

# Physique Statistique

## Chapitre 4

### Introduction à la mécanique statistique classique

#### 1 – Etats microscopiques et espace des phases

Soit une particule définie par ses coordonnées  $(q_i, p_i)$  à un instant  $t$ .

$q_i \rightarrow x, y, z$  et  $p_i \rightarrow p_x, p_y, p_z$   $p_x = mv_x$ ,  $p_y = mv_y$  et  $p_z = mv_z$

Nous sommes dans un espace à 6 dimensions.

Si nous avons  $N$  particules, il y aura  $3Nq_i$  et  $3Np_i$ . L'espace des phases aura  $6N$  dimensions.

Si le système est isolé, donc  $E=Cte$ , on ne parcourt qu'une partie de l'espace des phases.

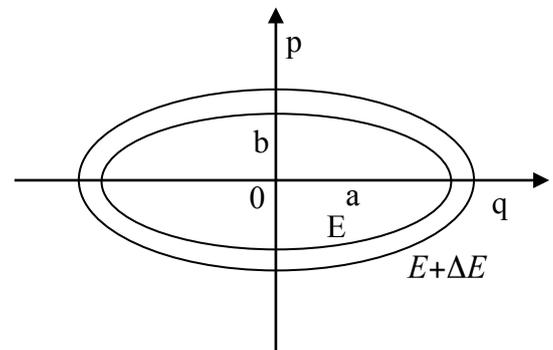
**Exemple : L'oscillateur harmonique**

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + K \frac{q^2}{m}$$

Dans ce cas, l'hyper-surface dans l'espace  $(E, P)$  est une ellipse de demi-axes :

$$a = \sqrt{2mE} \quad \text{et} \quad b = \sqrt{\frac{mE}{K}}$$

Si l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E+\Delta E$ , les états accessibles du système se trouvent dans la zone entre les deux ellipses.



#### Calcul du nombre d'états accessibles $\Omega$

On divise l'espace des phases en cellules microscopiques élémentaires correspondant à un état et de volume donné par le principe d'incertitude d'Heisenberg.

$$V_p = (\Delta x \cdot \Delta p_x) \cdot (\Delta y \cdot \Delta p_y) \cdot (\Delta z \cdot \Delta p_z) = (\Delta q \cdot \Delta p) \approx \left(\frac{\hbar}{2}\right)^3$$

C'est un système à 3 degrés de liberté, donc un espace de phases à 6 dimensions. S'il y a  $N$  particules dans le volume  $V$ , on obtient :

$$V_p = (\Delta q_1 \cdot \Delta p_1) \cdot (\Delta q_2 \cdot \Delta p_2) \cdot \dots \cdot (\Delta q_N \cdot \Delta p_N) \approx \left(\frac{\hbar}{2}\right)^{3N}$$

On a alors le nombre d'états pour le système à  $N$  particules discernables dont l'énergie est  $E$  à  $dE$  près.

$$d\Omega(E, N, V) = \frac{dp_1 \cdot dp_2 \cdot \dots \cdot dp_N \cdot dq_1 \cdot dq_2 \cdot \dots \cdot dq_N}{\left(\frac{\hbar}{2}\right)^{3N}} = \frac{d\Gamma}{\left(\frac{\hbar}{2}\right)^{3N}}$$

avec  $d\Gamma = \prod_{i=1}^N dp_i \cdot dq_i$  le volume élémentaire dans l'espace des phases.

Pour un système de  $N$  particules discernables dont l'énergie peut prendre les valeurs comprises entre 0 et  $E$ , on a un nombre d'états donné par :

$$\Omega(E, N, V) = \frac{2^{3N}}{\hbar^{3N}} \int_{H \leq E} d\Gamma$$

## 2 – Fonction de partition canonique classique

Quelle est la densité de probabilité de trouver le système de N particules dans l'état d'énergie H.

$$\text{On a : } P(H) = \frac{\exp(-\beta H(q_i, p_i))}{Z_N} \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{kT} \quad (1)$$

P(H) est la distribution canonique classique.

