B. CESSAC
Université de Nice

Cours de Thermodynamique

DEUG S.M. 2ème année
Université de Nice.

Références. Comprendre la thermodynamique - G. GONCZI,
Thermodynamique physique et chimique - Pr J.P PROVOST
Fernand Nathan
Thermodynamique : cours et problèmes - M.M. ABBOTT
H. C. VAN NESS
Série Schaum
Thermodynamique (Exercices) - H. LUMBROSO
(MacGRAW-Hill)

Chapitre III

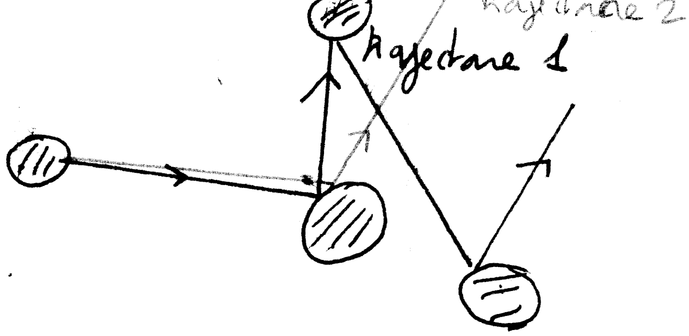
Physique statistique

I] Fondements théoriques

I.1) Éléments de théorie des probabilités

Le cadre mathématique de la physique statistique repose sur la théorie des probabilités. La raison en est la suivante. Dans tous les cas on a traiter de l'évolution d'un système composé d'un très grand nombre de particules, dont la dynamique collective est en général sensible aux conditions initiales et aux perturbations, donc imprédictible au niveau microscopique. Cette propriété existe même si la dynamique microscopique est décrite par des équations déterministes (par exemple équations de Hamilton) qui peuvent (sont souvent) être réversibles. Connaissant le (micro) état initial (par exemple vitesse et position de toutes les particules) on est en principe en mesure de déterminer l'évolution ultérieure du système pour des temps aussi longs qu'on veut.
Néanmoins il est impossible de connaître cet état initial avec une précision infinie. Or, dans de nombreux exemples cette erreur même infinitésimale va être amplifiée par la dynamique, au point de donner au bout d'un temps fini, qui peut être relativement court, une évolution totalement différente de celle escomptée

Par exemple, dans un système de sphères dures en collisions une petite variation dans la direction d'incidence d'une particule peut changer radicalement l'évolution ultérieure.



Cette imprédictibilité est a priori d'autant plus grande que le nombre de degrés de liberté (particules) est grand

Néanmoins, si l'on considère maintenant non plus la dynamique à l'échelle (spatio-temporelle) des particules, mais à des échelles de temps et d'espace <u>plus grande</u>, faisant par exemple intervenir un <u>grand nombre</u> de chocs et de particules on observe une régularité statistique qui a l'origine même de la notion de macro état et de la thermodynamique (cf chapitre 0). C'est cette régularité statistique que l'on va maintenant chercher à décrire. On utilisera simultanément les terminologies propres à la physique statistique et à la théorie des probabilités.

<u>"Espace" des micro-états (ou univers)</u>

C'est l'ensemble de tous les micro états accessibles au système (Notons qu'il n'est pas nécessaire de supposer qu'il a une structure d'espace, mais c'est la terminologie consacrée).
On le note Ω. Cet ensemble peut être fini, infini dénombrable, ou non dénombrable

<u>Exemples d'espace Ω fini</u>

La mécanique quantique associe à des grandeurs physiques des valeurs discrètes (quantifications). Ainsi les moments cinétiques orbitaux ou intrinsèques (spins) des électrons sont quantifiés. Dans les exemples simples de systèmes interagissant avec un champ magnétique, l'énergie magnétique est proportionnelle à la projection du spin sur la direction du champ magnétique. Cette projection est quantifiée. Dans le modèle d'Ising le "spin" de chaque particule (sa projection) prend 2 valeurs $S_i = \pm 1$. Si on a N particules, l'espace des micro états est $\mathcal{S} = \{-1, 1\}^N$.

