

Groupe : 5

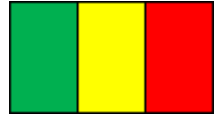
Ministère de l'Education National

REPUBLIQUE DU MALI

UN PEUPLE - UN BUT - UNE

FOI Direction Nationale de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche

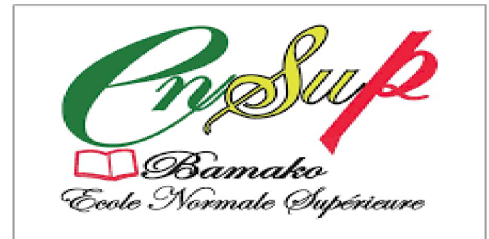
Scientifique



ECOLE NORMALE SUPERIEURE

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE-CHIMIE

OPTION : MASTER PHYSIQUE



Groupe :5

THEME : Statistique classique de Maxwell-Boltzmann

PRESENTE PAR :

Mamadou KEITA

Aboubacar KONE

Amadou KEITA

Dirigé par : Dr Abdoulaye COULIBALY

Plan de l'Exposé

- I. Etat macroscopique, Dégénérescence, état microscopique**
- II. Relation entre Entropie et nombre de complexions**
- III. Expression : Energie interne, Entropie, Energie libre**
- IV. Statistique de boltzman corrigé.**

Statistique classique de Maxwell-Boltzmann

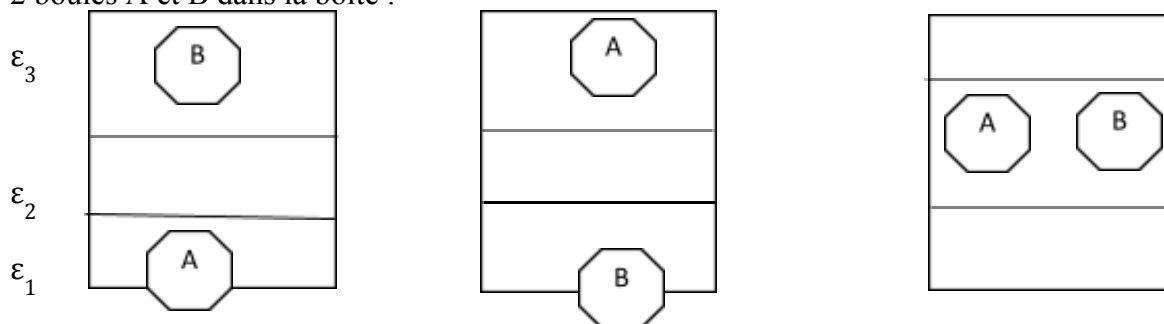
Généralité :

La thermodynamique est l'étude de systèmes matériels macroscopiques (formés d'un grand nombre de particules). Son but est double :

- décrire les états d'équilibre des systèmes (température, pression volume, énergie...)
- prévoir les sens d'évolution des systèmes, donc les variations des grandeurs physiques, lorsque l'on modifie les conditions extérieures.

La thermodynamique « classique » a pu prévoir certaines propriétés globales de la matière sans tenir compte de la structure particulaire ; elle doit donc être complétée par l'étude de la thermodynamique « statistique », qui s'appuie essentiellement sur la description microscopique de la matière (formée de particules en mouvement incessant) et sur la mécanique statistique.

Exemple : Il y a 3 niveaux d'énergie, correspondant à 3 étages possibles. Nous recherchons l'ensemble des 3 nombres $\{n_1^0, n_2^0, \dots, n_k^0\}$. Voici les différentes possibilités de répartition des 2 boules A et B dans la boîte :



