

LP16 – FACTEUR DE BOLTZMANN

24 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Commentaires du jury

- 2016 : La contextualisation est primordiale dans cette leçon. Jusqu'en 2016, le titre était : Étude statistique d'un système en contact avec un thermostat. Probabilité canonique.
- 2015 : Développer une théorie sans illustrations n'est pas acceptable. D'ailleurs, l'application de la probabilité canonique à des situations concrètes et classiques, lors de l'entretien, révèle parfois une culture assez limitée en physique.
Jusqu'en 2013, le titre était : Étude statistique d'un système en contact avec un thermostat. Probabilité canonique. Applications.
Jusqu'en 2012, le titre était : Introduction au facteur de Boltzmann à partir d'un exemple au choix.
- 2012 : Le jury invite les candidats à définir proprement le cadre statistique dans lequel ils se placent, et les
- 2010 : On peut introduire les statistiques quantiques à l'occasion de cette leçon, et s'intéresser à la limite classique.
- 2008 : Les conditions d'utilisation du facteur de Boltzmann doivent être précisées. L'atmosphère en équilibre isotherme n'est qu'un exemple parmi d'autres permettant d'introduire le facteur de Boltzmann.
Jusqu'en 2007, le titre était : Modèle de l'atmosphère terrestre en équilibre isotherme. Introduction au facteur de Boltzmann. Applications.
- 2007 : Les conditions d'utilisation du facteur de Boltzmann doivent être précisées. L'atmosphère en équilibre isotherme est un exemple parmi d'autres permettant d'introduire le facteur de Boltzmann. Il n'est pas le seul et le jury souhaite laisser davantage de liberté aux candidats. Dans la liste 2008, le titre de la leçon correspondante est modifié dans ce sens.
- 2006 : Les conditions d'utilisation du facteur de Boltzmann doivent être précisées.
- 2005 : Curieusement, la valeur numérique de la constante de Boltzmann n'est pas connue. D'une manière générale, les leçons présentées pèchent par manque d'ordres de grandeur des énergies mises en jeu.

Niveau : L3

Bibliographie

- *Thermodynamique*, **Bertin, Faroux, Renault** → Introduction au facteur de Boltzmann
 ➤ *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, **Callen** → Concept d'entropie, description canonique
 ➤ *Physique Statistique*, **Diu, Guthmann, Lederer, Roulet** → Description canonique

Prérequis

- Thermodynamique classique
- Ensemble micro-canonique
- Mécanique
- Mathématiques

Expériences



Table des matières

1	Exemples introductifs	3
1.1	L'atmosphère isotherme	3
1.2	Répartition des porteurs de charges dans un électrolyte soumis à une différence de potentiel	4
2	Ensemble canonique	5
2.1	Définitions	5
2.2	Probabilité des micro-états	6
2.3	Retour sur la fonction de partition	8
2.4	Application au paramagnétisme	9
2.5	Application au gaz parfait monoatomique (bof)	9
3	Théorème d'équipartition et applications	11
3.1	Hypothèses	11
3.2	Démonstration et énoncé	11
3.3	Applications	12
3.3.1	Capacité calorifique de gaz parfait diatomique	12
3.3.2	Capacité calorifique d'un solide	14

Introduction

L'ensemble microcanonique, qui est l'étude des systèmes isolés nous a permis de poser les bases de la physique statistique. On a postulé l'équiprobabilité de tous les états microscopiques accessibles pour un système isolé à l'équilibre et on a alors défini l'entropie microcanonique d'un système $S = k_B \ln \Omega$ en introduisant la constante de Boltzmann $k_B = 1.380\,648\,52 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ et Ω le nombre de microétats accessibles. Cependant, tous les systèmes ne sont pas isolés, et dès que le système en question est en contact avec un thermostat, il y a des échanges de chaleur. Il est alors nécessaire d'introduire un nouveau formalisme : l'ensemble canonique. Ce modèle va nous permettre d'expliquer de nombreux phénomènes de la physique

Donner des dates pour tout !

Rappel : ensemble micro-canonique

C'est plus pour se rafraîchir la mémoire qu'autre chose, pour cette leçon on met cette partie dans les pré-requis.

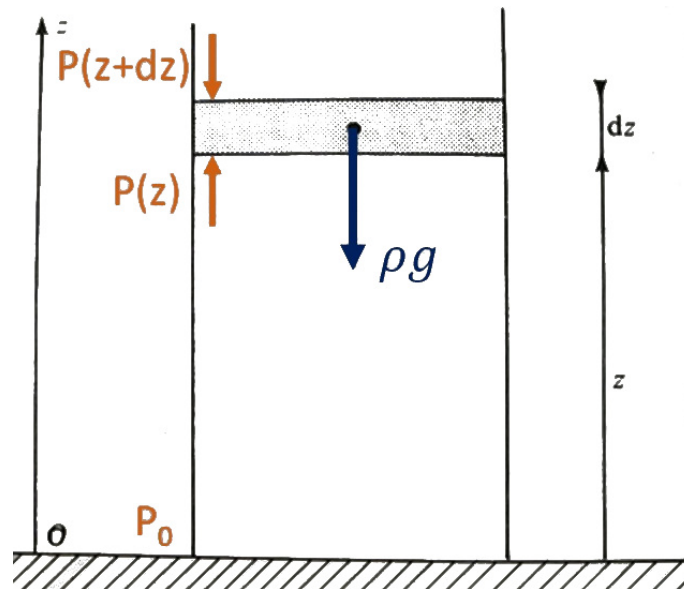
Wikipedia est ton ami : https://fr.wikipedia.org/wiki/Ensemble_microcanonique.

