

**Physique Statistique** - Hypothèses: (Toujours  $T = cte$ )

**I) Équilibre thermodynamique local.**

↳ On parle d'équilibre thermodynamique local lorsque  $\mu$  et  $p$  ne varient pas localement (avec  $\mu$ : masse molaire et  $p$ : pression).

→ Ordre de grandeur: Pour l'atmosphère isotherme, avec  $T = 273K$  et  $m = 0,028 \text{ kg mol}^{-1}$  (Azote) on trouve:  $H \approx 8,3 \text{ km}$ .

Relation entre  $\mu(z)$  et  $p(z)$ :



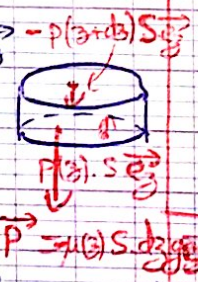
→ On considère un cylindre de surface  $S$  et de hauteur  $h$ . On prend un volume élémentaire  $S dz$  (q,  $z \in [z, z+dz]$ ).  $\mu(z) \approx cte$  et  $p(z) \approx cte$ .

→ Ce cylindre est constitué d'un gaz parfait. On a donc,  $p(z) \cdot dV = dm(z) \cdot R \cdot T$   
Avec,  $dm(z) = \frac{dm(z)}{M} = \frac{\mu(z) \cdot S \cdot dz}{M}$

Donc,  $p(z) = \frac{R \cdot T}{M} \mu(z)$

Bilan de forces (Éq. de statique) de fluide

↳ Sur le tronçon de volume  $S dz$  qu'on a choisit, les forces qui s'y appliquent sont:  
• Voir



Donc en appliquant le P.F.D. (gaz en repos)  
 $[p(z) - p(z+dz)] \cdot S + -\mu(z) \cdot S \cdot dz \cdot g = 0$

⇒  $\frac{dp}{dz}(z) + \frac{Mg}{R \cdot T} \cdot p(z) = 0$

Donc, on obtient finalement

$p(z) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{H}\right)$

avec  $H = \frac{R \cdot T}{M \cdot g}$

• Conclusions: L'état d'une particule de gaz est entièrement déterminé par l'altitude  $z$  à laquelle elle se trouve. De cela, on réalise une bijection entre qui sera utilisée pour calculer la probabilité d'occupation d'un état.

→ On définit ainsi la probabilité pour qu'une particule occupe l'état d'énergie à l'altitude  $z$ . Cette probabilité est uniforme (c-à-d suit la loi uniforme), ceci dit que  $dP(z) = \frac{dN(z)}{N_{tot}}$  avec  $dN(z)$ : le nombre de particules qui se trouvent entre  $z$  et  $z+dz$  et  $N_{tot} = \int_0^h dN(z)$ : le nombre total des particules.

Calcul de  $dP(z)$

• On a,  $dN(z) = N_A \cdot \frac{dm(z)}{M}$   
 $dN(z) = \frac{N_A}{M} \cdot \mu_0 \cdot S \cdot dz \cdot \exp\left(-\frac{z}{H}\right)$

Donc,  $dP(z) = cte \cdot \exp\left(-\frac{z}{H}\right) dz$   
Poids de Boltzmann  $\mu = \frac{m \cdot g}{k_B \cdot T}$   
Après tout calcul fait, avec Facteur de Boltzmann

•  $\epsilon_p(z) = m \cdot g \cdot z = \frac{M}{N_A} \cdot g \cdot z$   
l'énergie potentielle d'une seule particule.

•  $k_B \cdot T$ : l'énergie thermique d'une seule particule.



• Remq (1) dans  $\exp\left(\frac{-\bar{E}}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{E_p(\bar{z})}{k_B T}\right)$  → On trouve, après qu'on détermine  $A$ .

• Remq (2). Pour les calculs des valeurs moyennes, on utilise soit l'espérance (cas  $N$  particules), soit l'espérance continue :

$$\langle a \rangle = \begin{cases} \sum_i a_i \cdot P(a_i) \\ \int a_i \cdot dP(a_i) \end{cases}$$

$$P(E_i) = \frac{1}{Z} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

avec  $Z$  : fonction de partition.

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

## II) Loi de Boltzmann

• Hypothèses. On considère un système thermodynamique contenant  $N$  particules

indépendantes

(c-à-d aucune interaction entre elles).

De plus, on suppose que le système est en équilibre thermodynamique avec un thermostat de température  $T$ .

• Cas de  $N$  particules,

→ le nombre moyen  $\langle N_i \rangle$  des particules qui se trouvent à l'énergie  $E_i$  est :

$$\langle N_i \rangle = N \cdot P(E_i)$$

(la population de l'état d'énergie  $E_i$ ).

