

Physique statistique

La Thermodynamique statistique a pour ambition de considérer les entités microscopiques qui constituent la matière comme les atomes, les molécules, les ions, les électrons. . . pour développer des modèles théoriques qui permettent de retrouver des propriétés macroscopiques des systèmes auxquels on a affaire à notre échelle. Compte tenu des nombres de particules mises en jeu, une étude statistique s'impose. Dans ce chapitre, on s'intéressera en particulier à faire des développements théoriques permettant de retrouver les valeurs des capacités thermiques de certains systèmes très usuels comme les gaz parfaits ou les solides.

LUDWIG BOLTZMANN (1844-1906) a dans un premier temps développé une théorie statistique des gaz qui avait pour but de justifier l'équation d'état des gaz parfaits. Il a établi une expression de l'entropie d'un système à l'équilibre $S = k_B \ln W$ où $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante de BOLTZMANN et W le nombre de configurations microscopiques correspondant à un état d'équilibre macroscopique donné. C'est cette formule qui est à l'origine de l'interprétation physique de l'entropie en terme de désordre. En effet, plus W est élevé plus il y a des configurations possibles pour décrire un état macroscopique, plus il y a de désordre. Rappelons d'autre part que l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter puisque $\Delta S = S_{\text{transférée}} + S_{\text{créée}} = S_{\text{créée}} \geq 0$. Ainsi, un système isolé évolue toujours dans le sens d'une augmentation du nombre W de configurations microscopiques, c'est-à-dire du désordre.

Le mathématicien français CÉDRIC VILLANI a eu comme point de départ de ses recherches en Mathématiques la théorie statistique de BOLTZMANN, il est l'auteur de la phrase suivante : « Mieux vaut le désordre et l'information que l'ordre et la désinformation ! »



FIGURE 1 – LUDWIG BOLTZMANN - Sa tombe avec la célèbre formule $S = k_B \ln W$

1 Facteur de Boltzmann

1.1 Ordres de grandeurs

Le nombre N d'entités pour des systèmes macroscopiques - c'est-à-dire qui relève d'une échelle accessible au quotidien par nos sens - est fixé par la constante d'AVOGADRO $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Considérons un volume $V = 1 \text{ L}$ d'eau liquide à une température $T = 293 \text{ K}$ et une pression $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$. Estimons le nombre N de molécules d'eau H_2O contenues dans ce volume d'eau. On partira de la connaissance a priori de la masse volumique de l'eau liquide $\mu_{\text{eau,liq}}$. On en déduit la distance a qui caractérise l'espace séparant deux molécules d'eau.

Considérons maintenant de l'eau à l'état gaz à une température $T = 373\text{ K}$ sous une pression $p = p^\circ$. Estimons le nombre N de molécules d'eau contenue dans un volume $V = 1\text{ L}$. En déduire la distance moyenne a séparant deux molécules d'eau. Comparer à la situation précédente.

Le libre parcours moyen ℓ d'une entité microscopique est la distance moyenne qu'elle parcourt entre deux chocs qu'elle peut subir. Dans un liquide, on a $\ell \simeq a$ alors que dans un gaz, on a $\ell \simeq 100a$.

1.2 Niveaux de description

L'échelle macroscopique correspond à notre échelle usuelle à savoir celle d'un ordre de grandeur de 1 cm ou 1 m. À cette échelle, les paramètres intensifs comme la température T ou la pression p évolue vraisemblablement en fonction des coordonnées d'espace (x, y, z) . Pour un système de volume V , il n'est donc, en général, pas possible de définir sa température et sa pression.

Le niveau microscopique correspond à l'échelle des entités qui constitue la matière à savoir 1 nm. Cette échelle permet d'étudier le comportement individuel de chaque entité mais il est totalement improductif pour dégager une information pertinente au niveau macroscopique.

L'échelle mésoscopique est intermédiaire entre les deux. On peut la situer autour de 1 μm . On va considérer qu'un volume dV est suffisamment petit pour que l'on puisse considérer que les paramètres intensifs comme T et p sont définis sur dV , c'est-à-dire que la température ne varie pas sur dV et que la pression non plus. D'autre part, l'échelle mésoscopique est aussi suffisamment grande par rapport à l'échelle microscopique pour que les comportements individuels soient moyennés.