1 Exemples introductifs

Ne présenter qu'un exemple suffit.

1.1 L'atmosphère isotherme

↗ BFR p97



Supposons que l'air est un gaz parfait et que la température soit constante pour une altitude z donnée. On note dP la variation de pression entre les altitudes z et $z + dz$. L'équilibre hydrostatique donne :

$$dP = -\rho g dz \quad (1)$$

L'air étant un GP, on peut écrire $\rho = \frac{PM}{RT}$ avec $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et donc obtenir :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dz \quad (2)$$

On peut intégrer cette équation pour obtenir l'expression de P :

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{Mg}{RT}z\right) = P_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \quad \text{avec} \quad k_B = \frac{R}{N_A} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad (3)$$

On voit de nouveau apparaître la constante de Boltzmann, on reconnaît également l'énergie potentielle de pesanteur $E_p = mgz$.

On peut également en faire une interprétation statistique (BFR p99). Pour cela, on considère un cylindre de surface S et de hauteur infinitésimale dz . La loi des GP donne $PdV = RTdn$, soit $PSdz = RTdn$ avec dn la quantité de matière infinitésimale de particules d'air contenues dans le cylindre. On peut en déduire la quantité de particules dans le cylindre simplement en écrivant :

$$dN = N_A dn = \frac{N_A PS}{RT} dz = \frac{SP_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) dz \quad (4)$$

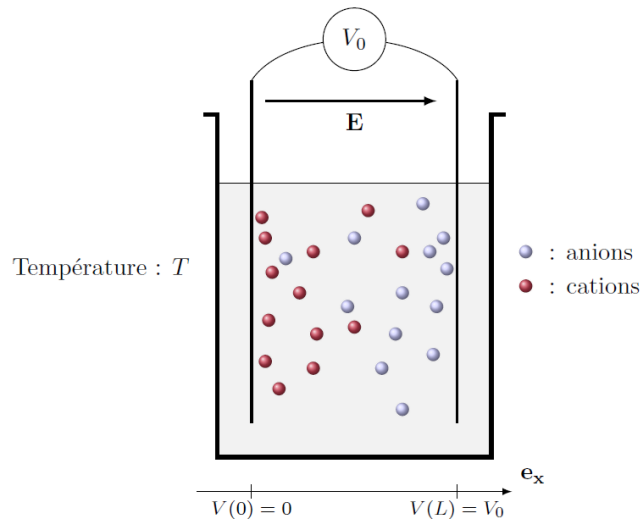
$$\boxed{dN = \frac{SP_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) dz} \quad (5)$$

Le terme $\exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)$ est appelé le **facteur de Boltzmann**. Il caractérise la compétition entre l'énergie d'une particule, ici l'énergie potentielle de pesanteur, et $k_B T$ que l'on assimile à une énergie d'agitation thermique $k_B T$ (qui équivaut à l'énergie cinétique microscopique $\frac{3}{2}k_B T$ puisque la vitesse quadratique des particules d'un GP s'écrit $v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$). Cette compétition donne une répartition exponentielle des particules, mais il ne faut cependant pas s'imaginer que les particules sont réellement réparties de la sorte. Au niveau microscopique, elles ont toutes une vitesse, et cette représentation est celle à un instant t . On peut réinterpréter cette densité (plutôt N/N_{tot}) comme la probabilité $\mathbb{P}$ pour une particule de se trouver à une altitude comprise entre z et $z + dz$.

1.2 Répartition des porteurs de charges dans un électrolyte soumis à une différence de potentiel

⚡ BFR chap 5 exo 11

On considère une solution aqueuse contenant des ions, dans laquelle sont plongées des électrodes de potentiels fixés. La solution est thermostatée à une température T . On note V_0 la différence de potentiel imposée, et $\vec{E}$ le champ électrique résultant. La répartition des charges le long de l'axe x résulte de deux phénomènes antagonistes : $\vec{E}$ tend à déplacer les anions vers les zones de fort potentiel et les cations vers celles de faible potentiel, créant ainsi un gradient de densité et de la diffusion de particule par la loi de Fick en sens opposé.