<u>Espace dénombrable</u> C'est le cas si les micro états sont en bijection avec $\mathbb{N}$. Par exemple, c'est le cas d'un système dont le nombre de particules peut être arbitrairement grand, l'état de chaque particule étant caractérisé par une variable discrète.

<u>Espace non dénombrable</u> C'est par exemple le cas si chaque particule est caractérisée par des variables continues (position et vitesse).

<u>Événements</u>

On décompose $\mathcal{S}$ en sous ensembles (en quantité finie ou dénombrable) appelés "événements". Par exemple $\{S_i = 1\}$ ou la position de la particule i est entre $[\vec{x}, \vec{x}+\delta\vec{x}]$ où $\delta\vec{x}$ est une échelle d'espace minimale (résolution de l'appareil de mesure par exemple).

Étant donné un ensemble d'événements A_i on va considérer leur union ($A \cup B \Leftrightarrow A$ <u>ou</u> B), leur intersection ($A \cap B \Leftrightarrow A$ <u>et</u> B) leur complément ($\bar{A} \Leftrightarrow$ <u>non</u> A).

<u>Probabilité</u>

Une probabilité est une fonction qui associe à un événement, ou une union (dénombrable) d'événements, ou une intersection d'événements un nombre entre $[0,1]$, et qui satisfait de plus :

$$P[\emptyset]=0 \ ; \quad P[\Omega]=1 \ ;$$

$$P[\bigcup_i A_i] = \sum_i P(A_i) \quad \text{si } A_i \cap A_j = \emptyset \ \ i \neq j \ ;$$

$$P(\bar{A}) = 1 - P(A) \ ;$$

Si $A \subset B$, $\quad P(A) \leq P(B)$;

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)$$

(certaines de ces propriétés se déduisent des autres)

<u>Variable aléatoire</u>

On ne sait pas "mesurer" les micro états. On sait seulement mesurer des <u>fonctions</u> de ces micro états. Par exemple l'énergie interne U est une fonction de toutes les vitesses et positions des particules.

On appelle <u>variable aléatoire</u> une fonction de $\Omega \to \mathbb{R}$ ou $\mathbb{N}$ (mathématiquement on demande de plus qu'elle soit "mesurable"(*))

L'énergie, la pression, l'aimantation, sont des variables aléatoires.

On appelle <u>loi</u> d'une variable aléatoire X sa loi de probabilité : $\quad P_X(A) = P(\{\omega \ ; \ X(\omega) \in A\})$

On appelle <u>fonction de répartition</u> la fonction

$$F_X(x) = P_X(X \leq x)$$

Si X est continue et F_X differentiable on appelle densité de X

$$\rho_X(x) = \frac{dF_X}{dx}$$

$\rho_X(x)dx$ est la probabilité que $X \in [x, x+dx[$.

(*) f est mesurable si $f^{-1}(\mathcal{B}) \subset \mathcal{F}$, où $\mathcal{B}$ est la tribu des boréliens et $\mathcal{F}$ la tribu sur Ω.

Moments de X

La moyenne de X est

$$\langle X\rangle = \sum_i P(X=x_i)\, x_i \qquad \text{si } X \text{ est discrète}$$

$$\text{et } \langle X\rangle = \int \cancel{x}\, \rho_X(x)\, dx \qquad \text{si } X \text{ est continue.}$$

Plus généralement on appelle moment d'ordre n :

$$\langle X^n\rangle = \sum_i x_i^n\, P(X=x_i) \qquad (X \text{ discrète})$$

$$\langle X^n\rangle = \int x^n\, \rho_X(x)\, dx \qquad (X \text{ continue})$$

La variance de X est $\langle X^2\rangle - \langle X\rangle^2$ ~~l'écart~~ l'écart type est $\sqrt{\langle X^2\rangle - \langle X\rangle^2}$ (écart moyen par rapport à la moyenne)