Il y a deux fois plus de chance d'avoir une boule sur le niveau ϵ_1 et une sur le niveau ϵ_3 , que deux boules sur le niveau ϵ_2 . Par conséquent, la réponse au problème est

$$n_1^0 = 1, n_2^0 = 0, n_3^0 = 1$$

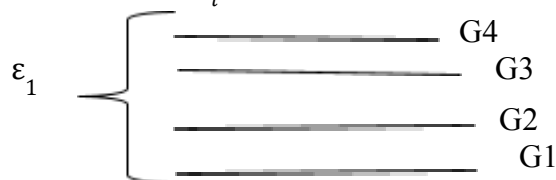
I. Etat macroscopique, Dégénérescence, état microscopique

- I.1. **Description du système :** Dans une assemblée de N particules identiques, d'énergie totale U, chaque particule peut se trouver dans l'un des niveaux d'énergie permis $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$
- I.2. **Etat macroscopique**
 - **Définition :** L'état macroscopique est défini par la connaissance, pour chaque niveau d'énergie ϵ_i , du nombre n_i de particules possédant cette énergie, sans se soucier de quelle particule il s'agit.
 - Il faut tenir compte de deux conditions :
 - la conservation du nombre de molécules : $N = \sum n_i$

- la conservation de l'énergie : $U = \sum \varepsilon_i n_i$
- la donnée des k nombres de particules $\{n_1, n_2, \dots, n_k\}$ ou l'on associe un nombre n_i à chaque niveau d'énergie $\varepsilon_i = 1, 2, \dots, k$, définit un l'état macroscopique.
- **Conclusion** : Les probabilités thermodynamiques $W(n_1, n_2, n_3)$ des différents états macroscopiques sont données par leurs nombres de complexions (répartitions)
 $W(1,0,1) = 2 \quad W(0,2,0) = 1$
divisés par le nombre total de complexions. Par conséquent, l'état macroscopique $\{n_1, n_2, \dots, n_k\}$ le plus probable est celui qui a son nombre de complexions $W(n_1, n_2, \dots, n_k)$ le plus élevé. Cet état macroscopique se note $\{n_1^0, n_2^0, \dots, n_k^0\}$, et son nombre de complexions $W(n_1^0, n_2^0, \dots, n_k^0)$ se note W^0 .
- **Hypothèses fondamentales de Boltzmann** :
1- Les complexions sont équiprobables.
2- La probabilité d'un état macroscopique est égal au nombre de complexions qui permettent de le réaliser.
3- L'état d'équilibre thermodynamique correspond à l'état macroscopique le plus probable.

1.3. Dégénérescence.

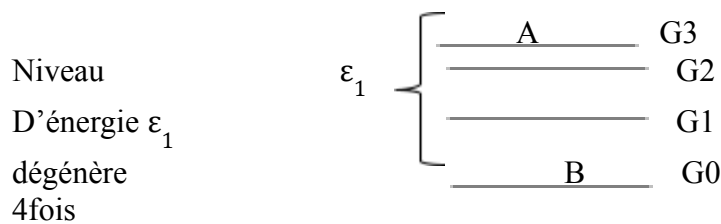
- **Définition** : La dégénérescence ou poids statistique du niveau d'énergie ε_i , est le nombre g_i de sous-niveaux contenus dans ce niveau d'énergie.



- **Conclusion** : Il arrive souvent qu'un niveau d'énergie ε_i soit composé de g_i sous niveaux d'énergie confondus. Cette dégénérescence confère aux divers niveaux d'énergie des poids statistiques g_i différents.
Par exemple, pour un atome, lorsqu'à un même niveau d'énergie correspondent plusieurs orbitales atomiques, ce niveau d'énergie est dit dégénéré. La dégénérescence peut alors être levée grâce à un champ magnétique.