Z<sub>N</sub> est la fonction de partition classique pour N particules.

$$Z_N = \sum_{q_i, p_i} \exp(-\beta H) \quad \text{ou}$$

$$Z_N = \frac{1}{V_P} \int \int \exp[-\beta H(q_i, p_i)] dq_i dp_i = \frac{2^{3N}}{\hbar^{3N}} \int \int \exp[-\beta H(q_i, p_i)] dq_i dp_i$$

En fait P(H) est la densité de probabilité pour que le système soit dans l'état H qui occupe un volume élémentaire  $d\Gamma = \prod_{i=1}^N dq_i dp_i$  de l'espace des phases.

$$\text{On écrit } \boxed{\text{probabilité} = P(H)d\Omega = P(H) \frac{2^{3N} d\Gamma}{\hbar^{3N}}} \quad (2)$$

Si les particules sont indiscernables, on divise par N!

$$Z_N = \frac{2^{3N}}{N! \hbar^{3N}} \int \int \exp[-\beta H(q_i, p_i)] dq_i dp_i$$

## 3 – Application à la théorie cinétique des gaz

### 3.1 Densité de probabilité

Soit un gaz parfait enfermé dans un volume V. Pour une molécule de masse m, et de vitesse v, l'Hamiltonien H(q,p) s'écrit :

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} = \frac{(mv)^2}{2m}$$

La molécule n'a pas d'énergie potentielle, elle n'a qu'une énergie cinétique.

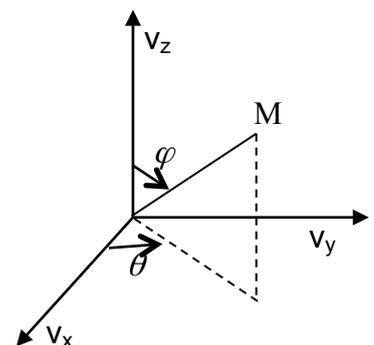
### Calcul de la fonction de partition Z d'une molécule

$$Z_1 = \frac{2^3}{\hbar^3} \int \exp\left(\frac{-p^2}{2mkT}\right) dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z dx \cdot dy \cdot dz$$

$$Z_1 = \frac{2^3 m^3}{\hbar^3} \int \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right) dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z dx \cdot dy \cdot dz$$

$$Z_1 = \frac{2^3 m^3}{\hbar^3} \int \exp\left(-\beta \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z dx \cdot dy \cdot dz$$

$$\text{L'intégrale } \int d^3 q_i = \int dx \cdot dy \cdot dz = V \quad V = \text{volume}$$



En coordonnées sphériques, on a :

$$dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z = v^2 \sin \theta \cdot dv \cdot d\theta \cdot d\phi$$

Donc :

$$Z = \frac{2^3 m^3}{h^3} \int dx \cdot dy \cdot dz \int \exp\left(-\frac{\beta m}{2} v^2\right) v^2 \cdot \sin \theta \cdot dv \cdot d\theta \cdot d\phi$$

$$Z = \frac{2^3 m^3}{h^3} V \int \exp\left(-\frac{\beta m}{2} v^2\right) v^2 dv \int \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi$$

$$\text{or: } \int \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi = \int_0^\pi \sin \theta \cdot d\theta \cdot \int_0^{2\pi} d\phi = [-\cos \theta]_{0,\pi} \cdot [\phi]_{0,2\pi} = [-\cos \theta]_{0,\pi} \cdot [\phi]_{0,2\pi} = 4\pi$$

$$Z = \frac{2^3 \cdot 4\pi V m^3}{h^3} \int_0^\infty v^2 \exp\left(-\beta \frac{m}{2} v^2\right) \cdot dv$$

$$\text{or } \int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} a^{-3/2} \quad \text{C'est l'intégrale de Gauss}$$

$$\text{Ici } a = \frac{\beta m}{2} = \frac{m}{2kT} \quad \text{et} \quad x=v$$

$$\text{Donc } Z = V \frac{2^3 \cdot 4\pi m^3}{h^3} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} = V \left(\frac{2^3 \pi m^2 kT}{h^2 m}\right)^{3/2}$$

$$\text{D'où } \boxed{Z = V \left(\frac{8\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2}}$$