Fonction génératrice des moments

Soit $G_X(t) = \langle e^{tX}\rangle$. On a :

$$G_X(t) = \sum_i e^{t x_i}\, P(X=x_i) \qquad (\text{cas discret})$$

$$G_X(t) = \int e^{tx}\, \rho_X(x)\, dx \qquad (\text{cas continu}).$$

En faisant un développement de Taylor de $G_X(t)$ on a :

$$G_X(t) = \sum_{n=0}^{+\infty} G_X^{(n)}(0)\, \frac{t^n}{n!},$$

et en faisant un développement de Taylor de e^{tX},

$$\langle e^{tX} \rangle = \langle \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{t^n}{n!} X^n \rangle = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{t^n}{n!} \langle X^n \rangle$$

Donc, par identification :

$$G_X^{(n)}(0) = \langle X^n \rangle$$

Moyenne temporelle - moyenne d'ensemble

Soit X_i une variable aléatoire mesurant par exemple l'énergie de la particule i au temps t. On appelle moyenne d'ensemble la quantité :

$$\boxed{[X]_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} X_i(t)}$$

$[X]_N$ est une quantité aléatoire. Cependant, dans de nombreux cas $[X]_N$ converge vers une valeur déterminée lorsque $N \to +\infty$.

Loi des grands nombres :

On dit que la famille de variables aléatoires $\{X_i\}$ obéit à une loi des grands nombres si

$$\frac{1}{N} \sum X_i \to \lim_{N \to +\infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \langle X_i \rangle$$

I.2) Entropie statistique

. Soit P une loi de probabilité sur un espace d'états discret où $P_i = \mathrm{Prob}[\{A_i\}]$. On appelle entropie statistique de P la quantité :

$$\boxed{S[P] = -k \sum_i P_i \log P_i}$$

où k est une constante qui dépend du domaine concerné (en effet l'entropie statistique est définie dans un domaine beaucoup plus large que la physique statistique). En physique statistique k est la constante de Boltzmann : $k = 1.38 \times 10^{-23}\ J.K^{-1}$.

Pour une loi de probabilité sur un espace continu on peut définir l'entropie statistique par :

$$S[\rho] = -k \int \ln(\rho(x))\, \rho(x)\, dx$$

Propriétés :

→ Si $\mathcal{B}$ est fini soit $|\mathcal{B}|$ son nombre d'élément. La probabilité uniforme sur $\mathcal{B}$ est telle que $P_i = \frac{1}{|\mathcal{B}|}$

On a donc

$$\boxed{S[P] = k \log|\mathcal{B}|}$$

→ L'entropie statistique atteint son maximum pour la loi uniforme

* $\frac{\partial S}{\partial P_j} = -k[\log P_j + 1] = 0 \Rightarrow P_j = \text{cste} \Rightarrow P_j = 1/N$

$\frac{\partial^2 S}{\partial P_i^2} = -\frac{k}{P_i} \leq 0 \Rightarrow$ maximum *

II] Ensembles

II.1] Maximisation sous contraintes

Soit $f(x_1 \dots x_N)$ une fonction régulière. Soit $g(x_1 \dots x_N)$, une autre fonction, associé à une contrainte (C) du type $g(x_1 \dots x_N) = 0$. On veut maximiser f sous la contrainte (C).

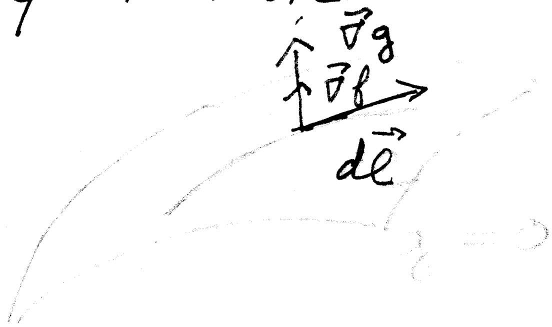
En différenciant g on a :

$$\frac{\partial g}{\partial x_1} dx_1 + \dots + \frac{\partial g}{\partial x_N} dx_N = 0$$

$$\Leftrightarrow \quad \vec{\nabla} g \cdot \vec{dl} = 0 \qquad \text{avec } \vec{dl} = (dx_1 \dots dx_N)$$

Par ailleurs maximiser f ~~signifie~~ signifie qu'on cherche

$$df = \vec{\nabla} f \cdot \vec{dl} = 0$$



On veut donc simultanément que $\vec{\nabla} g$ et $\vec{\nabla} f$ soient $\perp$ à $\vec{dl}$.

