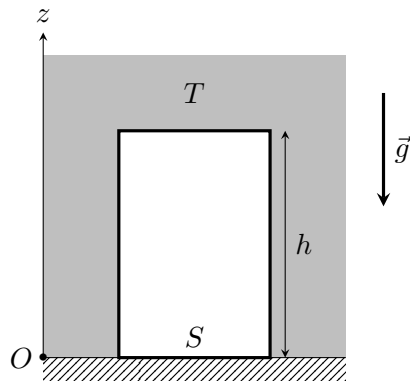


FIGURE 1 – Allure de la trajectoire d'une molécule dans un liquide

2) Introduction du facteur de Boltzmann

Considérons n moles d'un gaz parfait de masse molaire M , placées dans un récipient cylindrique de hauteur h et dont la base a une surface S . Le récipient a des parois diathermanes et il est mis en contact avec une source de chaleur (qu'on peut aussi appeler thermostat) de température T .



On étudie l'équilibre thermodynamique de ce gaz, sans négliger l'influence du champ de pesanteur $\vec{g} = -g\vec{e}_z$ terrestre, supposé uniforme.

Conclusion :

3) Généralisation

Le gaz parfait est un exemple d'ensemble de molécules sans interactions les unes avec les autres. D'une façon plus générale on peut démontrer et nous admettrons la loi de probabilité suivante :

Loi de Boltzmann

Dans un ensemble de particules microscopiques (atomes, molécules) *n'interagissant pas entre elles* et en équilibre thermodynamique à la température T (par contact avec un thermostat de température T) la probabilité pour qu'une particule microscopique donnée ait une énergie mécanique ε est proportionnelle au *facteur de Boltzmann* :

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et où T est la température absolue (en Kelvins).

Remarques :

Ce modèle permet d'introduire le facteur de Boltzmann mais sa simplicité fait qu'il manque un terme à l'énergie de la molécule. La loi de Boltzmann exacte est donnée dans la partie suivante.

II. Physique statistique quantique

Ici l'adjectif quantique ne doit pas faire peur. On va voir que dans ce cas le maniement des lois de probabilité est assez simple.

1) Description du modèle

Dans la théorie quantique, l'énergie d'une particule microscopique est très souvent quantifiée : elle ne peut prendre qu'une suite, finie ou infinie, de valeurs ε_k indicées par un entier k . Dans cette partie, nous allons supposer pour simplifier que l'énergie de la particule ne peut prendre que K valeurs :

$$\varepsilon \in \{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_K\}$$

avec $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots < \varepsilon_K$.

Cette particule fait partie d'un ensemble de N particules sans interactions les unes avec les autres, en équilibre thermique avec un thermostat à la température T .

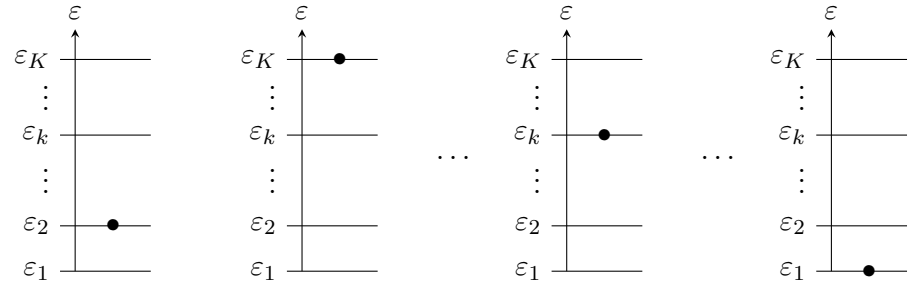
D'après la loi de Boltzmann, la probabilité pour que l'énergie de la particule soit ε_k est donnée par :

$$\mathcal{P}(\varepsilon_k) = C \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right) = C \exp(-\beta \varepsilon_k)$$

où C est une constante.

Signification statistique de la probabilité

Si on mesure successivement M fois l'énergie ε d'une particule microscopique donnée, on obtiendra des résultats différents (caractère aléatoire de l'énergie, analogue à M lancements d'un dé).



2) Normalisation de la probabilité. Fonction de partition

Une mesure de l'énergie de la particule ne donnera que K issues possibles. Soit on trouve ε_1 , soit on trouve ε_2 , ..., soit on trouve ε_K .

3) Limites basse et haute température

4) Énergie moyenne et écart-type

D'un point de vue mathématique on peut voir l'énergie ε de la particule microscopique comme une *variable aléatoire discrète* dont les réalisations possibles sont $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_K$ affectées des probabilités $\mathcal{P}(\varepsilon_1), \mathcal{P}(\varepsilon_2), \dots, \mathcal{P}(\varepsilon_K)$.