1.3 Atmosphère isotherme

1.4 Loi de Boltzmann

L'observation précédente effectuée dans le cadre du modèle de l'atmosphère isotherme à l'équilibre illustre la loi fondamentale de la Physique statistique de BOLTZMANN. On considère un système de N particules microscopiques indépendantes à l'équilibre thermique avec un thermostat à la température T .

Cette loi peut s'appliquer à des particules décrites par une théorie classique avec des expressions classiques de l'énergie mais comme on travaille au niveau microscopique, il est plus courant de se placer en mécanique quantique où la particule microscopique peut accéder à un nombre d'états d'énergie E_i quantifiés. La loi de BOLTZMANN exprime la probabilité p_i pour la particule d'être dans l'état d'énergie E_i :

Dans un système à l'équilibre thermique à la température T ,
la probabilité pour une particule microscopique d'occuper l'état d'énergie E_i est :

$$p_i = A \exp -\frac{E_i}{k_B T}$$

Cette expression de la loi de BOLTZMANN correspond au cas où l'état d'énergie E_i ne correspond qu'à un seul état. On parle d'*états d'énergie non dégénérés*. Mais en Mécanique quantique, il est relativement courant de voir une énergie E_i correspondre à plusieurs états quantiques. Si g_i est le nombre d'états quantiques avec $g_i \geq 1$ correspondant au niveau d'énergie E_i , on parle d'*états dégénérés*, l'écriture de la loi de BOLTZMANN doit être revue :

$$p_i = A' g_i \exp -\frac{E_i}{k_B T}$$

Dans la suite de ce que nous étudierons, on se placera dans le cas non dégénéré $g_i = 1$ sauf avis contraire explicite.

1.5 Normalisation et fonction de partition

Comme toute bonne loi de probabilité, elle est normalisée, c'est-à-dire que l'on est certain que la particule occupe l'un des états d'énergie E_i accessible. On a donc :

$$\sum_i p_i = 1 \quad \text{d'où} \quad \sum_i A \exp -\frac{E_i}{k_B T} = 1$$

Dans la somme précédente, on peut sortir le coefficient A et écrire que :

$$A = \frac{1}{\sum_i \exp -\frac{E_i}{k_B T}}$$

Cette expression résultant de la normalisation de la loi de probabilité fait apparaître une quantité fondamentale de la Physique statistique, la *fonction de partition* Z . Cette fonction est hors-programme malgré sa très grande importance. Nous ne l'évoquerons que très brièvement :

$$\text{Fonction de partition : } Z = \sum_i \exp -\frac{E_i}{k_B T}$$

Dans ces conditions, on a $p_i = \frac{1}{Z} \exp -\frac{E_i}{k_B T}$ puisque $A = \frac{1}{Z}$.

1.6 Énergie moyenne d'une particule

Nous utiliserons deux notations pour l'énergie moyenne d'une particule : $E_{\text{moyenne}} = \overline{E} = \langle E \rangle$. Au cours du temps, une particule passe par différents états d'énergie E_i mais la moyenne temporelle est \overline{E} . Si l'on considère le système des N particules, cette énergie moyenne sera la même pour toutes les particules puisque nous les avons supposées indépendantes et que le système total est à l'équilibre thermique à la température T . On aura donc $\overline{E}_{\text{sys,tot}} = N \overline{E}$.

