

Physique statistique

—
quelques éléments

C. LONGUEMARE

23 novembre 2010

Notations

S Ω U ϵ V (p) T $N \sim \mathcal{N}$	entropie probabilité thermodynamique énergie interne (totale) énergie d'un constituant volume (pression) du système température thermodynamique Nombre de constituants	
$\mathcal{N}$ $R = k\mathcal{N}$ k c	nombre d'Avogadro constante des gaz parfaits la constante de Boltzmann vitesse de la lumière	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ $3, \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

- Système thermodynamique

N constituants microscopiques sous agitation thermique

$$N \sim 10^{23} \gg 1$$

- Etat microscopique

Classiquement , l'état de tous les constituants peut être déterminé à l'instant t .

- Observation macroscopique

Quelques paramètres (variables thermodynamiques) qui sont des moyennes dans le temps et l'espace

- Etat d'équilibre thermodynamique

L'état d'équilibre est réalisé quand les variables thermodynamiques sont constantes

- Hypothèse ergodique

La moyenne dans le temps est équivalente à prendre la moyenne sur un ensemble d'états microscopiques du système auquel on attribue des probabilités.

Les ensembles

- micro-canoniques :
Le système est isolé, E et N sont fixés
- canoniques :
Le système est en contact avec une source de chaleur , T et N sont fixés
- grand-canoniques :
Le système est en contact avec une source de chaleur et de constituants, T et μ (potentiel chimique) sont fixés

a Pour un système isolé, tous les états microscopiques compatibles avec les contraintes ont même probabilité . Le désordre est maximum dans les contraintes macroscopiques extérieures.

En particulier les états d'énergie $E = U$.

b Conséquence : Un état macroscopique est d'autant plus probable qu'il est réalisé par un grand **nombre d'états microscopiques**, appelons Ω ce nombre

Ω est une mesure du désordre microscopique, par abus de langage, Ω est qualifié de **probabilité thermodynamique**.

c Entropie de Boltzmann pour un **système isolé à l'équilibre**

$$S_0 = k \ln(\Omega) \quad \Omega = \sum_i 1$$

k est l'unité naturelle d'entropie, $k T$ est une énergie.

d lien avec la théorie de l'information

$$S = - k \sum_i p_i \ln(p_i)$$

$$p_i = \Omega^{-1} \Rightarrow S = S_0 \text{ entropie à l'équilibre}$$

Application du second principe (fluctuations)

- Entropie et Probabilité

$$S = k \ln(\Omega) \quad \Omega = \exp(S/k) \quad (1)$$

- La probabilité de constater l'état A' par rapport à l'état A est dans le rapport

$$\Omega'/\Omega = \exp\left(\frac{\delta S}{k}\right) \quad \text{avec } \delta S = S' - S$$

δS	la transition est
> 0	probable
< 0	improbable
$= 0$	équilibre

Exemple : N atomes dans une enceinte de volume V_0

$$\Omega \propto V^N$$

V est le plus petit volume qui contient les N atomes.

Quelle est la probabilité d'observer $V = V_0/2$?

$$prob = \left(\frac{1}{2}\right)^N \sim 0 \quad (\text{avec } N = 10^{23})$$

Dénombrement des états microscopiques

	microscopiques	macroscopiques
états label	i	j
• nombre de constituants	n_i	N_j
énergie d'un constituant	ϵ_i	ϵ_j
nombre d'états	1	$g_j \gg 1$

- L'état macroscopique est noté $\mathcal{E}$, soit à réaliser le plus grand désordre énergétique possible entre les constituants.

$$\mathcal{E} : (N_1, N_2, \dots, N_j, \dots)$$

- La probabilité thermodynamique de $\mathcal{E}$ est par définition Ω

$$\text{Prob}(\mathcal{E}) = \Omega(N_1, N_2, \dots, N_j, \dots)$$

Les statistiques classiques et quantiques

- Il faut rendre $\text{Prob}(\mathcal{E})$ max dans les contraintes (le système est isolé sans réaction chimique) :

$$N = \sum_j N_j \quad U = \sum_j \epsilon_j N_j$$

- Méthode des multiplicateurs de Lagrange β et μ appliquée à L

$$L = \ln(\Omega) - \beta U + \beta \mu N$$

- β et μ sont déterminés par les contraintes macroscopiques.

$$\beta = \frac{1}{k T} \quad \text{et} \quad \mu \text{ (une énergie : potentiel chimique)}$$

- Conclusion

$$\frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial N_j} = \beta(\epsilon_j - \mu)$$

Statistique classique de Maxwell

- Constituants identiques mais discernables

$$\Omega = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!}$$

- Conséquence : le nombre moyen d'occupation d'un état microscopique d'énergie ϵ_i

$$n_i = \exp(-\beta(\epsilon_i - \mu))$$

- N est fixé en général et μ est déterminé par :

$$\sum_i n_i = N$$

Statistique quantique de Bose-Einstein

- Bosons identiques et indiscernables

$$\Omega = \prod_j K_{g_j}^{N_j} = \prod_j \frac{(N_j + g_j - 1)!}{N_j! (g_j - 1)!}$$