1.4. Etat microscopique :

- **Définition** : La donnée des g_i nombres de particules par sous-niveau d'énergie, pour chacun des k niveaux d'énergie ε_i , définit un état microscopique.
- La détermination d'un état microscopique est impossible expérimentalement.
- **Exemple** : les complexions suivantes constituent un seul et même état microscopique :

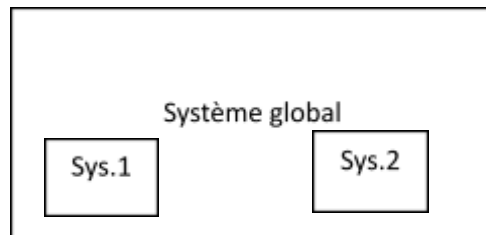


II. Relation entre entropie S et nombre de complexions W :

Lorsqu'un gaz est à l'équilibre, nous avons à la fois :

- En thermodynamique générale l'entropie S est maximale
- En thermodynamique statistique le nombre de complexions W est maximal

Le physicien autrichien Ludwig Boltzmann (1844 -1906) a donc supposé qu'il existait une fonction f croissante, telle que $S = f(W)$. Ainsi, quand W est maximal, S est aussi maximale.



Nous pouvons déterminer cette fonction en considérant un système isolé, à l'équilibre, et constitué de deux sous-systèmes isolés :

L'entropie du système global est $S = S_1 + S_2$.

Le nombre de complexions du système 1 est W_1 , celui du système 2 est W_2 . A chaque complexion du système 1 correspond une complexion du système 2. Le système global a donc $W = W_1 W_2$ complexions possibles.

Par conséquent la fonction f est un logarithme, car sous cette hypothèse nous avons

$$S_1 = \log_a W_1$$

Et $S_2 = \log_a W_2,$

et les entropies des sous-systèmes s'additionnent alors que leurs nombres de complexions se multiplient :

$$S_1 + S_2 = \log_a W_1 + \log_a W_2$$

$$S = \log_a (W_1 W_2)$$

$$= \log_a (W)$$

La base a du logarithme étant inconnue, on écrit

$$\log_a W = \frac{\ln(W)}{\ln a}$$

$$= k_B \ln(W)$$

ou la valeur de la constante de Boltzmann k_B est déterminée expérimentalement:

$$k_B \approx 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}.$$

La formule de Boltzmann s'écrit :

$$S = k_B \ln(W)$$

Ainsi, lorsqu'un gaz tend vers son état d'équilibre, W tend vers sa valeur maximale W^0 , et l'entropie augmente.

III. Expression : Energie interne, Entropie, Energie libre

3.1. Expression de l'énergie interne :

L'énergie interne U peut s'exprimer à l'aide de la fonction de partition Z.

A l'équilibre thermodynamique

$$U = \sum \varepsilon_i n_i^0$$

$$= \frac{N}{Z} \sum_{i=1}^k \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/KT}$$

La formule de la fonction de partition Z

$$Z(T,V) = \sum_{i=1}^k g_i e^{-\varepsilon_i/KT}$$

On dérive la fonction de partition par rapport à la température T, à volume V constant

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = \sum_{i=1}^k g_i \frac{\varepsilon_i}{KT^2} e^{-\varepsilon_i/KT}$$

$$= -\frac{1}{KT^2} \sum_{i=1}^k \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/KT}$$

Donc

$$U = -\frac{NKT^2}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V$$

$$= NKT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

Exprimons maintenant l'énergie interne de translation U

$$Z = \frac{V}{h^3} (2\pi mKT)^{3/2}$$

$$\ln(Z) = \ln \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} \ln(2\pi mKT)$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2T}$$

D'où

$$U = \frac{3}{2} NKT$$

3.2. L'entropie en statistique classique de Maxwell-Boltzmann

On utilise la formule de Boltzmann

$$S = k \ln W_{M.B.}$$

L'équation donne l'expression de W.M.B.

$$S = k \ln \left(N! \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \right)$$

$$= K \left[\ln N! + \sum_{i=1}^K \ln \left(\frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \right) \right]$$

En utilisant l'approximation de Stirling pour $n_i \gg 1$:

$$\begin{aligned} S &= K \left[N \ln N - N + \sum_{i=1}^k (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \right] \\ &= K \left[N \ln N + \sum_{i=1}^k n_i \ln \frac{g_i}{n_i} \right] \end{aligned}$$