Cette partie est hors-programme mais il est important de montrer que la fonction de partition Z peut donner facilement accès à l'énergie moyenne d'une particule. En Physique statistique, il est très courant d'effectuer un changement de variable pour la température T . On pose $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Dans ces conditions, on a $Z = \sum_i \exp -\beta E_i$. On peut alors montrer que l'on a :

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

1.7 Écart quadratique moyen de l'énergie d'une particule

L'évaluation de l'énergie moyenne \bar{E} ne suffit pas pour avoir une bonne idée de l'énergie, il faut encore avoir une idée de l'écart quadratique moyen de cette même énergie. Nous allons noter ΔE cet écart qui correspond à l'écart-type qui correspond à la moyenne des carrés des écarts à la moyenne. Nous avons en effet :

$$\Delta E = \sqrt{\langle (E_i - \bar{E})^2 \rangle} = \sqrt{\sum_i p_i (E_i - \bar{E})^2}$$

Nous venons de montrer que l'écart-quadrique au carré vérifie la relation :

$$\Delta E^2 = \overline{E^2} - (\overline{E})^2$$

On peut aussi déterminer l'écart-type ΔE grâce à la fonction de partition (résultat hors-programme) :

$$\Delta E^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

1.8 Système de N particules indépendantes

Nous avons étudié jusqu'à présent l'énergie moyenne d'une particule ainsi que les fluctuations de cette énergie moyenne caractérisées par l'écart quadratique moyen. Pour le système de N particules indépendantes, on a :

$$\overline{E_{syst,tot}} = N \overline{E}$$

Il faut maintenant calculer l'écart quadratique moyen pour la population totale des N particules. On a :

$$\Delta E_{syst,tot}^2 = \overline{E_{syst,tot}^2} - (\overline{E_{syst,tot}})^2$$

Nous venons donc de démontrer que $\Delta E_{syst,tot}^2 = N \Delta E^2$. Ce résultat est plus intéressant sous la forme $\Delta E_{syst,tot} = \sqrt{N} \Delta E$ car cela montre que les fluctuations de l'énergie varie moins vite que le nombre N de particules constituant le système. Dans ces conditions, on peut énoncer un résultat très important de la Physique statistique :

Dans un système à l'équilibre thermique à la température T ,

les fluctuations relatives de l'énergie moyenne diminuent avec le nombre N de particules selon la loi :

$$\frac{\Delta E_{syst,tot}}{\overline{E}_{syst,tot}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta E}{\overline{E}}$$

Ce résultat est très important car même si les fluctuations d'énergie sont importantes au niveau d'une particule individuelle, elles sont complètement gommées au niveau macroscopique qui engage facilement $N \simeq 10^{23}$ particules.

2 Système à deux niveaux d'énergie

2.1 Expression des probabilités

2.2 Énergie moyenne

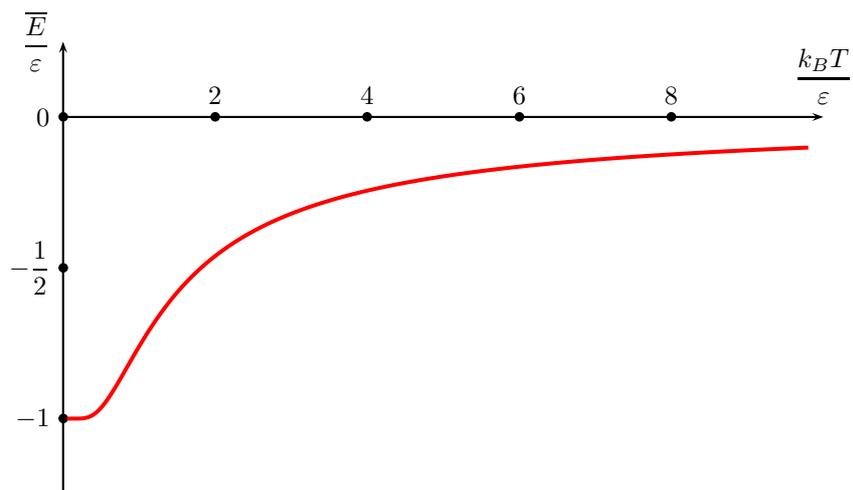


FIGURE 2 – Évolution de l'énergie moyenne d'une particule en fonction de la température pour une situation à deux états d'énergie $+\varepsilon$ et $-\varepsilon$

