

# LP 16 : Facteur de Boltzmann

Thomas WOJTKOWSKI - Géraud DUPUY

16 Février 2021

**Niveau : L3**

**Pré-requis :**

- Equations de l'hydrostatique (résolution pour le gaz parfait)
- Ensemble micro-canonique
  - Paramagnétisme
  - Oscillateur harmonique

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Introduction au facteur de Boltzmann : Exemple de l'atmosphère isotherme</b>	<b>2</b>
2.1	Modèle . . . . .	2
2.2	Interprétation probabiliste . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Généralisation du facteur de Boltzmann : Ensemble canonique</b>	<b>6</b>
3.1	Cadre d'étude . . . . .	6
3.2	Distribution canonique . . . . .	6
3.3	Energie moyenne, capacité calorifique . . . . .	8
<b>4</b>	<b>Applications</b>	<b>9</b>
4.1	Cristal paramagnétique . . . . .	9
4.2	Capacité calorifique des solides . . . . .	11
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>14</b>

6	Questions - Remarques	14
7	Bibliographie	17

## 1 Introduction

Dans cette leçon, nous allons traiter, grâce à la physique statistique, des systèmes thermodynamiques pouvant échanger de l'énergie avec leur milieu extérieur.

L'ensemble micro-canonique ne permettant que de décrire des systèmes isolés, nous allons donc introduire un nouvel ensemble de la physique statistique appelé *ensemble canonique*. La description des micro-états des systèmes fera alors intervenir le facteur de Boltzmann.

Avant d'aborder l'ensemble canonique, nous allons voir un exemple permettant d'introduire l'expression et la signification du facteur de Boltzmann : celui de l'atmosphère isotherme.

## 2 Introduction au facteur de Boltzmann : Exemple de l'atmosphère isotherme

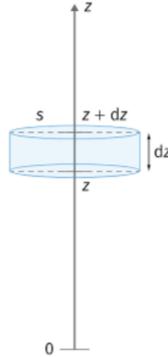
### 2.1 Modèle

Nous allons faire plusieurs hypothèses simplificatrices pour traiter cet exemple :

- On assimile l'air de l'atmosphère à un gaz parfait ( $M = 29$  g/mol)
- On suppose que la température  $T$  est uniforme et constante dans l'atmosphère
- Le champ de pesanteur est supposé uniforme
- On suppose qu'il y a un équilibre thermodynamique local, c'est-à-dire sur une échelle mésoscopique

Le système que l'on va considérer est l'air contenu dans une couche de surface  $S$ , d'épaisseur  $dz$ . On choisit un axe ( $Oz$ ) vertical ascendant.

L'épaisseur de la couche correspond à l'échelle mésoscopique, donc le système est à l'équilibre thermodynamique : on peut donc définir la masse



volumique  $\mu(z)$  et la pression  $P(z)$  du système, que l'on va supposer dépendre uniquement de  $z$ .

Si on note  $dn(z)$  la quantité de matière de gaz présente dans le système, on a, avec la relation des gaz parfaits :

$$P(z)Sdz = dn(z)RT = \frac{\mu(z)Sdz}{M}RT, \text{ donc } \mu(z) = \frac{M}{RT}P(z).$$

Finalement, avec l'équation de l'hydrostatique  $\frac{dP}{dz} = -\mu(z)g$ , on a :

$$\boxed{P(z) = P(0) e^{-\frac{z}{H}}} \quad (1)$$

où  $H = \frac{RT}{Mg}$ . Avec  $T = 300K$ ,  $H \approx 8$  km, ce qui est un ordre de grandeur très cohérent avec la réalité pour cette hauteur caractéristique de variation, malgré le fait que l'hypothèse d'une atmosphère isotherme n'est pas vérifiée en réalité.