Donc $\vec{\nabla} g \,/\!/\, \vec{\nabla} f \Rightarrow$

$\exists \lambda$ t.q $\lambda \vec{\nabla} g + \vec{\nabla} f = 0 = \vec{\nabla}(\lambda g + f)$

On va donc maximiser $\lambda g + f$.

Si on a n contraintes $g_i = 0$ on maximise $\boxed{\sum \lambda_i g_i + f}$

Les λ_i sont appelés multiplicateurs de Lagrange

II.2) Ensembles.

Un "ensemble" est une distribution de probabilité obtenue en maximisant l'entropie sous contraintes, imposées par fixant la valeur moyenne de grandeurs physiques.

II.2.1) Ensemble microcanonique

En l'absence de contrainte la loi de probabilité qui maximise l'entropie est la loi uniforme. Si l'espace est fini c'est $\frac{1}{|\mathcal{B}|}$.

Typiquement, l'énergie E est fixée (ex dynamique hamiltonienne) alors la proba est uniforme sur une hypersurface correspondant à U = cste.

Si l'espace d'état est fini $P_i = \frac{1}{|\mathcal{B}(E)|}$ dépend de E.

II.2.2) Ensemble canonique

Ici on fixe la valeur moyenne de l'énergie interne

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i P_i$$

On maximise $S[P]$ sous contraintes : $\sum P_i = 1$; $\sum P_i E_i = \langle U \rangle$

$\Rightarrow$ On maximise $-k \sum_i P_i \log P_i - \lambda_1 \sum P_i E_i - \lambda_2 \sum P_i = f(P)$

$$\Rightarrow \frac{\partial f}{\partial P_j} = 0 = -k\left[\log P_j + 1\right] - \lambda_1 E_j - \lambda_2$$

$$\Rightarrow -k \log P_j = +\lambda_1 E_j + \lambda_2 + k$$

$$P_j = \underbrace{e^{\frac{-\lambda_2}{k} - 1}}_{1/Z} e^{-\frac{\lambda_1}{k} E_j}$$

λ_2 est un paramètre "libre". On doit avoir $\sum P_j = 1 \Rightarrow$

$$Z = \sum_j e^{-\frac{\lambda_1}{k} E_j} \quad ; \quad P_j = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\lambda_1}{k} E_j}$$

On devrait $\langle E \rangle = \sum_i P_i E_i$.

Cette quantité doit s'identifier à l'énergie interne thermodynamique

$$\langle E \rangle = U$$

Par ailleurs $$S[P] = -k \sum_i P_i \log P_i$$

$$= -k \sum_i \frac{e^{-\frac{\lambda_1 E_i}{k}}}{Z} \left[-\log Z - \frac{\lambda_1}{k} E_i \right]$$

$$S[P] = k \log Z + \lambda_1 U$$

On fait varier les niveaux d'énergie E_i en fixant $\lambda_1 \Rightarrow$

$$dS = \lambda_1 \, dU \Rightarrow \frac{dS}{dU} = \cancel{\lambda_1}$$

or $$\frac{dS}{dU} = 1/T$$

Par identification $\lambda_1 = 1/T$, $S[P] = S(E)$ entropie thermo.

Enfin :

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} = \underbrace{\sum_E}_{\text{toutes les valeurs possibles de } E_i} \sum_{i / E_i = E} e^{-E/kT}$$

$$= \sum_E \Omega(E) e^{-E/kT}$$

$$= \sum_E e^{\frac{S(E)}{k} - E/kT} = \sum_E e^{-\frac{1}{kT}[E - TS(E)]} = \sum_E e^{-\frac{F}{kT}}$$

Cette somme est dominée par $\inf_E \{E - TS(E)\} = \inf F(E)$

$$\Rightarrow \frac{\partial F}{\partial E} = 0 \Rightarrow 1 - T\frac{dS}{dE} = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{dS}{dE} = 1/T}$$

et $F(E) = -kT \log Z$.

Par résumé :

i) $$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{kT}}$$ (Distribution canonique de Gibbs)

ii) $$S[P] \equiv S(U)$$ entropie thermodynamique avec $U \equiv \langle E \rangle$

iii) La proba est donnée par les micro états dont l'énergie ~~qui~~ réalisent le minimum de $F(E)$

iv) F est la transformée de Legendre de S/E.

