Examen de physique statistique
juin 2012

La constante de Boltzmann :

1. $\boxed{S = k_B \ln \Omega}$

2. $k_B \simeq 1{,}3 \cdot 10^{-23}\ \underbrace{J K^{-1}}_{\text{dimension}}$. Soit R la constante des gaz parfaits :

$\boxed{R = \mathcal{N}_A k_B}$ avec $\mathcal{N}_A$ le nombre d'Avogadro.

3. $\boxed{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}}$. Pour un petit accroissement $\Delta E = \underbrace{k_B T}_{\text{énergie microscopique thermique correspondant à une variable de 1 du "désordre"}}$, on peut écrire $\frac{1}{k_B T} \simeq \frac{\Delta \ln \Omega}{\Delta E_{k_B T}}$ donc $\boxed{\Delta \ln \Omega = 1}$

- Si on change $k_B \to k_B' = \alpha k_B$ alors, comme $\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$ ne change pas

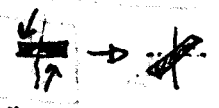
$T \to \boxed{T' = T/\alpha}$ de sorte que $k_B' T' = k_B T$.

l'échelle de température est divisée par α.

4. L'entropie mesurant le désordre, ou plus précisément le nombre d'états accessibles, il n'y a pas de raisons fondamentales pour lui donner une dimension physique. Si $k_B = 1$ sans dimension, on aurait $\frac{1}{T} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$ ($\ln\Omega \rightsquigarrow$ sans dimension, $E \rightsquigarrow$ en Joule) si bien que les températures seraient directement exprimées en unité d'énergie, le Joule.

Méthode de Kappler pour la mesure de k_B :

1. Les chocs des molécules du gaz sur les parois du miroir, lorsqu'ils ne se compensent pas, font tourner le miroir dans un sens puis dans l'autre, de façon aléatoire. C'est qualitativement analogue au mouvement brownien.



chocs qui font tourner le miroir.

2. on a deux variables conjuguées (p_φ, φ) donc une cellule élémentaire de dimension h (volume) dans l'espace des phases.

$$\boxed{Z = \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi \int_{-\pi}^{+\pi} d\varphi \, \frac{1}{h} \, e^{-\beta \mathcal{H}(\varphi, p_\varphi)}} \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

3. On utilise le formulaire et l'approximation $\int_{-\pi}^{\pi} d\varphi \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} d\varphi$ car $|\varphi| \ll 1$

d'où $$Z = \frac{1}{h}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi \, e^{-\beta \frac{p_\varphi^2}{2I}}\right)\left(\int_{-\infty}^{+\infty} d\varphi \, e^{-\beta \frac{C}{2}\varphi^2}\right) = \frac{1}{h}\sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}}\sqrt{\frac{2\pi}{\beta C}}$$

$$Z = \frac{k_B T}{\hbar\sqrt{C/I}} \quad \text{avec } \hbar = h/2\pi \quad \text{donc} \quad \boxed{\begin{array}{l} a = 1 \\ T_0 = \dfrac{\hbar\sqrt{C/I}}{k_B} \end{array}}$$

oscillateur harmonique à 1 dimension de pulsation $\omega = \sqrt{\frac{C}{I}}$

4. énergie moyenne :

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\beta^{-1}) = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

5. Théorème d'équipartition :

$\mathcal{H}$ est quadratique en φ et on a une description classique

$$\left\langle \frac{C}{2}\varphi^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \quad \text{soit} \quad \boxed{\langle \varphi^2 \rangle = \frac{k_B T}{C}}$$

6. $C = 10^{-8}\, g\, cm^2 s^{-2} \underset{\Delta}{=} 10^{-8} 10^{-3} 10^{-4}\, kg\, m^2 s^{-2}$ soit $k_B = \frac{C\langle \varphi^2 \rangle}{T}$

on trouve $k_B \simeq \frac{4\, 10^{-6} \cdot 10^{-15}}{3\, 10^2} \simeq \underline{1{,}33\, 10^{-21}\, J K^{-1}}$ <u>bon ordre de grandeur.</u>