La pression diminue donc exponentiellement avec l'altitude. Si on s'intéresse maintenant à une molécule présente dans l'atmosphère, elle est constamment en mouvement et n'est pas immobile : on ne peut donc pas connaître son altitude de manière certaine. Il faut alors adopter une démarche probabiliste pour décrire l'état d'une molécule.

## 2.2 Interprétation probabiliste

On cherche à exprimer la probabilité  $dp(z)$  qu'une molécule a d'être entre  $z$  et  $z + dz$ . On a donc :

$$dp(z) = \frac{dN(z)}{N}$$

où  $dN(z)$  est le nombre de molécule présente entre  $z$  et  $z + dz$ , i.e dans le système défini précédemment, et  $N$  s'obtiendrait en intégrant  $dN(z)$  afin de normaliser  $dp(z)$ . Ainsi :

$$dp(z) \propto dN(z)$$

Or,  $dN(z) = N_A dn(z) = N_A \frac{S}{RT} P(z)dz \propto P(z)dz$ , d'où :

$$dp(z) = A e^{-\frac{z}{H}} dz$$

d'après l'expression de  $P(z)$  ( $A$  est une constante de normalisation).

On peut exprimer le rapport  $\frac{z}{H} = \frac{Mgz}{RT}$  autrement : en introduisant  $m^* = \frac{M}{N_A}$  la masse moyenne d'une molécule d'air, et la constante de Boltzmann  $k_B$  avec  $R = N_A k_B$ , on a :

$$\frac{z}{H} = \frac{m^*gz}{k_B T} = \frac{E_p(z)}{k_B T}$$

On a maintenant un rapport entre deux énergies : l'énergie potentielle de pesanteur d'une molécule d'air  $E_p(z)$ , et une énergie d'agitation thermique  $k_B T$ .

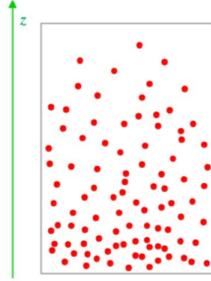
Finalement,  $dp(z)$  suit ce que l'on appelle la loi de Boltzmann :

$$\boxed{dp(z) = A e^{-\frac{E_p(z)}{k_B T}} dz} \quad (2)$$

On appelle *facteur de Boltzmann* le terme :  $e^{-\frac{E_p(z)}{k_B T}}$ . Il traduit la compétition entre  $E_p$  et  $k_B T$  dans le processus de répartition selon l'altitude des molécules dans l'atmosphère. L'énergie potentielle de pesanteur tend à ramener les molécules vers les altitudes les plus basses, tandis que l'énergie thermique tend à uniformiser leur répartition.

Cette répartition de particules selon la loi de Boltzmann a été vérifié expérimentalement par Jean Perrin au début du 20<sup>e</sup> siècle.

Son expérience a été de créer une suspension de petites sphères de caoutchouc dans de l'eau à température  $T$  fixée, puis à observer au microscope la répartition de ces sphères selon l'altitude dans la suspension. Il a d'abord vérifié que cette répartition suivait la loi de Boltzmann, puis son but a été



ensuite d'estimer le nombre d'Avogadro en utilisant le facteur de Boltzmann.

Pour cela, il a mesuré le nombre de sphères  $N$  à 2 altitudes différentes : il a mesuré  $N(z = 0) = N_1 = 100$  sphères, et  $N(z = h = 90 \text{ }\mu\text{m}) = N_2 = 17$  sphères.

Pour exploiter ces résultats, il faut exprimer le facteur de Boltzmann lié à la répartition, donc il faut trouver l'expression de l'énergie potentielle d'une sphère.

Si on note  $r$  et  $\mu$  le rayon et la masse volumique d'une sphère,  $\mu_e$  la masse volumique de l'eau, on a :  $E_p(z) = \frac{4}{3}\pi r^3(\mu - \mu_e)gz$ . En effet, cette énergie dérive du poids et de la poussée d'Archimède s'exerçant sur une sphère.