Mettons en équation ce qu'on vient de dire. On note q la charge des ions, μ leur mobilité et n leur densité dans l'électrolyte. Le champ $\vec{E}$ crée un courant de particule $\vec{j}_E$ dont l'expression est obtenue par un PFD appliqué à l'ion soumis à $\vec{E}$ et à la force de Stokes dues à la viscosité de l'électrolyte (donc μ est reliée à la viscosité de l'électrolyte et un rayon de l'ion). On obtient :

$$\vec{j}_E = \mu q n \vec{E} = -\mu q n \frac{dV}{dx} \vec{e}_x \quad (6)$$

La loi de Fick donne quant à elle le courant de diffusion

$$\vec{j}_D = -D \frac{dn}{dx} \vec{e}_x \quad (7)$$

avec D le coefficient de diffusion de l'ion dans l'électrolyte, relié à μ par la formule de Stokes-Einstein : $6\pi\eta D = k_B T \iff D = \mu k_B T$. À l'équilibre,

$$\begin{aligned} \vec{j}_E + \vec{j}_D = 0 &\iff -\mu q n \frac{dV}{dx} \vec{e}_x - D \frac{dn}{dx} \vec{e}_x = 0 \\ &\iff \frac{d}{dx} (\ln(n)) = -\frac{q}{k_B T} \frac{dV}{dx} \\ &\iff n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{qV(x)}{k_B T}\right) = n_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (8)$$

Le terme $\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ est appelé le **facteur de Boltzmann**. Il caractérise la compétition entre l'énergie d'une particule, ici l'énergie électrostatique de l'ion, et $k_B T$ que l'on assimile à une énergie d'agitation thermique $k_B T$ (qui équivaut à l'énergie cinétique microscopique $\frac{3}{2}k_B T$ puisque la vitesse quadratique des particules d'un GP s'écrit $v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$). Dans le cas d'une charge $q > 0$, on distingue 2 cas :

- $qV < k_B T$: il est possible de trouver des charges dans les zones où $V(x) \neq 0$, *i.e.* hors de la zone d'énergie potentielle minimale. En effet, comme $qV/k_B T < 1$, le facteur de Boltzmann reste non nul pour $V(x) > 0$
- $qV \gg k_B T$: seul $V \simeq 0$ permet d'obtenir un facteur de Boltzmann non nul.

Ainsi, l'agitation thermique permet à un ion d'atteindre les zones de potentiel élevé. Dans le cas $qV \gg k_B T$, les chocs moléculaires successifs ont très peu de chance de parvenir à communiquer à un ion l'énergie nécessaire pour atteindre les zones de potentiel non nul. L'agitation thermique agit donc comme un réservoir d'énergie.

Le facteur de Boltzmann intervient dans de nombreux phénomènes, que ce soit dans la répartition des molécules pour l'atmosphère isotherme, la répartition des ions dans un électrolyte ou encore la loi d'Arrhénius permettant la détermination de constantes de vitesse en cinétique chimique. Tous ces systèmes ont un point commun : ils sont de température fixée. Le facteur de Boltzmann est en fait caractéristique des systèmes en équilibre thermique avec un thermostat, comme nous allons le voir en détail dans la prochaine section.



2 Ensemble canonique

2.1 Définitions

Mais dis moi Timéo, tu sais ce que c'est un thermostat ?

Soit deux systèmes Σ et $\mathcal{T}$. On dit que $\mathcal{T}$ est un thermostat pour Σ si

- $\mathcal{T}$ est beaucoup plus grand que Σ et n'est donc pas affecté par les échanges d'énergie avec Σ .
- $\mathcal{T}$ impose sa température à Σ
- $\mathcal{T}$ et Σ sont faiblement couplés, et n'échangent que de la chaleur.
- $\mathcal{T}$ est le seul système à avoir ces caractéristiques envers Σ .

On peut alors considérer que le système $\{\mathcal{T} \cup \Sigma\}$ est isolé, et que son énergie $E_0 = E_{\mathcal{T}} + E_{\Sigma}$ est constante.

Une définition plus rigoureuse d'un critère de thermostatage est le suivant :

$$\left| \frac{\delta E_{\mathcal{T}}}{E_{\mathcal{T}}} \right| \ll \left| \frac{\delta E_{\Sigma}}{E_{\Sigma}} \right| \quad (9)$$

Définition : On se place dans l'ensemble canonique lorsque le système que l'on étudie est en contact avec un thermostat.

Josiah Willard Gibbs, 19eme siècle

Exemple de système thermostaté : Une fiole dans l'atmosphère se comporte comme un système thermostaté, dont le thermostat est l'atmosphère.

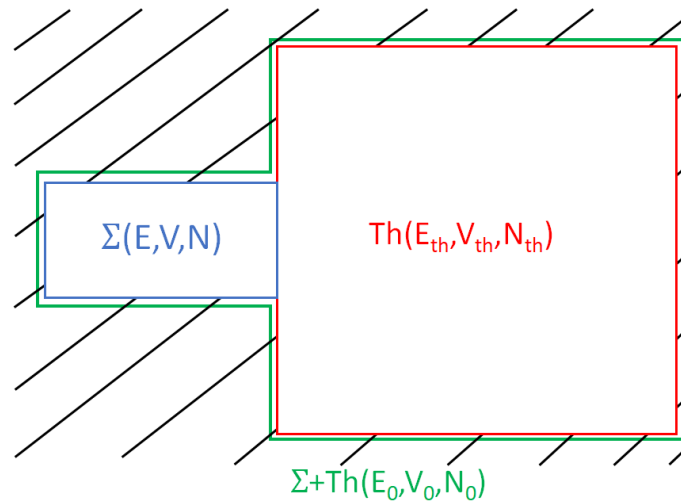


FIGURE 1 – Schématisation d'un thermostat

2.2 Probabilité des micro-états

Mise en place

Définition : Un **Micro-État** est une spécification détaillée d'une configuration spécifique du système. C'est un état du système.