Par ailleurs :

$$\boxed{F = -kT \log Z}$$ Potentiel thermodynamique

On a : $$\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \sum E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{\langle E \rangle}{\cancel{Z}T}$$

$$\boxed{\left(\beta = \frac{1}{kT}\right)}$$

Donc $$\boxed{\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}}$$

et $$\frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta}\left[-\frac{1}{Z} \sum E_i e^{-\beta E_i}\right]$$

$$= -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} \sum E_i e^{-\beta E_i} + \frac{1}{Z} \sum E_i^2 e^{-\beta E_i}$$

$$= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \sigma_E^2$$

$$\boxed{\frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2} = \sigma_E^2}$$ fluctuations de l'énergie.

Par ailleurs, à volume constant $d\cancel{E} = c_V\, dT$

$$\Rightarrow \quad c_V = \frac{d\langle E\rangle}{dT} = \frac{d}{d\beta}\langle E\rangle \frac{d\beta}{dT} = -\frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2} \times -\frac{1}{kT^2}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{c_V = \frac{\sigma_E^2}{kT^2}}$$

La capacité calorifique est donnée par les fluctuations microscopiques de l'énergie avec un facteur $\frac{1}{k}$ (grand)

<u>Prop</u> : $\log Z$ est la fonction génératrice des cumulants

<u>II.2.3) Ensemble grand canonique</u>

On fixe $\langle E\rangle, \langle N\rangle \Rightarrow$

$$P_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp -\beta E_i + \alpha_i N_i$$

$\mathcal{Z}$ grande fonction de partition

On a $\quad -kT\log \mathcal{Z} = E - TS - \mu N \quad$ (grand potentiel)

On montre que $\quad E - TS - \mu N = -PV$

$$\Rightarrow \quad E - TS + PV = \mu N = G \qquad \text{(Gibbs Duhem)}$$

II. 3) Distribution de Boltzmann-Maxwell

On s'intéresse à la distribution des vitesses dans le cas où les particules n'interagissent pas $\Rightarrow$ l'énergie est purement cinétique $E = \frac{1}{2} m \vec{v}^2$.

On découpe l'espace d'états (espace des vitesses) en cellules de volume $d^3\vec{v} = 4\pi v^2 dv$. La proba d'une cellule

est

$$d^3 S = \frac{1}{Z_v} \exp - \frac{\beta}{2} m v^2 \, d^3\vec{v}$$

Avec $Z_v = \int_{\mathbb{R}^{3N}} e^{-\beta/2 \, m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} \, dv_x dv_y dv_z$

$$= \left(\int_{\mathbb{R}} e^{-\beta/2 \, m v_x^2} \, dv_x \right)^{3N}$$

$$= \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{3/2 N}$$

NB $\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/2} dx \right)^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2+y^2}{2}} dx\, dy$

$$= \int_0^{+\infty} e^{-r^2/2} r \, dr \int_0^{2\pi} d\theta = -2\pi \left[\frac{d}{dr} e^{-r^2/2} \right]_0^{+\infty} = 2\pi$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/2} dx = 1$$

$$\boxed{\frac{Z}{v} = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{3/2}}$$

$$\boxed{d^3 \mathcal{S} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2 N} \prod_{i=1}^{N} \exp - \frac{m}{2kT} \cancel{\Sigma} v_i^2 \; d^{3N}v}$$ Maxwell Boltzman

On a :

$$U = \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \, 3/2 \times \left(\frac{2\pi}{\beta m}\right)^{1/2} \times \frac{2\pi}{m} \times -\beta^{-2} N$$

$$= \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} \times \left(\frac{2\pi}{\beta m}\right)^{1/2} \times \frac{2\pi}{m\beta^2} \times 3/2 \; N$$

$$= \frac{\beta}{\beta^2} \times 3/2 = \frac{3}{2\beta} N$$

$$\Rightarrow \boxed{U = \frac{3}{2} NkT}$$ équipartition de l'énergie

$$\Rightarrow \boxed{\langle v^2 \rangle = \frac{3NkT}{m}}$$

<u>Pression</u> Rappel : $P = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big]_T = \frac{\partial}{\partial V}\left[kT^N \log Z\right]_T$