En utilisant la loi de Boltzmann, on peut écrire :

$$\frac{N(z=0)}{N(z=h)} = \frac{e^{-\frac{E_p(0)}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_p(h)}{k_B T}}} = e^{\frac{E_p(h)}{k_B T}} = e^{\frac{N_A E_p(h)}{RT}} = \frac{N_1}{N_2}$$

$$\text{d'où : } N_A = \ln\left(\frac{N_1}{N_2}\right) \frac{RT}{\frac{4}{3}\pi r^3(\mu - \mu_e)gh}$$

Avec  $r = 0,212 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\mu = 1,194 \text{ kg/L}$ ,  $\mu_e = 1 \text{ kg/L}$  et  $T = 293\text{K}$ , Jean Perrin obtient expérimentalement  $N_{A\text{exp}} \approx \mathbf{6,3.10^{23} \text{ mol}^{-1}}$ , ce qui est une excellente estimation du nombre d'Avogadro. Son expérience constitue ainsi une mise en évidence expérimentale de la distribution de Boltzmann.

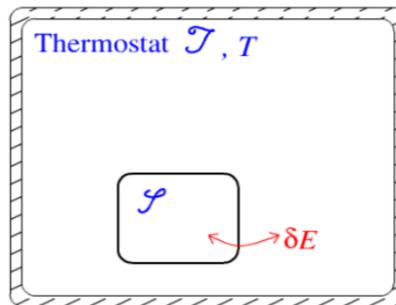
Nous allons maintenant généraliser cet exemple en introduisant l'ensemble canonique de la physique statistique.

### 3 Généralisation du facteur de Boltzmann : Ensemble canonique

#### 3.1 Cadre d'étude

On va considérer un système fermé  $S$  en contact avec un thermostat, avec lequel il échange de l'énergie. La température du système sera fixée par le thermostat.

L'union du système  $S$  et du thermostat va former un système isolé à l'équilibre thermodynamique. Cependant, l'énergie de  $S$  va fluctuer, et ce dernier va sans cesse changer de configuration microscopique (micro-état).



#### 3.2 Distribution canonique

Nous allons maintenant établir l'expression de la probabilité pour  $S$  d'être dans un certain micro-état.

*(Je n'ai pas fait la démonstration qui suit pendant la leçon, j'ai directement admis le résultat)*

[On note  $l$  un micro-état de  $S$  d'énergie  $E_l$ , et  $L$  un micro-état du thermostat  $T$  d'énergie  $E_L$ .

On sait que  $S \cup T$  est isolé et à l'équilibre thermodynamique, et on note  $E_{tot}$  son énergie totale (qui ne varie donc pas). D'après le postulat de la physique statistique, tous les micro-états de  $S \cup T$  sont équiprobables, et leur énergie vaut  $E_l + E_L$ . On note  $\Omega_{tot}$  le nombre total de ces micro-états.

On cherche à déterminer la probabilité  $P_l^c$  que  $S$  soit dans le micro-état  $l$ . On fixe donc  $S$  dans l'état  $l$ , et il faut alors dénombrer les micro-états  $L$  du thermostat compatibles, c'est-à-dire vérifiant :

$$\begin{aligned} E_{tot} &\leq E_l + E_L \leq E_{tot} + \delta E \\ \Rightarrow E_{tot} - E_l &\leq E_L \leq E_{tot} - E_l + \delta E \end{aligned}$$

Il faut donc que  $E_L$  soit égal à  $E_{tot} - E_l$ , à  $\delta E$  près. Si on note  $\Omega_T(E)$  le nombre de micro-états du thermostat dont l'énergie vaut  $E$  à  $\delta E$  près, alors il y a  $\Omega_T(E_{tot} - E_l)$  micro-états  $L$  de  $T$  compatibles avec la condition.