On retrouve donc comme dans le cas quantique :

Donc  $Z$  peu différent de  $n_q V$

$$Z \approx n_q V$$

On a vu en (2) que la probabilité de trouver la particule dans le volume  $V$  avec la vitesse comprise entre  $\vec{v}$  et  $\vec{v} + d\vec{v}$

$$\text{Probabilité} = P(H) \frac{2^{3N} d\Gamma}{h^{3N}}$$

$$\text{Et en (1) nous avons vu que } P(H) = \frac{\exp(-\beta H(q_i, p_i))}{Z_N}$$

$$\text{Avec } d\Gamma = dq_i \cdot dp_i = m^3 dx \cdot dy \cdot dz \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$

Donc la probabilité de trouver dans le volume  $V$  les particules à la vitesse  $v$ :

$$\text{Donc : } P(v) dv = \frac{\int \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) m^3 dx \cdot dy \cdot dz \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z}{V \left(\frac{8\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{h}{2}\right)^3}$$

Or :  $\int dx \cdot dy \cdot dz = V$  donc :

$$\text{Probabilité} = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \frac{m^3}{h^3} \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$

$$\text{donc : } P(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$

$$\text{Finalement } \boxed{P(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z}$$

$dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z = 4\pi v^2 dv$  : volume compris entre les sphères de rayon  $v$  et  $v+dv$

La probabilité de trouver la particule dans le volume  $V$  avec la vitesse comprise entre  $v$  et  $v+dv$  est donnée par :

$$\boxed{P(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \cdot \exp\left(-\beta \frac{mv^2}{2}\right) dv}$$

$P(v)$  est la densité de probabilité

### 3.2 – Distribution des vitesses des molécules dans un gaz parfait

#### a) Vitesse la plus probable

C'est celle où la densité de probabilité  $P(v)$  est maximum.

$$\text{Donc : } \frac{dP(v)}{dv} = 0$$

$$\text{On peut écrire : } P(v) = Av^2 e^{-\frac{\beta mv^2}{2}}$$

$$\frac{dP(v)}{dv} = A \left[ 2ve^{-\frac{\beta mv^2}{2}} - v^3 \beta m e^{-\frac{\beta mv^2}{2}} \right] = 0$$

$$\text{Donc } v^2 = \frac{2v}{m\beta} \quad \text{donc la vitesse la plus probable est } \boxed{v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}}$$

#### b) Vitesse moyenne

La vitesse moyenne est donnée par :

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} vP(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{\beta mv^2}{2}\right) dv$$

$$\text{On obtient alors : } \boxed{\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}}$$