Le système $\{\mathcal{T} \cup \Sigma\}$ est isolé, par conséquent on peut lui appliquer la statistique micro-canonique et le postulat fondamental, qui est que tous les micro-états accessibles sont équiprobables.

On note $\Omega_X(\alpha)$ le nombre de microétats du système X à l'énergie E_α .

Première expression

On cherche la probabilité que Σ soit dans le micro-état ℓ , d'énergie E . Être dans le micro-état ℓ force le thermostat à être dans un état d'énergie $E_0 - E_\ell = E_L$. Tous les états (ℓ, L) sont équiprobables, et il y en a $\Omega_{\mathcal{T}}(L)$.

Déterminer la probabilité $\mathbb{P}_\ell$ que Σ soit dans l'état ℓ revient alors à compter le nombre d'états accessibles à $\mathcal{T}$ à E_L , $\Omega_{\mathcal{T}}(L)$, et à le diviser par le nombre total d'états à E_0 , $\Omega_{\Sigma \cup \mathcal{T}}(E_0)$.

$$\mathbb{P}_\ell = \frac{\Omega_{\mathcal{T}}(L)}{\Omega_{\Sigma \cup \mathcal{T}}(E_0)} \quad (10)$$

Remarque : Si il y a plusieurs états d'énergie E_ℓ pour Σ , la formule reste la même, car on divise la probabilité par $\Omega_\Sigma(\ell)$ dans $\Omega_{\Sigma \cup \mathcal{T}}(E_0)$.

Mise en place des approximations

Comme $\Omega_{\Sigma \cup \mathcal{T}}(E_0)$ est indépendant de ℓ , on notera $\Omega_{\Sigma \cup \mathcal{T}}(E_0) = \frac{1}{C}$ par la suite.

On exprime l'entropie du thermostat, et on y fait un DL autour de E_0 , puisque $\frac{E_\ell}{E_0} \ll 1$

$$S_{\mathcal{T}}(E_0 - E_\ell) = k_B \ln(\Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_\ell)) \simeq k_B \left(\ln(\Omega_{\mathcal{T}}(E_0)) - E_\ell \frac{\partial S_{\mathcal{T}}}{\partial E}(E_0) \right) \quad (11)$$

Ainsi on peut écrire $\mathbb{P}_\ell$;

$$\mathbb{P}_\ell = C \exp \left(\frac{S_{\mathcal{T}}(E_0)}{k_B} \right) \exp \left(- \frac{E_\ell}{k_B} \frac{\partial S_{\mathcal{T}}}{\partial E}(E_0) \right) \quad (12)$$

Or le système que l'on considère est un thermostat, que l'on peut considérer comme un système isolé, donc $dU = TdS$, et ainsi

$$k_B \frac{\partial S_{\mathcal{T}}}{\partial E}(E_0) = \frac{1}{T} \quad (13)$$

On obtient alors la puissance, avec $\frac{1}{Z}$ une fonction de T uniquement.

$$\mathbb{P}_\ell = \frac{1}{Z} \exp \left(- \frac{E_\ell}{k_B T} \right) \quad (14)$$

Trouver la fonction de partition

Pour trouver l'expression exacte de Z , il suffit de se souvenir que la probabilité de tirer une carte quand on tire une carte, c'est 1.

$$\sum_{\ell} \mathbb{P}_\ell = 1 \iff \frac{1}{Z} \sum_{\ell} \exp \left(- \frac{E_\ell}{k_B T} \right) = 1 \quad (15)$$

$$\iff Z = \sum_{\ell} \exp \left(- \frac{E_\ell}{k_B T} \right) \quad (16)$$

On appelle $Z(T)$ la fonction de partition du système.

Quelques résultats

On remarque tout de suite que seuls les états d'énergie inférieure à $k_B T$ ont une probabilité forte d'être atteints. $k_B T$ fixe l'ordre de grandeur de l'énergie donnée à Σ par le thermostat.