Finalement,  $P_l^c = \frac{\Omega_T(E_{tot}-E_l)}{\Omega_{tot}} \propto \Omega_T(E_{tot} - E_l) = e^{\frac{1}{k_B} S_T^*(E_{tot}-E_l)}$ , avec  $S_T^*$  l'entropie micro-canonique du thermostat vérifiant  $S_T^*(E_T) = k_B \ln(\Omega_T(E_T))$ .

Or,  $E_l \ll E_{tot}$ , car l'énergie du système est très inférieure à celle du thermostat, donc on peut développer l'entropie :

$$S_T^*(E_{tot} - E_l) \approx S_T^*(E_{tot}) - E_l \frac{\partial S_T^*}{\partial E_T}(E_{tot}) = S_T^*(E_{tot}) - \frac{E_l}{T}$$

car  $\frac{\partial S_T^*}{\partial E_T} = \frac{1}{T}$  d'après les propriétés de l'ensemble micro-canonique.

Finalement, on arrive à  $P_l^c \propto e^{-\frac{E_l}{k_B T}}$ .]

La probabilité d'occupation d'un micro-état  $l$  d'énergie  $E_l$  du système  $S$  vaut donc :

$$\boxed{P_l^c = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_l}{k_B T}}} \quad (3)$$

où  $Z$  est appelée *fonction de partition* du système, et puisque  $\sum_l P_l^c = 1$ , on a :

$$\boxed{Z = \sum_l e^{-\frac{E_l}{k_B T}}} \quad (4)$$

où la somme porte sur tous les micro-états du système.

La probabilité d'occupation de  $l$  est ainsi liée à  $E_l$  par le biais du facteur de Boltzmann, ce qui généralise l'exemple de la partie 1.

En conséquence, si on note  $l$  et  $l'$  deux micro-états de  $S$  tels que  $E_l < E_{l'}$ , alors  $l$  est un micro-état plus probable pour le système que  $l'$ . Cependant, cela ne signifie pas que le niveau d'énergie  $E_l$  est plus probable que le niveau  $E_{l'}$  : cela dépend du degré de dégénérescence de chaque niveau d'énergie.

### 3.3 Energie moyenne, capacité calorifique

On sait que l'énergie de  $S$  va fluctuer, car il échange de l'énergie avec le thermostat. Exprimons alors l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  du système. Par définition :

$$\langle E \rangle = \sum_l E_l P_l^c \quad (5)$$

De plus, en remplaçant l'expression de  $P_l^c$ , on a en notant  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} (-\sum_l e^{-\beta E_l})$$

d'où :

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (6)$$

On peut donc calculer  $\langle E \rangle$  soit à partir des énergies  $E_l$  des micro-états, ou directement à partir de la fonction de partition  $Z$ .

On peut ensuite remonter à la capacité calorifique du système avec :

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \quad (7)$$

Nous allons maintenant utiliser tout ce formalisme pour traiter deux exemples d'applications. La méthode que l'on va appliquer pour étudier un système en contact avec un thermostat sera la suivante :

- Il faut commencer par *déterminer les micro-états  $l$  de notre système, ainsi que leur énergie  $E_l$* . Dans les exemples que l'on verra, les systèmes auront un ensemble discret de micro-états, mais ce dernier peut être continu.

- Ensuite, on peut *exprimer les probabilités d'occupation  $P_i^c$  des micro-états, ainsi que la fonction de partition  $Z$*
- Enfin, grâce aux formules précédentes, on peut *remonter aux grandeurs macroscopiques* qui nous intéressent, comme la capacité calorifique par exemple.

## 4 Applications

### 4.1 Cristal paramagnétique

On va s'intéresser à un cristal paramagnétique de volume  $V$ . On note  $N$  le nombre d'atomes du cristal qui sont fixés aux noeuds d'un réseau, ce qui les rends discernables.

On va supposer que ces atomes sont identiques et indépendants : cela va nous permettre de considérer uniquement un seul atome, et grâce à ces hypothèses, on pourra déduire le comportement des  $N$  atomes ensemble.