On peut alors définir :

- **L'énergie moyenne de la particule :**

5) Exemple du système à deux niveaux

- **L'écart-type $\Delta\varepsilon$ par rapport à cette moyenne :**

6) Énergie totale des N particules

On considère maintenant l'ensemble \mathcal{S}_N des N particules microscopiques, **supposées identiques**, en équilibre thermodynamique à la température T avec le thermostat.

Comme elles n'interagissent pas entre elles, l'énergie totale E est simplement la somme des énergies de chaque particule :

$$E = \sum_{n=1}^N \varepsilon(n)$$

où $\varepsilon(n)$ est l'énergie de la particule numéro n .

Il y a plusieurs façons d'étudier cette énergie totale E .

a) Point de vue des variables aléatoires

En tant que somme de variables aléatoires, E est aussi une variable aléatoire. On en déduit :

- **Valeur moyenne :**

- **Variance et écart-type :**

b) Populations des niveaux d'énergie

Un autre point de vue consiste à introduire les populations des niveaux d'énergie de chaque particule. Pour le faire proprement il faut d'abord introduire la notion de configuration microscopique.

Définition : configuration microscopique

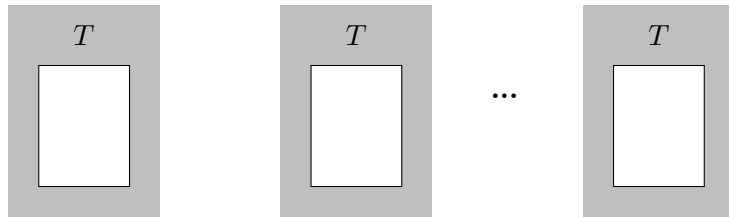
On appelle *configuration microscopique* de (\mathcal{S}_N) une répartition donnée des N particules sur les K niveaux d'énergie $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_K$.

Chaque configuration microscopique est complètement caractérisée par un K -uplet $C = (N_1, N_2, \dots, N_K)$ où N_k est le nombre de particules ayant l'énergie ε_k , $1 \leq k \leq K$. N_k est appelée *population* du niveau d'énergie ε_k dans la configuration microscopique étudiée.

Dans la configuration microscopique $C = (N_1, N_2, \dots, N_K)$, l'énergie totale des N particules vaut :

Cependant, nous n'avons aucune connaissance certaine de la configuration microscopique dans laquelle se trouve (\mathcal{S}_N) .

Considérons M ensembles \mathcal{S}_N en équilibre thermodynamique à la température T . Si on mesure les populations alors on trouvera M configurations microscopiques $C_m = (N_{1,m}, N_{2,m}, \dots, N_{k,m}, \dots, N_{K,m})$, avec $1 \leq m \leq M$ pour chacun des (\mathcal{S}_N) .



$$C_1 = (N_{1,1}, \dots, N_{K,1}) \quad C_2 = (N_{1,2}, \dots, N_{K,2}) \quad C_M = (N_{1,M}, \dots, N_{K,M})$$

Les configurations microscopiques et les populations qui les caractérisent sont donc des grandeurs aléatoires (variables aléatoires dans le langage mathématique).

Remarque :

Comme chaque population N_k , $1 \leq k \leq K$ est une variable aléatoire, alors dans la limite où $M \gg 1$ on peut identifier la moyenne statistique \bar{N}_k et l'espérance $\langle N_k \rangle$ de N_k .

Exercice

Cet exercice fait appel à vos connaissances sur les probabilités et les variables aléatoires discrètes du cours de mathématiques.

Soit $p = \frac{e^{-\beta\varepsilon_k}}{Z}$ la probabilité pour qu'une particule microscopique soit sur le niveau d'énergie ε_k .

1. Exprimer en fonction de p , N et N_k la probabilité $\mathcal{P}(N_k)$ pour que N_k particules parmi N soient sur le niveau d'énergie ε_k .
2. En déduire l'espérance $\langle N_k \rangle$ ainsi que l'écart-type ΔN_k .

III. Physique statistique classique

Dans cette partie on suppose que la particule microscopique obéit aux lois de la mécanique classique. En particulier son énergie mécanique s'écrit $\varepsilon = \varepsilon_c + \varepsilon_p$ où ε_c est l'énergie cinétique et ε_p est l'énergie potentielle. Cette énergie mécanique peut prendre toute valeur dans \mathbb{R} .