On peut calculer le rapport de deux probabilités très facilement. Deux états ont une probabilité similaire si leur différence d'énergie est faible devant l'énergie seuil qu'est $k_B T$.

$$\frac{\mathbb{P}_1}{\mathbb{P}_2} = \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{k_B T}\right) \quad (17)$$

Remarque : Ici on ne tient pas compte de la dégénérescence, cependant, on peut la noter $g(E_\ell)$ et la prendre en compte :

$$\frac{\mathbb{P}_1}{\mathbb{P}_2} = \frac{g(E_1)}{g(E_2)} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{k_B T}\right) \quad (18)$$

2.3 Retour sur la fonction de partition

On vient de poser $Z(T) = \sum_\ell \exp\left(\frac{E_\ell}{k_B T}\right)$ la fonction de partition. Pour rendre explicitement compte de la multiplicité, puisqu'on somme sur les énergies E_ℓ comptées avec, on peut écrire $Z(T) = \sum_E \Omega_\Sigma(E) \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)$. On notera par la suite $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

- **Énergie moyenne :**

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_\ell \mathbb{P}_\ell E_\ell \\ &= \sum_\ell \frac{E_\ell}{Z} e^{-\beta E_\ell} \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(- \sum_\ell e^{-\beta E_\ell} \right) \\ \langle E \rangle &= - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \end{aligned} \quad (19)$$

- **Énergie libre :**

$$\begin{aligned} F &= \langle E \rangle - TS \\ \text{et } S &= -k_B \sum_\ell \mathbb{P}_\ell \ln \mathbb{P}_\ell \\ &= -k_B \sum_\ell \frac{e^{-\beta E_\ell}}{Z} (-\beta E_\ell - \ln Z) \\ &= \frac{k_B \beta}{Z} \sum_\ell E_\ell e^{-\beta E_\ell} + \frac{k_B \ln Z}{Z} \sum_\ell e^{-\beta E_\ell} \\ &= \frac{\langle E \rangle}{T} + k_B \ln Z \end{aligned} \quad (20)$$

$$\text{alors } F = -k_B T \ln Z$$

On retrouve $S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N}$, $P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N}$, et $\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,P}$. D'ailleurs on a calculé F parce que dans le cas d'un système thermostaté, c'est la bonne variable (LP13).

- $\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N}$

Limite continue

Si on prend un système qui a des énergies continues (ou suffisamment proches pour être continués), on peut écrire

$$Z = \int g(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE$$

Avec $g(E)$ la densité d'états d'énergie, *i.e.* le nombre de microétats entre E et $E + dE$.

2.4 Application au paramagnétisme

⚡ NGô p.111 mais pas très clair (mélange entre aimantation et moment magnétique), DGLR

Un matériau paramagnétique est un matériau qui présente une aimantation dans le sens du champ en présence d'un champ extérieur. Les atomes ou les molécules qui le composent présentent un moment magnétique non nul en présence d'un champ extérieur. Cette effet peut être expliqué par la statistique canonique.

Soit un spin pouvant prendre deux valeurs, $\pm\mu_B$. Chaque configuration a une énergie $\mp\mu_B B$ en présence d'un champs magnétique extérieur B . Calculons la fonction de partition :

$$\begin{aligned} Z(T, B) &= e^{\frac{-\mu_B B}{k_B T}} + e^{\frac{+\mu_B B}{k_B T}} \\ Z(T) &= 2 \cosh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (21)$$

Soient n particules identiques et indépendantes par unité de volume à l'équilibre thermique, en présence d'un champ $\vec{B}$ homogène. On peut déduire de ce qu'il y a au dessus le moment magnétique moyen :

$$\begin{aligned} \langle m \rangle &= \mu_B \mathbb{P} \uparrow - \mu_B \mathbb{P} \downarrow \\ &= \mu_B \tanh \beta \mu_B B \end{aligned} \quad (22)$$

On peut même aller encore plus loin et retrouver la loi de Curie !

$$\frac{\partial \langle m \rangle}{\partial B} = \mu_B^2 \beta (1 - \tanh^2 \beta \mu_B B) \xrightarrow{B \rightarrow 0} \mu_B^2 (1 - (\beta \mu_B B)^2) \quad (23)$$

Soit encore, si on prend un équivalent brutal :

$$\frac{\partial \langle m \rangle}{\partial B} \underset{B \rightarrow 0}{\sim} \frac{\mu_B^2}{k_B T} \quad (24)$$

2.5 Application au gaz parfait monoatomique (bof)

⚡ Diu p.295

Fonction de Partition

On a vu que l'on pouvait calculer toutes les grandeurs thermodynamiques à partir de la fonction de partition, on va donc la calculer.

On a N particules, $\ell = (\ell_i)_i$. On les considère indépendantes, donc $E_\ell = \sum_i E_{\ell_i}$. Ainsi on a

$$Z = \prod_i \left(\sum_{\ell_i} e^{-\beta E_{\ell_i}} \right) \quad (25)$$

Les particules sont identiques, on peut donc écrire $Z = z^N$ avec $z = \sum_{\ell_1} e^{-\beta E_{\ell_1}}$ fonction de partition à une particule.