On note  $\vec{\mu}$  le moment magnétique d'un atome, et  $\vec{B} = B\vec{u}_z$  le champ magnétique auquel on va soumettre le cristal paramagnétique. On note également  $T$  la température du système qui sera fixée.

On considère donc un seul atome. En supposant, pour simplifier, que son moment magnétique est proportionnel à un spin  $1/2$ , l'atome peut être dans deux états différents :

- Soit dans un état (+), pour lequel son moment magnétique vaut  $\vec{\mu}_+ = \mu\vec{u}_z$ . L'énergie associée à cet état est donc  $\epsilon_+ = -\vec{\mu}_+ \cdot \vec{B} = -\mu B$
- Soit dans un état (-), pour lequel son moment magnétique vaut  $\vec{\mu}_- = -\mu\vec{u}_z$ . L'énergie associée à cet état est  $\epsilon_- = \mu B$

Le moment magnétique de l'atome est soit dans le même sens que le champ magnétique  $\vec{B}$ , soit dans le sens opposé.

Si on note  $p_+$  la probabilité qu'a l'atome d'être dans l'état (+), et  $p_-$  celle qu'il a d'être dans l'état (-), alors en utilisant la distribution canonique, on obtient :

$$p_+ = \frac{1}{z} e^{-\frac{\epsilon_+}{k_B T}} = \frac{1}{z} e^{\frac{\mu B}{k_B T}}$$

$$\text{et } p_- = \frac{1}{z} e^{-\frac{\epsilon_-}{k_B T}} = \frac{1}{z} e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}$$

avec  $z = e^{\frac{\mu B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu B}{k_B T}} = 2 \operatorname{ch}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)$ , la fonction de partition d'un atome.

La grandeur macroscopique que l'on va chercher à exprimer est l'aimantation du cristal. Il faut d'abord déterminer l'expression du moment magnétique moyen d'un atome, On peut le calculer simplement, car l'atome n'a que deux états possibles :

$$\langle \vec{\mu} \rangle = p_+ \vec{\mu}_+ + p_- \vec{\mu}_- = \mu(p_+ - p_-) \vec{u}_z$$

On obtient alors :

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \mu \operatorname{th}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \vec{u}_z$$

On en déduit l'aimantation moyenne  $\vec{M}$  du cristal :

$$\boxed{\vec{M} = \frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle = \frac{N\mu}{V} \operatorname{th}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \vec{u}_z} \quad (8)$$

En supposant  $B > 0$  et  $\mu > 0$ , on remarque que  $\vec{M} \cdot \vec{u}_z > 0$ , ce qui est cohérent avec le fait que l'on s'intéresse à un cristal paramagnétique : l'aimantation qu'il acquiert lorsqu'on le soumet à un champ magnétique est dans le même sens que ce dernier.

De plus, la valeur de cette aimantation va dépendre du rapport  $\frac{\mu B}{k_B T}$  :

- Si  $\mu B \gg k_B T$ ,  $M \approx \frac{N\mu}{V}$  : tous les moments magnétiques sont dans le sens du champ magnétique, ce dernier étant suffisamment élevé. L'aimantation est alors maximale.

On a alors  $p_+ \sim 1$  et  $p_- \sim 0$  : presque tous les atomes sont dans l'état +.

- Si  $\mu B \ll k_B T$ ,  $M$  est alors proportionnelle à  $B$  :  $M \approx \frac{N\mu^2}{Vk_B T} B = \frac{\chi_m}{\mu_0} B$ , avec  $\chi_m$  la susceptibilité magnétique du cristal.

On retrouve alors la loi de Curie pour les paramagnétiques, à savoir que  $\chi_m = \frac{N\mu^2 \mu_0}{Vk_B T} = \frac{C}{T}$ .

On a  $p_+ \sim p_- \sim \frac{1}{2}$  : il y a autant d'atomes dans l'état + que dans l'état -, et l'aimantation résultante est alors très faible.