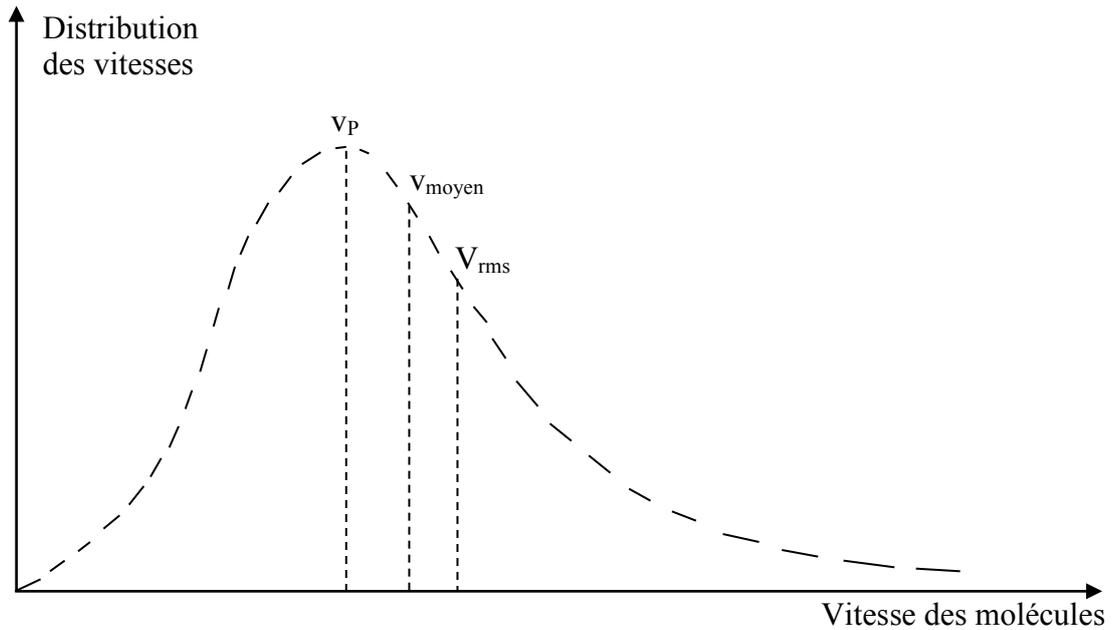
#### c) Vitesse quadratique moyenne

La vitesse quadratique moyenne est donnée par :

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 P(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) dv$$

On obtient :  $\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$  et

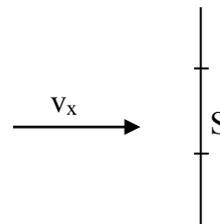
$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$



$$v_P = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} \quad v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

### 3.3 – Flux de molécules sur une paroi

Le flux de molécules sur la paroi perpendiculaire à la direction Ox est donné par :



$$J_s = nSv_x = nS \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right) v_x dv_x$$

$$J_s = nSv_x = nS \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v_x dv_x$$

Après intégration, on obtient :

$$J_s = nS \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

Si le gaz est parfait, on a :  $P=nkT$

On obtient la relation de Knudsen qui donne le flux de molécules sur la paroi par unité de surface :

$$J = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

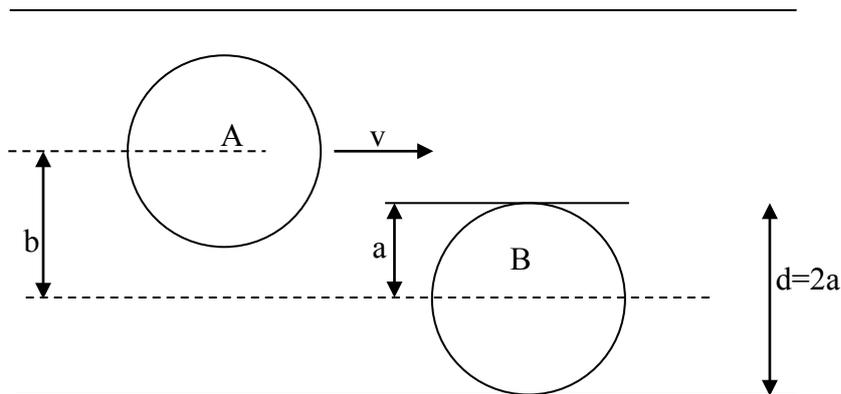
En effet :

$$J = \frac{J_s}{S} = n \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{P}{kT} \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

Cela n'est vrai qu'à basse pression

### 3.4 – Libre parcours moyen

C'est la distance moyenne  $l$  parcourue par une particule avant d'entrer en collision avec une autre molécule de gaz.



Les molécules ont un diamètre  $d=2a$ . La collision aura lieu si  $b < 2a$

Si la molécule **A** parcourt la distance **L**, toute particule **B** se trouvant dans le volume  $4a^2\pi L = \pi d^2 L$  entrera en collision avec **A**.

Si **n** est la densité de particules, il y aura  $\pi d^2 L n$  particules dans ce volume donc  $l(\pi d^2 L n) = L$

D'où le libre parcours moyen sera :  $l = \frac{1}{\pi d^2 n}$