Les N particules sont dans un volume V , on considère un cube de côté $L = \sqrt[3]{V}$. La mécanique quantique nous indique que les états sont quantifiés, et que

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (26)$$

On peut donc écrire z en séparant les sommations :

$$z = \left(\sum_{n=1}^{+\infty} e^{-\beta E_0 n^2} \right)^3 \quad (27)$$

On s'intéresse alors à la limite classique, c'est à dire le cas où N et V sont ∞ , à $\frac{N}{V}$ constant et $E_0 \propto \frac{1}{V^{2/3}} \ll k_B T$. On a alors

$$\sum_{n=1}^{+\infty} e^{-\beta E_0 n^2} = \int_0^\infty e^{-\beta E_0 x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{4E_0}} \quad (28)$$

Ainsi on trouve :

$$Z = \left(\frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N \quad (29)$$

On a cependant oublié de prendre en compte le fait que les particules étaient indiscernables, en sommant sur tous les micro-états, on a fait une erreur en comptant plusieurs fois le même état. Cette erreur est le nombre de permutation dans un ensemble à N éléments : $N!$. On obtient finalement :

$$Z = \left(\frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{V^N}{N!} \quad (30)$$

Équation du gaz parfait monoatomique

On peut donc calculer F avec la formule de Stirling $\ln(N!) \simeq N \ln(N) - N$,

$$F = -N k_B T \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2} - 1 \right) \quad (31)$$

Et donc $P = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = \frac{N k_B T}{V}$ soit la fameuse équation $PV = nRT$

Franchement, c'est complètement pété non ? Et bien ce n'est pas fini, parce qu'avec ce qui suit, on va casser des problèmes de physique à la pelle !

3 Théorème d'équipartition et applications

3.1 Hypothèses

L'étude de la plupart des propriétés microscopiques d'un système relèvent de la mécanique quantique, cependant il existe certaines propriétés qui peuvent être décrites par des lois classiques dans la limite où $\hbar$ est négligeable devant l'action du système, de dimension $[\hbar] = M \cdot L^2 \cdot T^{-1}$.

On va donc faire les hypothèses suivantes pour pouvoir se placer dans l'approximation classique :

- **l'énergie thermique $k_B T$ est grande devant l'intervalle entre les niveaux d'énergie**

Cela permet de négliger la quantification des niveaux d'énergie et de considérer un continuum d'énergie. Notons que cette condition ne suffit pas puisque que certains degrés de libertés peuvent être considérés comme classiques tandis que d'autres doivent être traités de manière quantique. Par exemple, pour le GP diatomique a température ambiante, la rotation et la translation peuvent être traitées classiquement mais la vibration est forcément traitée quantiquement jusqu'à haute température.

- **les particules sont indépendantes**

Cela permet d'écrire le hamiltonien comme la somme des hamiltoniens de chaque particule isolée et donc de factoriser la fonction de partition.

3.2 Démonstration et énoncé

✚ *Physique statistique* Diu p304

On considère un système en contact avec un thermostat à la température T et qui peut être décrit classiquement. On introduit les variables q_i repérant les positions des particules ainsi que leur moment conjugué p_i , avec $i \in \llbracket 1; n \rrbracket$. On suppose également qu'un des moments intervient dans le hamiltonien du système que par un terme quadratique. Le hamiltonien du système s'écrit sous la forme

$$\mathcal{H}(\{q_i\}, \{p_i\}) = ap_m^2 + f(\{q_i\}, p_1, \dots, p_{m-1}, p_{m+1}, \dots, p_n) \quad (32)$$

avec $a > 0$ et $f(\{q_i\}, \{p_{i \neq m}\})$ indépendants de m .

On veut alors calculer la valeur moyenne de ce terme quadratique. Pour simplifier, on prend $m = 1$ on intègre de $-\infty$ à $+\infty$ sur tous les q_i et les p_i :

$$\begin{aligned} \langle ap_1^2 \rangle &= \frac{\int ap_1^2 \cdot \exp\left(-\frac{ap_1^2 + f(\{q_i\}, \{p_{i>1}\})}{k_b T}\right) \prod_{i=1}^n dq_i dp_i}{\int \exp\left(-\frac{ap_1^2 + f(\{q_i\}, \{p_{i>1}\})}{k_b T}\right) \prod_{i=1}^n dq_i dp_i} \\ &= \frac{\int \prod_{i=1}^n dq_i \int \prod_{i=2}^n dp_i \exp\left(-\frac{f(\{q_i\}, \{p_{i>1}\})}{k_b T}\right) \int dp_1 ap_1^2 \exp\left(-\frac{ap_1^2}{k_b T}\right)}{\int \prod_{i=1}^n dq_i \int \prod_{i=2}^n dp_i \exp\left(-\frac{f(\{q_i\}, \{p_{i>1}\})}{k_b T}\right) \int dp_1 \exp\left(-\frac{ap_1^2}{k_b T}\right)} \end{aligned} \quad (33)$$

On va calculer l'intégrale $\int dp_1 ap_1^2 \exp\left(-\frac{ap_1^2}{k_b T}\right)$ par intégration par parties en posant :

$$\begin{cases} u(p_1) = p_1 & \text{donc} & \frac{du}{dp_1} = 1 \\ \frac{dv}{dp_1}(p_1) = ap_1 \exp\left(-\frac{ap_1^2}{k_b T}\right) & \text{donc} & v(p_1) = \frac{k_B T}{2} \exp\left(-\frac{ap_1^2}{k_b T}\right) \end{cases}$$