Nous cherchons l'entropie à l'équilibre thermodynamique, donc avec $n_i = n_i^0$. En se servant de l'équation :

$$n_i^0 = \frac{N}{Z} g_i e^{-\varepsilon_i/KT}$$

$$\frac{g_i}{n_i^0} = \frac{Z}{N} e^{\varepsilon_i/KT}$$

$$\ln \left(\frac{g_i}{n_i^0} \right) = \ln \left(\frac{Z}{N} \right) + \frac{\varepsilon_i}{KT}$$

par conséquent :

$$\begin{aligned} S &= K \left[N \ln N + \sum_{i=1}^k n_i \left(\ln \frac{Z}{N} + \frac{\varepsilon_i}{KT} \right) \right] \\ &= K \left[N \ln N + N \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{KT} \right] \\ S &= KN \ln(Z) + \frac{U}{T} \end{aligned}$$

3.3. Énergie libre et grand potentiel :

$$F = \Psi = kT \int_0^\infty g(\varepsilon) \ln(1 - e^{-\varepsilon/kT}) d\varepsilon = \frac{V kT}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \varepsilon^2 \ln(1 - e^{-\varepsilon/kT}) d\varepsilon$$

En intégrant par parties on trouve $F = \Psi = -\frac{E}{3}$, et on en déduit :

$$p = -\frac{\Psi}{V} = \frac{E}{3V} = \frac{4\sigma}{3c} T^4 \quad \text{et} \quad S = \frac{E - F}{T} = \frac{4E}{3T} = \frac{C_V}{3} = \frac{16\sigma}{3c} V T^3$$

La distribution de Planck permet également de calculer la densité de photons :

$$N = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} = 2,404 \frac{V k^3 T^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3}$$

Ce qui donne :

$$E = 2,7012 NkT \quad pV = 0,9004 NkT \quad C_V = 10,8048 Nk \quad S = 3,6016 Nk$$

Une mise en garde au sujet de ces dernières relations. Elles sont données dans le seul but de comparer le gaz de photons à un gaz de particules non relativistes.

Le nombre N de photons étant fonction de la température (loi en T³), il ne faut surtout pas déduire de E = 2,7012NkT que E suit une loi linéaire en T. D'ailleurs, C_V n'est pas égal à 2,7012Nk.

IV. Statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée.

On reprend le raisonnement de la statistique classique de Maxwell-Boltzmann du paragraphe, mais avec des particules indiscernables.

a) Quel est le nombre de façons de disposer n_1 particules indiscernables sur un niveau d'énergie ε_1 dégénéré g_1 fois ?

Par rapport au résultat obtenu lorsque les particules sont discernables $g_1^{n_1}$, toutes les permutations de particules sur le niveau d'énergie ε_1 sont des configurations identiques, puis quelles particules sont maintenant indiscernables.

La réponse est donc $\frac{g_1^{n_1}}{n_1!}$

Nous verrons dans l'exemple suivant, que ce raisonnement n'est pas tout à fait exact, et n'est valable que lorsque $g_1 \gg n_1$.

b) Quel est le nombre de façons de disposer n_2 particules indiscernables sur un niveau d'énergie ε_2 dégénéré g_2 fois ?

C'est : $\frac{g_2^{n_2}}{n_2!}$

c) Quel est le nombre de façons de disposer n_1 particules indiscernables sur le niveau d'énergie ε_1 dégénéré g_1 fois, et n_2 particules sur le niveau d'énergie ε_2 dégénéré g_2 fois ?

C'est : $\frac{g_1^{n_1}}{n_1!} \times \frac{g_2^{n_2}}{n_2!}$

d) Quel est le nombre de façons de disposer N particules indiscernables sur k niveaux d'énergie dégénérés ?

$$\text{WM.B.C.} = \prod_{i=1}^k \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

En effet, il n'est plus question ici de permuter les particules du niveau d'énergie ε_1 avec celles du niveau d'énergie ε_2 puisqu'elles sont indiscernables.