On aura besoin des intégrales gaussiennes :

Donnée : α réel tel que $\alpha > 0$. On pose pour tout $n \in \mathbb{N}$:

$$I_n(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} u^n \exp(-\alpha u^2) du$$

Formule de récurrence :

$$\forall n \geq 2, I_n(\alpha) = \frac{n-1}{2\alpha} I_{n-2}(\alpha) \quad \text{et} \quad I_0(\alpha) = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

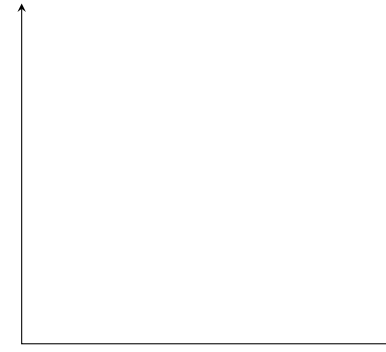
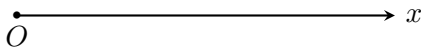
Remarque :

1) Espace des phases

L'espace des phases E_φ est le bon concept pour aborder les statistiques classiques.

Cas d'un point matériel sur un axe Ox .

Commençons par le cas très simple d'un point matériel M astreint à se déplacer uniquement sur un axe Ox .



Cas d'un point matériel évoluant dans l'espace $Oxyz$.

Le point matériel M possède trois coordonnées cartésiennes (x, y, z) et trois composantes cartésiennes de son vecteur vitesse (v_x, v_y, v_z) . L'espace des phases E_φ est alors de dimension 6 et le point P représentatif du point matériel dans cet espace a pour coordonnées :

$$P(x, y, z, v_x, v_y, v_z)$$

Cas de deux points matériels évoluant dans l'espace $Oxyz$.

Compliquons encore un peu la situation et envisageons le cas de deux points matériels M_1 et M_2 .

- M_1 a pour coordonnées cartésiennes (x_1, y_1, z_1) et pour vecteur vitesse $\vec{v}_1 = v_{1x} \vec{e}_x + v_{1y} \vec{e}_y + v_{1z} \vec{e}_z$;
- M_2 a pour coordonnées cartésiennes (x_2, y_2, z_2) et pour vecteur vitesse $\vec{v}_2 = v_{2x} \vec{e}_x + v_{2y} \vec{e}_y + v_{2z} \vec{e}_z$.

L'espace des phases associé aux deux points M_1 et M_2 possède 12 dimensions et le point P représentatif a pour coordonnées $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}, v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})$.

De façon générale, on voit que l'espace des phases associé à un ensemble de N points matériels possède $6N$ dimensions. Le point représentatif P de ces N points possède $3N$ coordonnées de positions et $3N$ coordonnées de vitesse.

2) Loi de probabilité

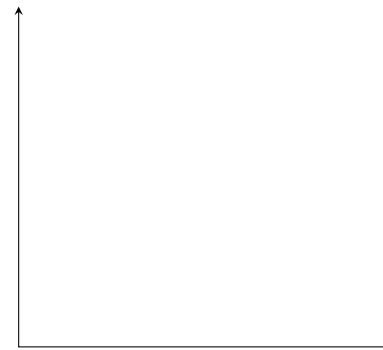
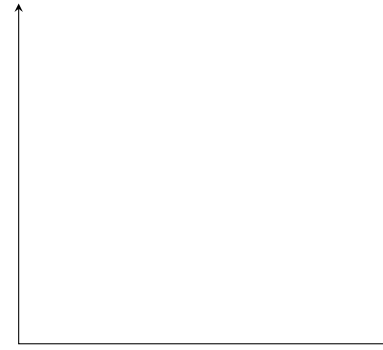
Prenons un ensemble de N particules microscopiques qui n'interagissent pas entre elles, en équilibre thermodynamique à la température T par contact avec un thermostat.

Pour commencer simplement, assimilons chaque particule à un point matériel M de masse m contraint à se déplacer uniquement sur un axe Ox .

À une particule est associée un espace des phases E_φ de dimension 2 et un point représentatif P de coordonnées $(x_M, v_{M,x})$.

Le manque d'information que nous avons sur la position de la particule et sur sa vitesse se traduit par un **manque d'information sur la localisation du point P dans l'espace des phases**.

Seules des lois de type probabilistes peuvent être formulées concernant cette localisation du point P .



Cas d'une particule microscopique assimilée à un point matériel pouvant se déplacer dans l'espace $(Oxyz)$.