→ On montre que si  $N$  est très grand, alors  $N_i \approx \langle N_i \rangle$  à partir de la relation :

$$N_i = \langle N_i \rangle + \frac{\sigma(N_i)}{\langle N_i \rangle}$$

avec  $\sigma(N_i) \ll \langle N_i \rangle$ .

• Rapport des probabilités :

→ c'est le rapport de prob de deux états quantiques d'énergies  $E_i$  et  $E_j$  :

$$\frac{\langle N_i \rangle}{\langle N_j \rangle} = \frac{P(E_i)}{P(E_j)} = \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{k_B T}\right)$$

↳ si  $|E_i - E_j| \gg k_B T$  :

la population de l'état de plus haute énergie est mégligeable devant l'autre.

↳ si  $|E_i - E_j| \sim k_B T$  :

alors  $\langle N_i \rangle \approx \langle N_j \rangle$ , avec  $N_i > N_j$  si  $E_j > E_i$ .

↳ si  $|E_i - E_j| \ll k_B T$  :

alors  $\langle N_i \rangle \approx \langle N_j \rangle$ .

Comme on verra dans la mécanique quantique, une particule du système ne peut prendre que des valeurs précises pour son énergie :  $E_1, \dots, E_m$ .

• Conséquences. On définit ainsi la probabilité qu'une particule se trouve dans l'état d'énergie  $E_i$  par :

$$P(E_i) = \text{cte} \cdot g_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

avec  $g_i$  : la dégénérescence de l'état d'énergie  $E_i$

(c-à-d le nombre d'états possédant l'énergie  $E_i$ )

↳ On considère dans toute la suite que

$g_i = 1$  : dans la probabilité devient :

$$P(E_i) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$



• Énergie moyenne (Dans le temps).

• Pour une seule particule.

$$\rightarrow \langle E_{\text{part}} \rangle = \sum_i E_i \cdot P(E_i).$$

est la m<sup>me</sup> pour toutes les particules.

• Rmq Les fluctuations de l'énergie d'une particule sont caractérisées par la variance :

$$\text{Var}(E_{\text{part}}) = \langle E_{\text{part}}^2 \rangle - \langle E_{\text{part}} \rangle^2$$

•  $\langle E_{\text{part}} \rangle$  est la m<sup>me</sup> pour toutes les particules, mais n'ont pas la m<sup>me</sup>  $E_{\text{part}}$ .

• Pour N particules

$$E_{\text{sys}} = \sum_{m=1}^N E_{\text{part}}^{(m)}$$

$$\Rightarrow \langle E_{\text{sys}} \rangle = N \cdot \langle E_{\text{part}} \rangle$$

↳ La variance

$$\text{Var}(E_{\text{sys}}) = N \cdot \text{Var}(E_{\text{part}})$$

↳ l'écart-type

$$\sigma(E_{\text{sys}}) = \sqrt{N} \cdot \sigma(E_{\text{part}})$$

↳ Fluctuation relative

$$\frac{\sigma(E_{\text{sys}})}{\langle E_{\text{sys}} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \frac{\sigma(E_{\text{part}})}{\langle E_{\text{part}} \rangle} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$$

↳ Conséquence :  $E_{\text{sys}} \simeq \langle E_{\text{sys}} \rangle$

→ On admet que le système utilisé en thermodynamique a pour énergie interne :  $U = \langle E_{\text{sys}} \rangle \simeq E_{\text{sys}}$

• Remarques générales importantes :

↳ Pour considérer le th. d'équipartition de Boltzmann (Énergie continue), il faut que  $T \gg \frac{\Delta}{k_B}$  avec  $\Delta$  : la différence entre deux énergies du système.

↳ Pour considérer les termes quadratiques de rotation pour une molécule (diatomique par exemple) à ajouter dans C la capacité thermique, il faut que  $T \gg \Theta_{\text{rot}} = \frac{\Delta_{\text{rot}}}{k_B}$  avec  $\Delta_{\text{rot}}$  : différence entre deux états d'énergie de rotation de la molécule. En général,  $\Delta_{\text{rot}} = \frac{h^2}{2I}$  où I est le moment d'inertie de la molécule. (Voir quantification de l'énergie).

↳ De m<sup>me</sup>, pour les vibrations atomiques, il faut que  $T \gg \Theta_{\text{vib}} = \frac{\Delta_{\text{vib}}}{k_B}$  (qui est de l'ordre de 1000K) avec  $\Delta_{\text{vib}} = h\nu$  en général, où  $\nu$  : la fréquence de vibration du système.

• Capacité thermique

Soit  $\Delta$  la différence entre deux niveaux d'énergies ( $\Delta_{\text{rot}}$  par exemple).

$$\text{Soit } \Theta = \frac{\Delta}{k_B}$$

↳ Si  $T \gg \Theta$  : On peut ignorer la quantification d'énergie et appliquer le th. d'équipartition de l'énergie.