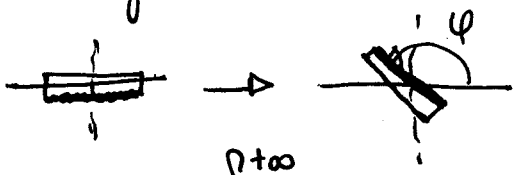
7. la densité de probabilité dans l'espace des phases est

$$w(\varphi, p_\varphi) = \frac{1}{hZ} e^{-\beta \mathcal{H}(\varphi, p_\varphi)}$$

on intègre sur p_φ pour avoir la densité de probabilité sur φ :

$$\boxed{P(\varphi) = \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi \, w(\varphi, p_\varphi) = \sqrt{\frac{C}{2\pi k_B T}} \, e^{-C\varphi^2/2k_BT}}$$ gaussienne de largeur $\sqrt{\frac{k_BT}{C}}$

. probabilité que le miroir se retourne : la face du miroir change de côté si $\varphi > \pi/2$ ou $\varphi < -\pi/2$



soit

$$P_{retournement} \simeq \int_{-\infty}^{-\pi/2} d\varphi \, p(\varphi) + \int_{\pi/2}^{+\infty} d\varphi \, p(\varphi) \underset{\text{par symétrie}}{=} 2 \int_{\pi/2}^{+\infty} d\varphi \, p(\varphi)$$

cela est inférieur à $\quad 2\, p(\pi/2)(\pi - \pi/2) = \pi \sqrt{\frac{C}{2\pi k_BT}} \, e^{-C\left(\frac{\pi}{2}\right)^2/2k_BT}$

qu'on peut réécrire $\quad \pi \sqrt{\frac{1}{2\pi \langle\varphi^2\rangle}} \, e^{-\left(\frac{\pi}{2}\right)^2/2\langle\varphi^2\rangle}$ car $\langle\varphi^2\rangle = \frac{k_BT}{C}$

à l'intérieur de l'exponentielle : $\left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \times \frac{1}{2\langle\varphi^2\rangle} \approx \frac{2}{2} \frac{1}{4.10^{-6}} \approx \underline{2\,10^5 \gg 1}$

donc la probabilité sera <u>extrêmement petite</u>, l'hypothèse $|\varphi| \ll 1$ est tout à fait raisonable.

Élargissement Doppler d'une raie d'absorption et mesure de k_B

1. $$\boxed{\mathcal{H}(\vec{q}_1,\dots,\vec{q}_N,\vec{p}_1,\dots,\vec{p}_N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}}$$

2. $$w(\vec{q}_1,\dots,\vec{p}_N) = \underbrace{\frac{1}{N!}}_{\text{indiscernabilité}} \underbrace{\frac{1}{h^{3N}}}_{\text{volume de la cellule élémentaire de l'espace des phases contenant 1 état}} \underbrace{\frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{Z}}_{\text{distribution canonique}}$$

avec $\boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}}$

fonction de partition : $$\boxed{Z = \frac{1}{N!}\int\cdots\int \frac{d\vec{q}_1\cdots d\vec{p}_N}{h^{3N}}\, e^{-\beta\mathcal{H}(\vec{q}_1,\dots,\vec{p}_N)}}$$

3. L'hamiltonien est une somme d'Hamiltoniens individuels

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} h_i \quad \text{et} \quad e^{-\beta\mathcal{H}} = \prod_{i=1}^{N} e^{-\beta h_i}$$

d'où $$Z = \frac{1}{N!}\left(\int \frac{d\vec{q}_1 d\vec{p}_1}{h^3} e^{-\beta h_1}\right)\cdots\left(\int \frac{d\vec{q}_N d\vec{p}_N}{h^3} e^{-\beta h_N}\right)$$

et toutes les fonctions h_i sont les mêmes : $h_i = \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}$

d'où $$\boxed{Z = \frac{\mathcal{Z}^N}{N!}} \quad \text{avec} \quad \mathcal{Z} = \int \frac{d\vec{q}\,d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}}$$

$$= \frac{V}{h^3}\left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}\right)^3 = \frac{V}{\lambda_T^3}$$

avec $\boxed{\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}}$ longueur d'onde thermique de de Broglie.