- Conséquence : le nombre moyen d'occupation d'un état microscopique d'énergie ϵ_i

$$n_i = \frac{1}{(\exp(\beta(\epsilon_j - \mu)) - 1)}$$

- Si N est fixé alors μ est déterminé par :

$$\sum_i n_i = N$$

Si N est libre, c'est le cas des photons, on a $\mu = 0$

Statistique de Fermi-Dirac

- fermions identiques indiscernables

$$\Omega = \prod_j C_{g_j}^{N_j} = \prod_j \frac{g_j!}{N_j! (g_j - N_j)!}$$

- Conséquence : le nombre moyen d'occupation d'un état microscopique d'énergie ϵ_i

$$n_i = \frac{1}{(\exp(\beta(\epsilon_j - \mu)) + 1)}$$

- N est fixé et μ est déterminé par :

$$\sum_i n_i = N$$

Hypothèses :

- Les atomes n'interagissent entre eux que lors de collisions ponctuelles et l'énergie interne est purement cinétique
- Les états individuels sont caractérisés (uniquement) par une position et une impulsion . La densité des états dans l'espace de phase (x, p) réduit à (p) est donnée par la mécanique quantique

$$d^3g = \frac{V d^3p}{h^3} \quad \text{avec } \epsilon = \frac{p^2}{2m}$$

- La probabilité d'observer un constituant (ou atome) dans l'état d'impulsion $\vec{p}$:

$$d^3\text{prob} = Z^{-1} \exp(-\beta \frac{p^2}{2m}) d^3g \quad \text{avec } Z = \frac{V}{h^3} (2m\pi k T)^{3/2}$$

- soit pour l'énergie interne

$$U = N \frac{3}{2} k T + N m c^2$$

- **Application**

Dans les conditions normales

k	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
N	$6,0 \cdot 10^{23}$
P	10^5 Pa
T	$3,0 \cdot 10^2 \text{ K}$

L'énergie molaire d'agitation thermique vaut :

$$U_{th} = N \frac{3}{2} k T = 3,7 \text{ kJ} \quad N mc^2 \gg U_{th}$$

Hypothèses :

- Les photons n'interagissent pas entre eux mais ils échangent de l'énergie avec les parois de l'enceinte de volume V ; le nombre de photons n'est pas fixé car la paroi est une source de photons à la température T .
- L'énergie interne est purement cinétique à la vitesse c !
- Les états individuels sont caractérisés une position, deux états de polarisation et une impulsion $\vec{p}$ soit un quantum d' énergie

$$\epsilon = c p = h\nu$$

- la densité des états dans l'espace de phase est donnée par la mécanique quantique

$$d^3g = 2 \times \frac{V d^3p}{h^3} = 2 \times \frac{V \nu^2 d\nu}{c^3} d\Omega$$

- La statistique de Bose-Einstein nous amène à la densité moyenne de photons (ou "atomes") dans l'état d'impulsion $\vec{p}$

$$d^3n = (\exp(\beta\epsilon) - 1)^{-1} d^3g$$

- La loi de Planck :

$$d\rho_\nu = \frac{dn_\nu}{V} = \frac{8\pi}{c^3} \times \frac{\nu^2 d\nu}{(\exp(\beta h\nu) - 1)}$$

- soit la densité volumique du rayonnement

$$\rho = \frac{N}{V} = \int d\rho_\nu = b \times T^3$$

$$b = 8\pi \frac{k^3}{(hc)^3} \Gamma(3)\zeta(3) = 20,2 \cdot 10^6 \text{ m}^{-3} \text{ K}^{-3}$$

- la densité volumique d'énergie interne

$$u = \frac{U}{V} = \int h\nu d\rho_\nu = 8\pi \frac{(kT)^4}{(hc)^3} \times \int \frac{x^3 dx}{(\exp(x) - 1)} = a \times T^4$$

$$a = 8\pi \frac{k^4}{(hc)^3} \Gamma(4)\zeta(4) = 7.56 \cdot 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}$$

- l'émittance (puissance émise par unité de surface)

$$M = \frac{c}{4} u$$

Applications

n	Γ	ζ
3	2	1.202
4	6	1.082

– Dans les conditions normales $T = 300 \text{ K}$

$$u = 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ J m}^{-3} \quad \text{densité énergétique}$$

$$\rho = 0,54 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3} \quad \text{densité de photons}$$

$$M = 4,58 \cdot 10^2 \text{ W m}^{-2} \quad \text{émittance}$$

– Dans les conditions solaires $T = 5800 \text{ K}$ $R = 7,0 \cdot 10^8 \text{ m}$

$$u = 0,86 \text{ J m}^{-3} \quad \text{densité énergétique}$$

$$M_{\odot} = 6,45 \cdot 10^7 \text{ W m}^{-2} \quad \text{émittance}$$

$$C_{\odot} = 4\pi R^2 M_{\odot} = 4,0 \cdot 10^{26} \text{ W} \quad \text{constante solaire}$$