2.3 Capacité thermique d'un système de N particules

Pour un système de N particules, on a $\overline{E_{syst,tot}} = N\overline{E} = -N\varepsilon \tanh \frac{\varepsilon}{k_B T}$. La capacité thermique est :

$$C_V = \frac{d\overline{E_{syst,tot}}}{dT}$$

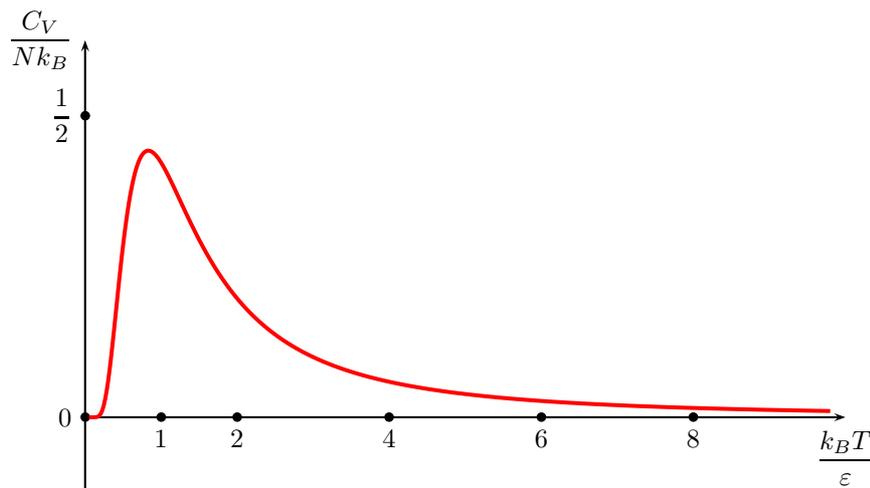


FIGURE 3 – Évolution de la capacité thermique d'un système de N particules en fonction de la température pour une situation à deux états d'énergie $+\varepsilon$ et $-\varepsilon$

2.4 Théorème fluctuation-réponse

Nous venons de démontrer le lien qui existe entre les fluctuations de l'énergie moyenne totale d'un système et sa capacité thermique :

$$\Delta E_{\text{sys,tot}}^2 = k_B T^2 C_V$$

Cette expression démontrée dans le cas particulier d'une situation à deux états d'énergie $+\varepsilon$ et $-\varepsilon$ a une portée très générale : ce sont les fluctuations qui expliquent l'origine physique de la capacité thermique, c'est-à-dire de la capacité d'un système à stocker de l'énergie. La réponse aux fluctuations est l'existence d'une capacité thermique, d'une capacité à stocker de l'énergie.

3 Capacités thermiques des solides et des gaz

3.1 Distribution des vitesses pour un gaz parfait

Pour les calculs conduits dans cette partie du cours, nous aurons besoin de deux intégrales non triviales :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp -u^2 du = \sqrt{\pi} \quad \text{et} \quad \int_{-\infty}^{\infty} u^2 \exp -u^2 du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

En Mécanique quantique, les niveaux d'énergie sont quantifiés mais lorsque les différences d'énergie entre deux niveaux consécutifs sont faibles devant l'énergie d'agitation thermique $k_B T$, on peut faire l'approximation qu'il y a continuité de l'énergie et proposer une loi de probabilité de BOLTZMANN continue. C'est ce que nous allons faire pour exprimer la probabilité dp qu'une molécule du gaz parfait possède une vitesse $\vec{v} = v_x \vec{e}_x + v_y \vec{e}_y + v_z \vec{e}_z$ à dv_x , dv_y et dv_z près :

$$dp = A \exp -\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T} dv_x dv_y dv_z$$

On peut interpréter la probabilité dp de la façon suivante : plaçons l'origine du vecteur vitesse \vec{v} à l'origine du repère cartésien de l'espace des vitesses constitué des trois axes (v_x, v_y, v_z) . dp représente la probabilité de trouver l'extrémité du vecteur vitesse dans un volume¹ constitué par le parallélépipède $dv_x dv_y dv_z$ situé au niveau du point de coordonnées (v_x, v_y, v_z) , voir le schéma. La constante A est déterminée grâce à la condition de normalisation de la loi de probabilité.