4. densité de probabilité $p(\vec{p})$: on choisit $\vec{p}_1 \equiv \vec{p}$ et on intègre sur toutes les autres variables

$$p(\vec{p}) = \int\cdots\int d\vec{q}_1\cdots d\vec{q}_N\, d\vec{p}_2\cdots d\vec{p}_N\, w(\vec{q}_1,\dots,\vec{q}_N,\vec{p},\vec{p}_2,\dots,\vec{p}_N)$$

comme w se factorise en $\frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\frac{\prod_{i=1}^{N} e^{-\beta h_i}}{Z} = \frac{1}{\cancel{N!}}\frac{1}{h^{3N}}\frac{\prod_{i=1}^{N} e^{-\beta h_i}}{z}$

il reste $$p(\vec{p}) = \underbrace{\frac{e^{-\beta\frac{\vec{p}^2}{2m}}}{\frac{V}{h^3}\left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}\right)^3 = z}}\ \underbrace{\int\frac{d\vec{q}_1}{h^3}}_{V/h^3}\ \underbrace{\int d\vec{q}_2 \cdots d\vec{p}_N \prod_{i=2}^{N}\frac{e^{-\beta h_i}}{z}}_{=1\ =\ \frac{z^{N-1}}{z^{N-1}}}$$

d'où $$\boxed{p(\vec{p}) = \left(\sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}}\right)^3 e^{-\beta\frac{\vec{p}^2}{2m}}}$$

5. changement de variables : $p(\vec{p})d\vec{p} = p(\vec{v})d\vec{v}$ et $d\vec{p} = m^3 d\vec{v}$

d'où $$\boxed{p(\vec{v}) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta\frac{m\vec{v}^2}{2}}}$$

<u>normalisation</u> : $$\int_{\mathbb{R}^3} d\vec{v}\, p(\vec{v}) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2}\left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta m/2}}\right)^3 = 1$$

6. on voit que $p(\vec{v}) = p(v_x)p(v_y)p(v_z)$ avec $\boxed{p(v_i) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}\, e^{-\frac{m v_i^2}{2k_BT}}}$

7. $\Delta v_x = \sqrt{\langle v_x^2\rangle - \langle v_x\rangle^2}$

pour la gaussienne (4), on voit que $\langle v_x\rangle = 0$ et $\Delta v_x^2 = \frac{k_BT}{m} \equiv \sigma^2$

On peut retrouver cela à l'aide du théorème d'équipartition qui donne $\langle \frac{1}{2}mv_x^2\rangle = \frac{k_BT}{2}$. Ainsi : $\boxed{\Delta v_x = \sqrt{\frac{k_BT}{m}}}$

8. changement de variables : $(v_x, v_y, v_z) \to (v, \theta, \varphi) \to$ $p(v)\, dv\, d\theta\, d\varphi = p(v_x)p(v_y)p(v_z)d\vec{v}$

$v^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, dv$

on intègre sur θ, φ : $\int d\theta\, d\varphi \sin\theta = 4\pi$ d'où

$$\boxed{p(v) = 4\pi v^2\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta\frac{mv^2}{2}}}$$

9. Si on rajoute $U(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$ à l'Hamiltonien, on peut écrire

$$Z = Z_{trans}\, Q_N \qquad Z_{trans} \to \frac{z^N}{N!} \qquad Q_N \to \int \frac{d\vec{q}_1 \cdots d\vec{q}_N}{V^N}\, e^{-\beta U(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)}$$

alors, dans le calcul de $p(\vec{p})$, on aura Q_N au numérateur et au dénominateur qui se simplifient.

<u>La distribution des vitesses à l'équilibre ne dépend pas des interactions.</u>

<u>10.</u> on a ici : $\nu_0 = \tilde{\nu}\left(1 - \frac{v_x c}{c}\right)$ soit $\tilde{\nu} \simeq \nu_0 \left(1 + \frac{v_x}{c}\right)$ car $\frac{|v_x|}{c} \ll 1$

vitesse relative

fréquence absorbée

changement de variables : $p(\tilde{\nu})\, d\tilde{\nu} = p(v_x)\, dv_x$ et $\frac{dv_x}{d\tilde{\nu}} = \frac{c}{\nu_0}$

soit $$\boxed{p(\tilde{\nu}) = \frac{c}{\nu_0}\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}\, e^{-\frac{m}{2k_B T} c^2 \left(\frac{\tilde{\nu} - \nu_0}{\nu_0}\right)^2}}$$ car $v_x \simeq c\, \frac{\tilde{\nu} - \nu_0}{\tilde{\nu}}$

$\simeq c\, \frac{\tilde{\nu} - \nu_0}{\nu_0}$ car $\tilde{\nu} - \nu_0 \ll \nu_0$