$Z = Z_v Z_x$; Z_x : facteur de normalisation pour la proba sur les positions. C'est la loi uniforme sur le volume $V \Rightarrow Z_x = V$.

$$\Rightarrow Z = V Z_v$$

$$\Rightarrow P = \frac{\partial}{\partial V}\left[NkT \ln V + NkT \ln Z_v\right]_T = \frac{NkT}{V}$$

$$\boxed{PV = NkT}$$

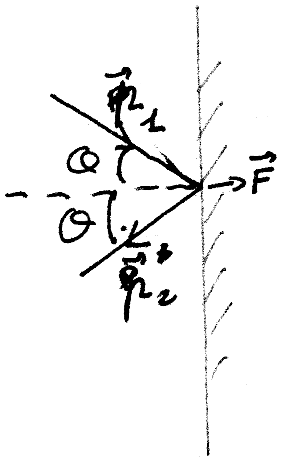
Gaz Parfait

Pression par la théorie cinétique

La pression est due aux chocs des particules sur les parois.

L'équation fondamentale de la dynamique s'écrit

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$$



En intégrant sur la durée d'un choc on obtient

$$\int_{t_1}^{t_2} \vec{F}\, dt = \vec{p}_1 - \vec{p}_2 = \Delta\vec{p}$$

Par ailleurs, la force moyenne subie au cours d'un choc est :

$$\langle\vec{F}\rangle = \frac{1}{t_2 - t_1}\int_{t_1}^{t_2} \vec{F}\, dt = \frac{1}{\Delta t}\int_{t_1}^{t_2} \vec{F}\, dt.$$

Si on suppose que cette force moyenne est indépendante du temps on obtient :

$$\Delta\vec{p} = \langle\vec{F}\rangle\,\Delta t$$

Par ailleurs, la particule subit les lois de la réflexion : l'angle d'incidence est égal à l'angle de réflexion.

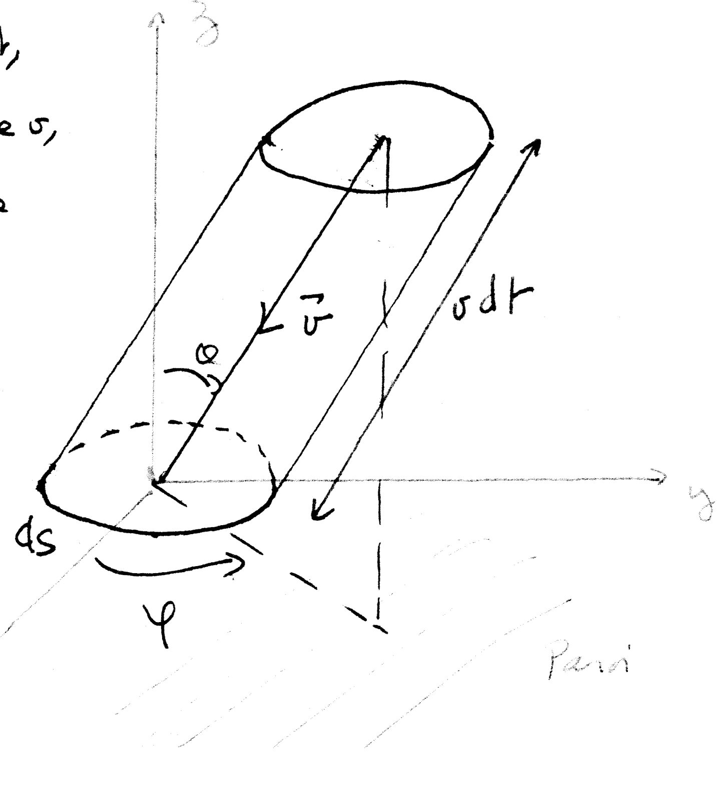
Pour une particule ayant la vitesse $\vec{v}$, on a selon la normale à la paroi :

$$p_{1,n} = m v \cos\theta \; ; \; p_{2,n} = -m v \cos\theta \Rightarrow$$

$$\Delta p_n = 2 m v \cos\theta.$$

On cherche maintenant le nombre de particules ayant une vitesse comprise entre $\vec{v}$ et $\vec{v} + d\vec{v}$. On a le schéma suivant :

Pour toucher la paroi dans l'aire dS entre t et $t+dt$, il faut qu'une particule ayant la vitesse v, soit dans le cylindre ci-contre, de base dS et de côté $v\,dt$.