1. Volume de l'espace des vitesses en $(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})^3$

On peut aussi s'intéresser la loi de probabilité donnant la probabilité pour la norme de la vitesse v d'une particule d'être comprise entre v et $v + dv$:

$$dp = A' \exp -\frac{mv^2}{2k_B T} 4\pi v^2 dv$$

La densité de probabilité $f(v) = \frac{dp}{dv}$ est représentée à la figure 4.

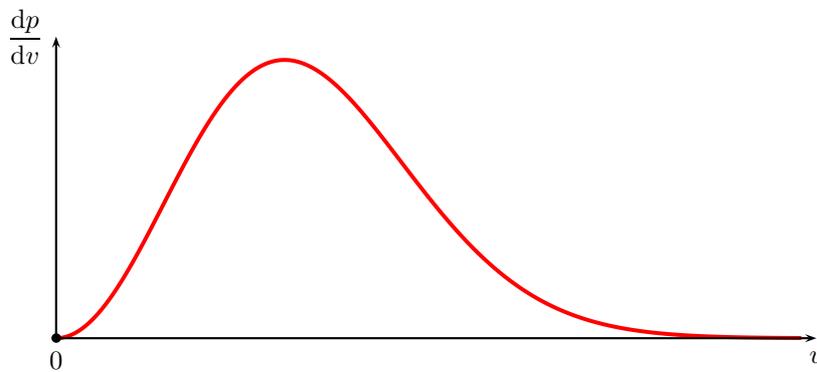


FIGURE 4 – Densité de probabilité d'avoir une norme de la vitesse comprise entre v et $v + dv$

3.2 Équipartition de l'énergie

Dans un système à l'équilibre thermique à la température T ,
tout degré de liberté quadratique contribue à l'énergie moyenne
pour $\frac{1}{2}k_B T$ par particule et donc pour $\frac{1}{2}k_B \mathcal{N}_A T = \frac{1}{2}RT$ pour une mole de particules.

3.3 Capacité thermique de gaz parfaits

3.4 Capacité thermique des solides classiques

Vers 1830, les physiciens français DULONG et PETIT ont mesuré les capacités thermiques molaires d'un certain nombre de solides et ils ont obtenus un résultat indépendant du solide considéré. Les valeurs mesurées étaient toutes proches de $C_V = 3R \simeq 25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Des études ultérieures de l'influence de la température T sur la capacité thermique ont été conduites. L'évolution de $C_V(T)$ est fournie sur le graphique de la figure 5. C'est en 1907 qu'EINSTEIN proposa un modèle théorique qui justifie bien de l'évolution de la capacité thermique des solides en fonction de la température.

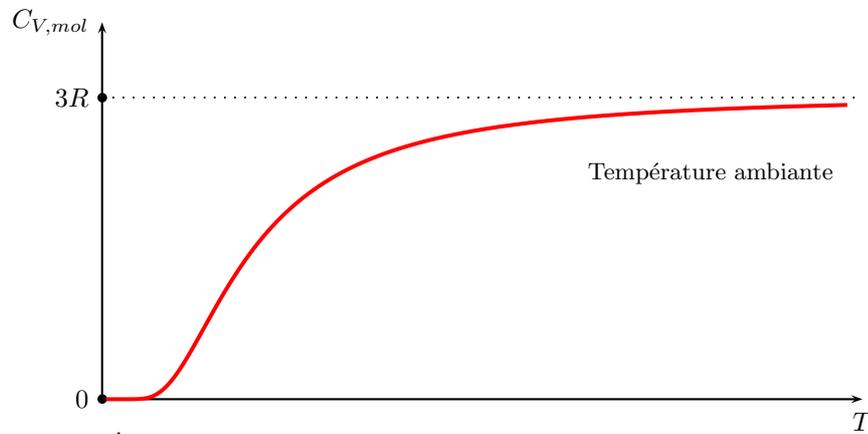


FIGURE 5 – Évolution de la capacité thermique des solides en fonction de la température

3.5 Retour sur les capacités des gaz

Nous avons évoqué la capacité thermique des gaz monoatomiques et diatomiques précédemment. Souvent, on se positionne dans le domaine des températures les plus courantes à savoir la température ambiante ou bien encore les températures usuelles sur le plan industriel. L'examen de l'évolution de la capacité thermique en fonction de T sur une échelle de température beaucoup plus large donne le type de graphique que l'on peut voir pour le dihydrogène H_2 à la figure 6.