$\downarrow$

gaussienne centrée sur $\nu_0 = \langle \tilde{\nu} \rangle$

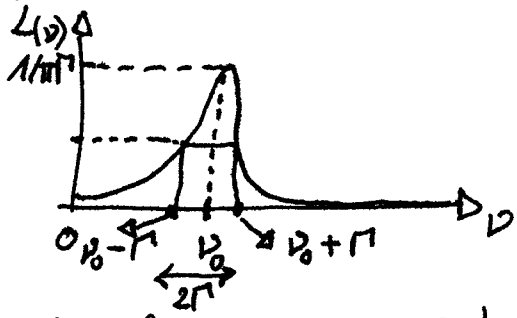
d'écart-type $\Delta\tilde{\nu}^2 = \left(\frac{\nu_0}{c}\right)^2 \frac{k_B T}{m}$ d'après le formulaire

d'où <u>la largeur Doppler</u> $\boxed{\sigma_D = \nu_0 \sqrt{\frac{k_B T}{m c^2}}}$

<u>11.</u> la largeur Doppler est due au fait que la fréquence absorbée par les molécules allant <u>vers le laser</u> est typiquement $\tilde{\nu}_L \simeq \nu_0 \left(1 + \frac{\bar{v}}{c}\right)$ avec $\bar{v} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$ la vitesse typique des particules tandis que pour celles qui <u>s'éloignent du laser</u>, la fréquence devient $\tilde{\nu}_R = \nu_0 \left(1 - \frac{\bar{v}}{c}\right)$. Au total, la largeur est de l'ordre de

$\Delta\tilde{\nu} \approx \tilde{\nu}_L - \tilde{\nu}_R = 2\frac{\nu_0}{c}\bar{v}$ en accord avec le résultat.

12. $L(\nu)$ est une lorentzienne, elle est centrée sur ν_0 et symétrique par rapport à ν_0, son maximum.

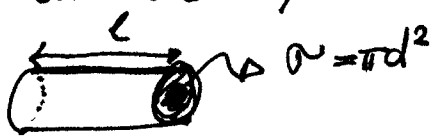


pour $\nu-\nu_0 = \pm\Gamma$ on voit que

$$L(\nu_0 \pm \Gamma) = \frac{1}{\pi\Gamma}\frac{1}{2} = \frac{L(\nu_0)}{2}$$

donc la largeur à <u>mi-hauteur est 2Γ</u>.

13. <u>Cf cours</u>: lorsqu'une particule parcourt environ ℓ, elle subit en moyenne 1 collision.



Il y a donc 1 particule en moyenne dans le cylindre de volume $\ell\sigma$ soit $\underbrace{n}_{\text{densité dans le gaz}}\ell\sigma \simeq 1$

soit $\boxed{\ell \simeq \frac{1}{n\sigma}}$

14. On a $\ell = \bar{v}\tau$ soit $\tau \approx \frac{\ell}{\bar{v}} = \frac{1}{n\bar{v}\sigma}$ et $P = nk_BT$, $\bar{v} = \sqrt{\frac{k_BT}{m}}$

donne $\boxed{\tau \sim \frac{T^{1/2}}{P}}$

15. pour une vitesse v_x donnée, la fréquence vue par la molécule est $\nu = \tilde{\nu}(1 - v_x/c)$ et la probabilité de l'absorbée est proportionnelle à $L(\nu) = L(\tilde{\nu}(1-v_x/c))$.

Pour $\tilde{\nu}$ donnée, il faut sommer les probabilités d'absorption de tous les atomes ayant des v_x différentes :

$$\alpha(\tilde{\nu}) = \alpha_0 \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty}}_{\text{Somme sur les molécules}} dv_x \underbrace{p(v_x)}_{\text{proba d'avoir } v_x} \underbrace{L(\tilde{\nu}(1-v_x/c))}_{\text{proba d'absorber } \tilde{\nu}}$$

16. on a donc

$$\alpha(\tilde\nu) = \alpha_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_T^2}} e^{-v_x^2/2\sigma_T^2} \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \left(\tilde\nu\left(1-\frac{v_x}{c}\right)-\nu_0\right)^2} \quad \text{avec} \quad \boxed{\sigma_T = \sqrt{\frac{k_BT}{m}} = \bar v}$$