Donc le mvt moléculaire contribue de  $\frac{R}{2}$  dans Capacité thermique pour autant de translation, ...

↳ si  $T \ll \Theta$  : l'agitation thermique n'est pas suffisante pour peupler les niveaux excités, et le mvt correspondant peut être gelé à cette température. Il ne contribue pas à la capacité thermique.

(Voir après pour plus de remarques - après mécanique)



# Physique statistique (Partie 2)

Capacité thermique d'un solide:  
 On considère que chaque atome est libre de se déplacer un peu autour de sa position d'équilibre.

→ L'atome donc se comporte comme un oscillateur harmonique dont l'énergie mécanique s'écrit:

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

Donc d'après le théo d'équipartition d'énergie, la capacité molaire est:

$$C = 3R$$

Loi de Dulong et Petit.

la fonction de partition:

$$Z = \sum_{\text{tous les états}} \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)$$

On pose  $\beta = 1/k_B T$ .

Alors, on a:

$$\langle E_{\text{sys}} \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$$

Estimation de la masse de l'atmosphère:

Soit une tranche sphérique de rayon

$r = R_T + z$  et d'épaisseur  $dr = dz$ .

Cette tranche contient  $dm_a$  de la masse d'atmosphère.

L'air est considéré comme gaz parfait, alors:

$$P_{\text{air}} dV = n(z) \cdot R \cdot T = \frac{dm(z)}{M_{\text{air}}} \cdot R \cdot T$$

$$\Rightarrow \frac{dm(z)}{dV} = \rho(z) = \rho_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{h}\right)$$

car  $P(z) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{h}\right)$ .

d'où:  $dm_a = \rho(z) \cdot 4\pi \cdot r^2 \cdot dz$

$\Rightarrow dm_a \approx \rho_0 \cdot 4\pi \cdot R_T^2 \cdot \exp\left(-\frac{z}{h}\right) dz$   
 en faisant l'approximation

$$4\pi r^2 \approx 4\pi R_T^2$$

Donc:  $m_a = \int_0^{+\infty} \rho_0 \cdot 4\pi \cdot R_T^2 \cdot \exp\left(-\frac{z}{h}\right) dz$

$\Rightarrow m_a = \rho_0 \cdot 4\pi \cdot R_T^2 \cdot h$

↳ Ceci exprime que si la masse volumique était uniforme et égale à  $\rho_0$ , l'épaisseur de l'atmosphère serait seulement  $h$ .

A.N.I.  $| m_a \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ kg} |$

Fluctuations de l'énergie:

→ Les fluctuations de l'énergie totale du système sont caractérisées par la grandeur:

$$\frac{\sigma(E_{\text{sys}})}{\langle E_{\text{sys}} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sigma(E_{\text{part}})}{\langle E_{\text{part}} \rangle}$$

→ On a ces 2 relations qui sont générales pour tout système en équilibre thermodynamique avec un thermostat:

$$\text{Var}(E_{\text{sys}}) = C \cdot k_B \cdot T^2$$

$$\sigma(E_{\text{sys}}) = \sqrt{C \cdot k_B} \cdot T$$

Approximation classique de la loi de Boltzmann:

(tirés en éq. avec Boltzmann)

→ Lorsque l'énergie d'une particule peut avoir plusieurs valeurs  $E_1 < E_2 < \dots < E_n < \dots$ , la différence entre deux niveaux d'énergie  $\ll k_B T$ , on peut négliger la quantification d'énergie.



et dans ce cas on considère la probabilité pour qu'une particule soit dans ait une énergie  $\epsilon \in [E, E+dE]$  :

$$dP(E) = A \cdot g(E) \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \cdot dE$$

• Degré de liberté (en méca. stat)

→ c'est une coord. spatiale de la particule

→ Aussi sa dérivée temporelle

• Th. d'équipartition d'énergie

→ Soit  $\xi$  un degré de liberté d'une particule

si son énergie est quadratique, c-à-d

$E_{\text{part}} = a \cdot \xi^2 + E'$ , alors la contribution de ce degré de liberté dans l'énergie

moyenne est  $\langle a \cdot \xi^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$

indépendante de  $a$ .

→ Chaque degré de liberté augmente

de  $\frac{R}{2}$  la capacité molaire à volume

constant.  $C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$

• Explication intuitive de la capacité thermique

→ Elle permet aussi de quantifier la possibilité qu'à ce système d'absorber ou de restituer de l'énergie par échange thermique.

→ La capacité d'une molécule à absorber une énergie constitue sa capacité thermique. Quand il y a plusieurs degrés de liberté, on peut stocker beaucoup d'énergie dans le système. don la capacité thermique est grande.