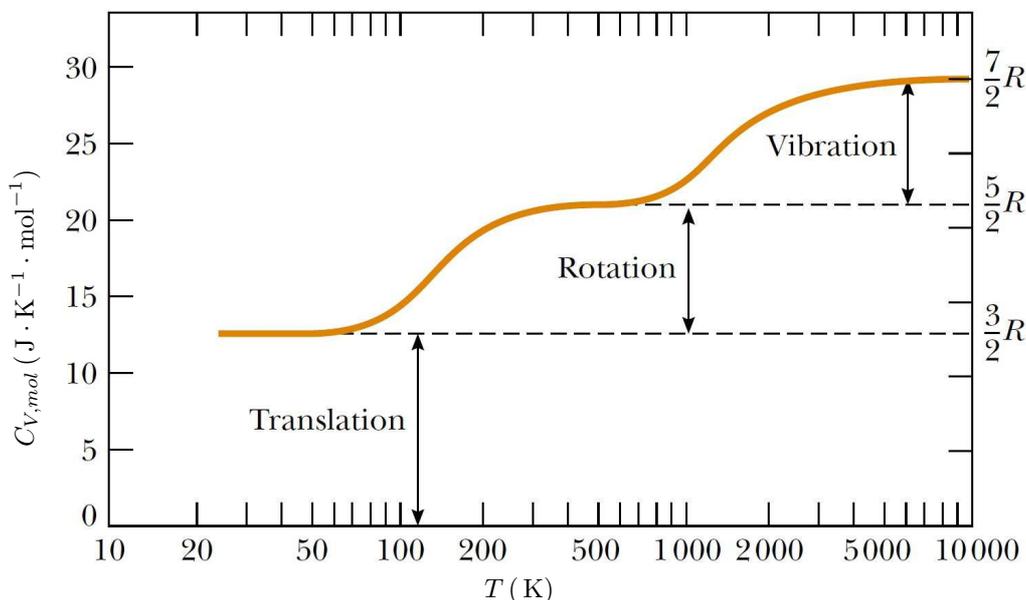


FIGURE 6 – Évolution de la capacité thermique du dihydrogène H_2 en fonction de la température

On peut la comprendre comme suit :

- Aux basses températures, chaque molécule diatomique se comporte comme une molécule monoatomique : seul $C_{V,mol} = 3R/2$ contribue (premier palier) et on dit que les autres degrés de liberté en rotation et en vibration sont gelés car l'énergie thermique $k_B T$ n'est pas suffisante par rapport à l'écart typique entre niveaux d'énergie associés. On note au passage que le gel ne s'applique pas aux niveaux d'énergie de translation très resserrés (on passe sous phase condensée à basse température).
- Aux températures usuelles et un peu plus élevées se trouve un second palier, explicable par la somme des deux contributions en translation et en rotation de chaque molécule (les degrés de liberté en vibration sont toujours gelés). Avant d'atteindre ce palier, la capacité thermique molaire augmente progressivement par activation, petit à petit, des niveaux d'énergie de rotation, dégel. . .
- Le dernier palier aux très hautes températures s'explique dans le même esprit, en activant les degrés de liberté en vibration. . .

Il faut retenir que dans les domaines de température les plus fréquemment rencontrés (250 K à 1000 K environ), les gaz diatomiques possèdent, pour des pressions raisonnables, une capacité thermique molaire à volume constant égale à $5R/2$ en raison de 3 degrés de liberté quadratiques en translation et de 2 degrés de liberté quadratiques en rotation, ces deux derniers marquant leur différence par rapport aux gaz monoatomiques. Cela explique la différence des valeurs de $\gamma = C_{p,mol}/C_{V,mol}$ retenues usuellement en thermodynamique macroscopique pour les gaz parfaits monoatomiques ($\gamma = 5/3$) et diatomiques ($\gamma = 7/5$), sachant que pour un gaz parfait, on dispose de la relation de Mayer $C_{p,mol} - C_{V,mol} = R$.