L'espace des phases de dimension 6 est divisé en éléments de volumes $dV_Q = dx dy dz dv_x dv_y dv_z$ localisés en des points Q de coordonnées (x, y, z, v_x, v_y, v_z) et **fixes dans l'espace des phases**.

La probabilité pour que le point représentatif P soit situé dans dV_Q est donnée par :

$$\delta \mathcal{P}(P \in dV_Q) = C \exp(-\beta \varepsilon(Q)) dV_Q \quad (1)$$

où $\varepsilon(Q) = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \varepsilon_p(x, y, z)$ est l'énergie mécanique qu'aurait la particule si son point représentatif P dans l'espace des phases coïncidait avec Q .

C est une constante destinée à normaliser la probabilité.

Pour un volume V_φ de l'espace des phase, la probabilité que P soit dans ce volume est donnée par l'intégrale :

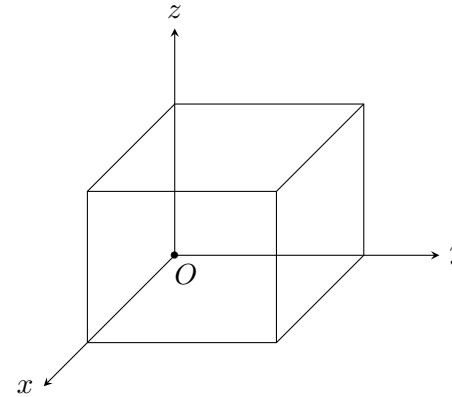
$$\mathcal{P}(P \in V_\varphi) = \int_{V_\varphi} C \exp(-\beta \varepsilon(Q)) dV_Q \quad (2)$$

Dans toute la suite pour des raisons de simplicité, on restreindra notre étude à des particules microscopiques pouvant être assimilées à des points matériels. Ce type de description convient bien à des atomes mais pas à des molécules polyatomiques comme H_2 ou CO_2 .

Pour ces molécules, l'espace des phases possède plus de dimensions. Les lois de probabilités sont encore données par les équations (1) et (2) mais les expressions de $\varepsilon(Q)$ et de dV_Q doivent être adaptées.

3) Normalisation de la probabilité

La particule ponctuelle est supposée être dans une boîte en forme de parallélépipède dont les arêtes sont parallèles aux axes Ox , Oy et Oz .



4) Quelques exemples

Exemple 1

Calculer la probabilité pour que la particule ait une composante de sa vitesse selon \vec{e}_x comprise entre v_1 et v_2 ($v_2 > v_1$), quelles que soient les valeurs de $v_y(M)$, $v_z(M)$ et quelle que soit sa position dans la boîte.

Exemple 2

On suppose que la particule est soumise au champ de pesanteur terrestre, supposé uniforme : $\vec{g} = -g\vec{e}_z$. Calculer la probabilité pour que la particule soit située dans une tranche comprise entre z_1 et $z_2 > z_1$, quelles que soient sa vitesse et ses coordonnées x_M et y_M .

Exemple 3

Calculer la probabilité pour que la norme v_M du vecteur vitesse de la particule soit comprise entre v_1 et $v_2 > v_1$, quelle que soit sa position dans la boîte.

5) Valeur moyenne (espérance) et écart-quadrique d'une grandeur mécanique

Soit g une grandeur mécanique associée à une particule microscopique, par exemple son énergie cinétique ε_c , une composante de sa quantité de mouvement mv_x , une coordonnée y , etc...

- Par définition, la *valeur moyenne* de g se calcule par :

$$\langle g \rangle = \int_{E_\varphi} g(Q) C \exp(-\beta\varepsilon(Q)) dV_Q$$

où $g(Q)$ est la valeur qu'aurait g si le point représentatif P de la particule dans l'espace des phases coïncidait avec Q .

- L'écart quadrique moyen Δg est donné par :

$$(\Delta g)^2 = \langle (g - \langle g \rangle)^2 \rangle = \int_{E_\varphi} (g(Q) - \langle g \rangle)^2 C \exp(-\beta\varepsilon(Q)) dV_Q$$

Exemples :

1. Calculer $\langle v_x \rangle$, $\langle v_x^2 \rangle$.
2. Calculer $\langle v^2 \rangle$ (moyenne du carré de la norme de \vec{v}) et $\langle \varepsilon_c \rangle$.

6) Théorème d'équipartition de l'énergie

C'est un théorème fondamental de physique statistique classique qui permet de calculer des valeurs moyennes. Il est valable même pour des molécules qui ne peuvent pas être assimilées à des points matériels (on a vu que dans ce cas E_φ possédait plus de 6 dimensions).