On obtient donc

$$\begin{aligned}
 \int dp_1 ap_1^2 \exp\left(-\frac{ap_1^2}{k_b T}\right) &= [uv]_{-\infty}^{+\infty} - \int \frac{du}{dp_1} v dp_1 \\
 &= \left[p_1 \frac{k_b T}{2} \exp\left(-\frac{ap_1^2}{k_b T}\right) \right]_{-\infty}^{+\infty} + \frac{k_b T}{2} \int \exp\left(-\frac{ap_1^2}{k_b T}\right) dp_1 \\
 &= \frac{k_b T}{2} \int \exp\left(-\frac{ap_1^2}{k_b T}\right) dp_1
 \end{aligned} \tag{34}$$

On utilise alors ce résultat dans l'expression de $\langle ap_1^2 \rangle$:

$$\langle ap_1^2 \rangle = \frac{\int \prod_{i=1}^n dq_i \int \prod_{i=2}^n dp_i \exp\left(-\frac{f(\{q_i\}, \{p_{i>1}\})}{k_b T}\right) \frac{k_b T}{2} \int dp_1 \exp\left(-\frac{ap_1^2}{k_b T}\right)}{\int \prod_{i=1}^n dq_i \int \prod_{i=2}^n dp_i \exp\left(-\frac{f(\{q_i\}, \{p_{i>1}\})}{k_b T}\right) \int dp_1 \exp\left(-\frac{ap_1^2}{k_b T}\right)} \tag{35}$$

On trouve finalement que $\boxed{\langle ap_1^2 \rangle = \frac{k_b T}{2}}$. Ce raisonnement peut être fait pour tout p_m et pour tout q_m .

Théorème d'équipartition de l'énergie

Soit un système de particules classiques en équilibre thermique à la température T , dont le hamiltonien contient un terme quadratique indépendant. Alors la valeur moyenne de ce terme est $\frac{k_B T}{2}$.

Cela a une conséquence forte : tout degré de liberté classique quadratique indépendant (et donc apparaissant dans le hamiltonien sous forme d'un terme quadratique indépendant) intervient pour $\frac{k_B T}{2}$ dans l'expression de la valeur moyenne $\langle E \rangle$ de l'énergie du système..

3.3 Applications

3.3.1 Capacité calorifique de gaz parfait diatomique

♣ *Physique statistique* Diu p329

Chacune des N particules de gaz parfait diatomique possède plusieurs degrés de libertés indépendants :

- 3 degrés de liberté de translation selon les 3 directions de l'espace
- 3 degrés de rotation autour des trois directions de l'espace
- 2 degrés de vibration : la liaison est modélisée par un ressort qui présente une énergie cinétique et une énergie potentielle.

Le théorème d'équipartition de l'énergie donne alors :

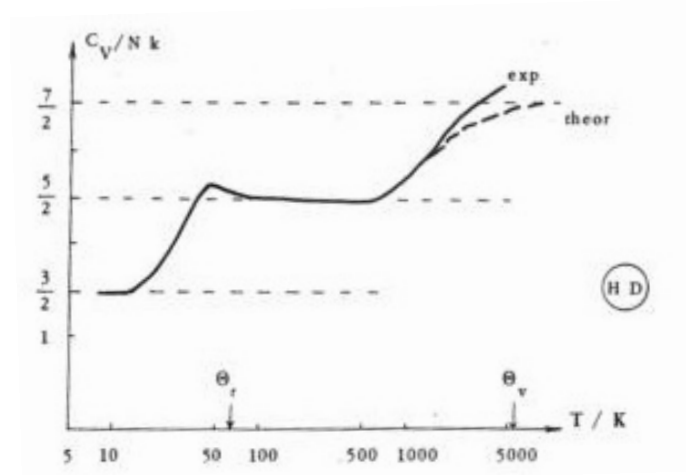
$$\begin{cases} \langle U_{\text{tra}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T & \text{pour les 3 degrés de translation de chaque particule de gaz} \\ \langle U_{\text{rot}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T & \text{pour les 3 degrés de rotation de chaque particule de gaz} \\ \langle U_{\text{vib}} \rangle = \frac{2}{2} N k_B T & \text{pour les 2 degrés de vibration de chaque particule de gaz} \end{cases}$$

À basse température, les énergies des degrés de rotation et de vibration sont quantifiées. La variation d'énergie interne avec T est très faible. Il faut dépasser un certain seuil de température pour que de nombreux niveaux soient peuplés et

on peut alors considérer que les degrés de liberté sont classiques. On définit T_{rot} la température de gel de la rotation et T_{vib} la température de gel de la vibration. On définit la capacité calorifique de ce gaz par

$$C_V = \left. \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right|_V \quad (36)$$

On a mesuré expérimentalement la capacité calorifique d'un gaz hydrogène-deutérium à différentes températures pour obtenir :