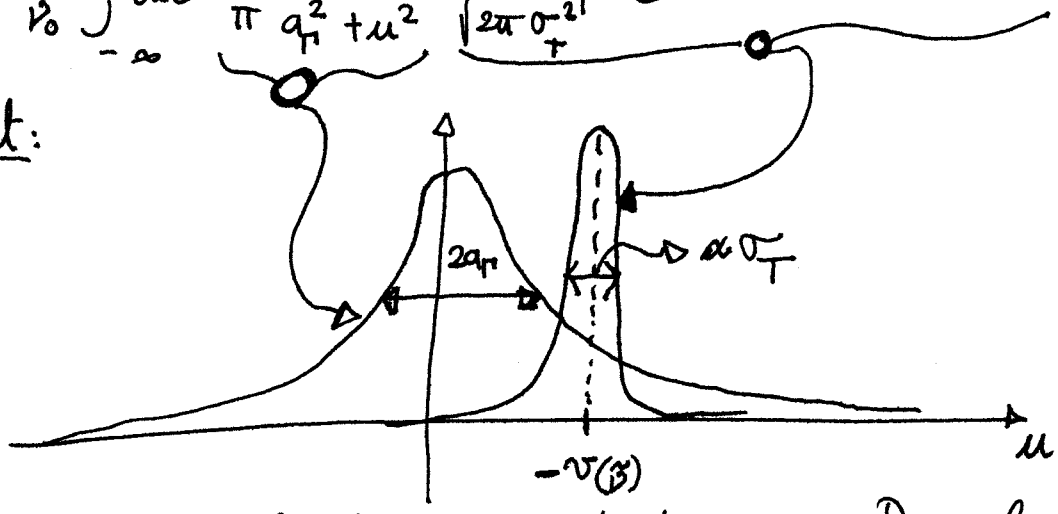
on voit que $\left(\tilde\nu\left(1-\frac{v_x}{c}\right)-\nu_0\right)^2 = \left(\frac{\nu_0}{c}\right)^2\left((\tilde\nu-\nu_0)\frac{c}{\nu_0} - \underbrace{\frac{\tilde\nu}{\nu_0}}_{\simeq 1} c\frac{v_x}{c}\right)^2$

$$= \left(\frac{\nu_0}{c}\right)^2\left(v_x - \underbrace{c\frac{\tilde\nu-\nu_0}{\nu_0}}_{v(\tilde\nu)}\right)^2$$

posons $\boxed{u = v_x - c\frac{\tilde\nu-\nu_0}{\nu_0}}$ et $\boxed{a_\Gamma = c\frac{\Gamma}{\nu_0}}$, alors

$$\alpha(\tilde\nu) = \alpha_0 \frac{c}{\nu_0}\int_{-\infty}^{+\infty} du \underbrace{\frac{1}{\pi}\frac{a_\Gamma}{a_\Gamma^2+u^2}} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_T^2}} e^{-(u+v(\tilde\nu))^2/2\sigma_T^2}}$$

graphiquement:



17. d'après le formulaire, la lorentzienne tend vers un Dirac lorsque sa largeur tend vers zéro. Physiquement, il faut que

$$a_\Gamma \ll \sigma_T \quad \text{soit} \quad \frac{c}{\nu_0}\Gamma \ll \sqrt{\frac{k_BT}{m}} \quad \text{or } \Gamma \simeq \tau^{-1} = \frac{P}{\sqrt{k_BT}}\left(\frac{\sqrt{m}}{\sigma}\right)^{-1}$$

[N.B.: dans ce cas, $\alpha(\tilde\nu) \simeq \alpha_0 \frac{c}{\nu_0}\int_{-\infty}^{+\infty} du\, \delta(u)\, P(u+v(\tilde\nu)) = \alpha_0 \frac{c}{\nu_0} P(v(\tilde\nu)) \to$ au résultat qu'en 10.]

il faut donc, à T fixée : $\boxed{P \ll P_c = \frac{\nu_0}{c}\frac{k_BT}{\sigma}}$

ordre de grandeur: $\sigma \approx 10^{-20}\,m^2$, $T \simeq 300\,K$, $\nu_0 \simeq 3.10^4\,GHz$, $c \simeq 3.10^8\,ms^{-1}$

soit $P_c \simeq \frac{3.10^{13}}{3.10^8}\frac{1{,}3.10^{-23}\,300}{10^{-20}} \simeq \underline{4.10^4\,Pa} \gg P_{\text{expérience}}$ → OK

18. comme $\Gamma \propto P$ on a $\Delta\tilde\nu \simeq \sigma_D + K'P$. Pour obtenir k_B, on utilise $\boxed{k_B = \frac{mc^2}{T}\left(\frac{\sigma_D}{\nu_0}\right)^2}$ et on tire σ_D en extrapolant à la limite $P \to 0$ les résultats
↳ ordonnée à l'origine de la figure 2.