IV. Application des statistiques classiques : calcul d'énergies internes

1) Définition statistique de l'énergie interne

Considérons un système thermodynamique composé de N particules microscopiques (atomes, molécules) **en équilibre thermodynamique**.

- L'équilibre mécanique impose une vitesse macroscopique $\vec{c}(M)$ nulle en tout point M du volume du système. L'énergie cinétique macroscopique E_c^{macro} est donc nulle.
- L'équilibre thermique impose un champ des températures uniforme et stationnaire. On suppose que celui-ci est obtenu par contact avec un thermostat de température T .

Nous avons défini l'énergie interne U du système comme la somme de son énergie cinétique microscopique E_c^{micro} et de l'énergie potentielle d'interaction $E_{p,\text{int}}$ entre les différentes particules :

$$U = E_c^{\text{micro}} + E_{p,\text{int}}$$

avec

$$E_c^{\text{micro}} = \sum_{n=1}^N \varepsilon_c(n) - E_c^{\text{macro}} = \sum_{n=1}^N \varepsilon_c(n)$$

où $\varepsilon_c(n)$ est l'énergie cinétique de la particule numéro n . On a donc, lorsque le système est en équilibre thermodynamique :

$$U = \sum_{n=1}^N \varepsilon_c(n) + E_{p,\text{int}} \quad (*)$$

Cependant, on a vu que le manque de connaissances précises sur la position et la vitesse de chaque particule rendait ces grandeurs aléatoires. Si on prend M systèmes identiques et qu'on mesure les

énergies internes de chacun de ces systèmes telles qu'elles sont données par l'équation (*) on s'attend à obtenir des résultats différents, ce qui ne correspond pas à la réalité.

Exemple :

L'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique est toujours $U = \frac{3}{2} nRT$

*C'est pour cela qu'on préfère donner une **définition statistique** à l'énergie interne :*

Définition statistique de l'énergie interne

L'énergie microscopique d'un système en équilibre thermodynamique à la température T est :

$$E^{\text{micro}} \stackrel{\text{déf}}{=} \sum_{n=1}^N \varepsilon_c(n) + E_{p,\text{int}}$$

Il s'agit d'une grandeur sur laquelle on ne peut formuler que des conjectures de nature probabiliste compte-tenu du manque d'information sur les positions et les vitesses de chaque particule microscopique.

L'énergie interne du système est la *valeur moyenne (espérance)* de E^{micro} :

$$U \stackrel{\text{déf}}{=} \langle E^{\text{micro}} \rangle = \left\langle \sum_{n=1}^N \varepsilon_c(n) \right\rangle + \langle E_{p,\text{int}} \rangle$$

On va étudier la cohérence de cette définition sur deux cas particuliers.

2) Énergie interne des gaz parfaits

Plaçons-nous dans le cas particulier d'un gaz parfait : $E_{p,\text{int}} = 0$.
L'énergie interne se réduit donc à :

$$U = \left\langle \sum_{n=1}^N \varepsilon_c(n) \right\rangle = \sum_{n=1}^N \langle \varepsilon_c(n) \rangle$$

a) Cas d'un gaz parfait monoatomique

Dans ce cas il est raisonnable d'assimiler les atomes à des points matériels.

b) Cas d'un gaz parfait diatomique

c) Évaluation des fluctuations

Bilan de ce chapitre

Points du cours à connaître :

- Définir les limites basse et haute température pour une particule pouvant occuper K niveaux d'énergie $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_K$ (dans un ensemble de particules sans interactions en équilibre thermodynamique avec un thermostat à la température T).
- Ensemble de particules sans interaction en équilibre thermodynamique avec un thermostat à la température T , pouvant occuper K niveaux d'énergie $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_K$. Énoncer la loi de probabilité pour une particule d'être sur le niveau ε_k . Définir la fonction de partition $Z(\beta)$ et montrer la relation entre l'énergie moyenne $\langle \varepsilon \rangle$ et $Z(\beta)$ puis entre l'écart-type $\Delta \varepsilon$ et $Z(\beta)$.
- Définir un degré de liberté quadratique. Énoncer le théorème d'équipartition de l'énergie.
- Justifier par le théorème d'équipartition de l'énergie les expressions des énergies internes des gaz parfaits monoatomique et diatomique.

Exercices à travailler :

- En priorité : 1, 3 et 4
- S'il y a le temps : 6