On observe 3 paliers, et on remarque 2 sauts de paliers proportionnels à $\frac{k_B}{2}$ pour les deux températures T_{rot} et T_{vib} . on peut comprendre ça assez facilement avec le théorème d'équipartition de l'énergie :

- Pour $T < T_{\text{rot}}$ et $T < T_{\text{vib}}$: on a uniquement les 3 degrés de translation, les autres degrés étant gelés

$$\langle U \rangle = \langle U_{\text{tra}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{3}{2} N k_B$$

- Pour $T_{\text{rot}} < T < T_{\text{vib}}$: les degrés de rotation s'ajoutent aux 3 degrés de translation. Cependant, la rotation autour de l'axe de la molécule est négligée car ce degré devient classique ssi $k_B T \gg e_c \simeq \frac{\hbar^2}{2mr^2}$, ce qui donne $T \gg 10^{12}$ K en prenant le rayon $r = 10^{-15}$ m d'un noyau atomique. On a donc $\langle U_{\text{rot}} \rangle = \frac{2}{2} N k_B T$

$$\langle U \rangle = \langle U_{\text{tra}} \rangle + \langle U_{\text{rot}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{2}{2} N k_B T = \frac{5}{2} N k_B T$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{5}{2} N k_B$$

- Pour $T > T_{\text{rot}}$ et $T > T_{\text{vib}}$: les 2 degrés de vibration s'ajoutent aux 5 autres degrés de liberté

$$\langle U \rangle = \langle U_{\text{tra}} \rangle + \langle U_{\text{rot}} \rangle + \langle U_{\text{vib}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{2}{2} N k_B T + \frac{2}{2} N k_B T = \frac{7}{2} N k_B T$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{7}{2} N k_B$$

Remarque

Le maximum au moment du dégel de la rotation est dû à un état métastable du deutérium. La différence aux hautes températures entre les résultats expérimentaux et la prévision théorique est due à un couplage non-négligeable entre les degrés de rotation et de vibration.

3.3.2 Capacité calorifique d'un solide

♣ *Physique statistique* Diu p378

• Loi de Dulong et Petit

On modélise le solide par un réseau cristallin et on décrit la vibration des N atomes autour de leur position d'équilibre par un oscillateur harmonique. Ainsi, pour un atome de masse m_i , de position $\vec{r}_i$ et d'impulsion $\vec{p}_i$, on note ω_i la pulsation des oscillations autour de la position d'équilibre. L'énergie totale du solide est alors

$$E = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 \vec{r}_i^2 \right) \quad (37)$$

Le système possède donc $6N$ degrés de liberté quadratiques indépendants donc $\langle E \rangle = 3Nk_B T$, ce qui donne

$$C_V = 3Nk_B$$

On retrouve la loi de Dulong et Petit, mais elle ne donne pas le bon comportement de C_V aux basses températures (expérimentalement, C_V tend vers 0 quand T tend vers 0). Le problème vient en fait de notre description classique du système : aux basses températures, $k_B T$ devient comparable aux quanta d'énergie du système, si bien que les effets quantiques jouent un rôle non négligeable.

• **Modèle d'Einstein** Le modèle d'Einstein prend en compte cet aspect quantique des oscillations en gardant la même description du solide mais en supposant que les atomes sont des oscillateurs harmoniques **quantique** de même pulsation ω . Pour chaque atome,

$$E = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega \quad \text{où} \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z} \quad (38)$$

Les N atomes sont identiques donc la fonction de partition Z peut être factorisée sous la forme z^N avec z la fonction de partition d'un seul oscillateur. On obtient facilement (en tout cas d'après le ♣ Diu) :

$$Z = z^N = \left[\sum_{n_x, n_y, n_z} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) \right]^N = \left[\frac{1}{8} \sinh^{-3} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \right]^N \quad (39)$$

On en déduit la capacité calorifique du solide

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \right) \quad (40)$$

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)^2 \sinh^{-2} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \quad (41)$$

Pour T grand, on retrouve bien la loi de Dulong et Petit, et on a également C_V qui tend vers 0 quand T tend vers 0. La prise en compte des phénomènes quantiques a donc permis de reproduire la chute de la capacité calorifique aux basses températures. Le comportement n'est cependant pas celui observé expérimentalement, car la loi de décroissance est ici exponentielle, et non en T^3 . La prise en compte d'une relation de dispersion, et donc d'une variation de la pulsation associée aux oscillateurs permet, dans le cadre du modèle de Debye, de résoudre ce problème.

Conclusion

Ouverture : Grand canonique

Remarques

- expérience de Jean Perrin : mesure de $\mathcal{N}_A$ à partir de la variation du mouvement brownien de petites particules, validation de l'agitation thermique.

- autres domaines où on retrouve k_B :
 - concentration des charges dans un plasma (Debye) : $n = n_0 \exp\left(-\frac{q\Phi}{k_B T}\right)$ avec Φ le potentiel
 - laser
 - diode $I = I_0 \exp\left(-\frac{eV}{k_B T}\right)$
- k_B représente un quantum de désordre si on regarde l'expression $S = k_B \ln \Omega$