Le volume de ce cylindre est:

$$dS\, v\, dt \cos\theta$$

La probabilité qu'une particule ait sa vitesse est comprise entre v et $v+dv$ est donnée par:

$$d^3 P_v = \rho(v)\, d^3\vec{v} = \rho(v)\, dv_x\, dv_y\, dv_z .$$

où $\rho(v) \equiv \rho(v^2)$ est la densité de Maxwell-Boltzmann, N le nombre de particules. Il est plus commode d'exprimer l'élément de volume $d^3\vec{v}$ en coordonnées sphériques.

$$d^3\vec{v} = v^2 dv \sin\theta\, d\theta\, d\varphi ,$$

donc :

$$d^3 P_v = \rho(v)\, v^2 \sin\theta\, dv\, d\theta\, d\varphi .$$

Enfin la densité de particules est uniforme dans l'espace des x $\Rightarrow$ la probabilité qu'une particule soit dans l'élément de volume d^3x est $d^3P_x = \frac{d^3x}{V}$.

Finalement, le nombre de particules dont la vitesse est comprise entre $\vec v$ et $\vec v + d\vec v$ et qui touchent la paroi dans l'aire dS entre t et $t+dt$ est:

$$d^6 N'_{v,x} = d^3 P_v \cdot \frac{N}{V}\, dS\, v\, dt \cos\theta$$ = nb de particules dans le cylindre.

$$= \rho(v)\, v^2 \sin\theta\, dv\, d\theta\, d\varphi\, dS\, v\, dt \cos\theta$$

$$= \frac{N}{V}\, \rho(v)\, v^3 \sin\theta \cos\theta \times dv\, d\theta\, d\varphi\, dS\, dt .$$

D'où le nombre de chocs par unité de surface et de temps :

$$\frac{d^6 N_{v,x}}{dS\,dt} = \frac{N}{V}\,\rho(v)\,v^3 \sin\theta\cos\theta \cdot x \cdot dv\,d\theta\,d\varphi .$$

L'impulsion totale (sur dS entre t et t+dt) est la somme des variations d'impulsions engendrées par chaque choc.

$$\Delta \vec{p}_{tot} = 2m\frac{N}{V}\,\rho(v)\,v^4 \sin\theta\cos^2\theta \cdot x \; dv\,d\theta\,d\varphi\,dS\,dt$$

La pression est obtenue en divisant la force normale totale par la surface soit : $\left(\langle \vec{F}_{tot}\rangle = \frac{\Delta \vec{p}_n}{dt}\right) \Rightarrow$

$$d^6 P(v,\theta,\varphi,x) = 2m\frac{N}{V}\, v^2 \rho(v) \sin\theta\cos^2\theta\; v^2\,dv\,d\theta\,d\varphi .$$

$\Rightarrow$ La pression moyenne est :

$$P = 2m\frac{N}{V}\int_v \frac{v^2 \rho(v) 4\pi v^2\,dv}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \sin\theta\cos^2\theta\,d\theta \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$= 2m\frac{N}{V}\,\langle v^2\rangle \frac{1}{4\pi} \times \frac{1}{3} \times 2\pi = \frac{1}{3} m \frac{N}{V}\langle v^2\rangle .$$

où $\int_0^{\pi/2} \sin\theta\cos^2\theta\,d\theta = 1/3$

En posant $n = \frac{N}{V}$, la densité spatiale on arrive à :

$$\boxed{P = \frac{1}{3}\, n\, m\langle v^2\rangle}$$

Energie cinétique des G.P.

Pour le gaz parfait on a donc :

$$\frac{NkT}{V} = \frac{1}{3}\frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_c = \frac{3}{2} kT}$$ (equipartition).