Calculons un ordre de grandeur pour le rapport  $\frac{\mu B}{k_B T}$ .

Avec  $B = 1$  T,  $\mu = \mu_B = 9,2 \cdot 10^{-24}$  J/T le magnéton de Bohr, et  $T = 300$  K, on a  $\mu B \sim 10^{-23}$  J et  $k_B T \sim 10^{-21}$  J : on a donc  $\mu B \ll k_B T$ , c'est à dire que l'aimantation du paramagnétique est très faible et la loi de Curie est valable, ce qui est conforme avec la réalité physique.

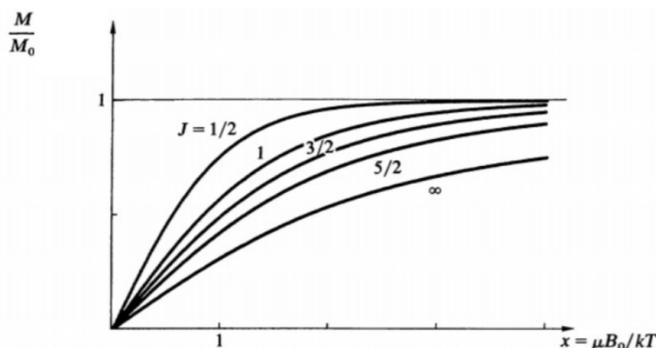


FIGURE 1 – Aimantation d'un paramagnétique rapportée à sa valeur maximale  $M_0 = \frac{N\mu}{V}$  en fonction du rapport  $\frac{\mu B}{k_B T}$ , et ce pour plusieurs valeurs de spin  $J$  des atomes

De plus, en prenant  $\frac{N}{V} \sim 10^{29} \text{ m}^{-3}$ , on obtient  $\chi_m \sim 10^{-3}$ , ce qui est un très bon ordre de grandeur pour la susceptibilité magnétique d'un paramagnétique.

## 4.2 Capacité calorifique des solides

*(En prenant le temps pour faire le cristal paramagnétique, je n'ai pas eu le temps de faire cette partie pendant la présentation)*

Nous allons chercher à établir la dépendance en température de la capacité thermique des solides. On va utiliser pour cela le modèle d'Einstein.

On va considérer un solide ayant  $N$  atomes, et qui soit isolant et non magnétique, ceci afin de considérer uniquement la contribution à la capacité

thermique venant des atomes du réseau (et non celle des électrons de conduction pour un conducteur par exemple). Sa température  $T$  est fixée.

L'hypothèse d'Einstein est alors de considérer chaque atome comme un oscillateur harmonique quantique à trois dimensions, puisque les atomes ne sont pas parfaitement immobiles dans le solide et oscillent autour de leur position d'équilibre. Einstein suppose également que chaque atome vibre à la même fréquence  $\nu$  dans les trois directions de l'espace, et ceci indépendamment des autres atomes.

Ainsi, on décrit le solide cristallin comme un ensemble de  $3N$  oscillateurs harmoniques quantiques à une dimension, identiques et indépendants. Comme précédemment pour le paramagnétisme, on va donc s'intéresser à un seul oscillateur unidimensionnel, avant de déduire les propriétés des  $3N$  oscillateurs ensemble.

Un oscillateur quantique unidimensionnel possède un ensemble discret de micro-états notés  $n$ , d'énergie  $E_n = h\nu(n + \frac{1}{2})$ , avec  $n \in \mathbb{N}$ .

La probabilité d'occupation de l'état  $n$  est donc :

$$P_n = \frac{1}{z} e^{-\beta E_n}$$

avec  $z$  qui se calcule comme la somme d'une suite géométrique :

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\frac{\beta h\nu}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta h\nu})^n = \frac{1}{2sh(\frac{\beta h\nu}{2})}$$

On peut alors déduire l'énergie moyenne  $\langle \epsilon \rangle$  d'un oscillateur à partir de la fonction de partition :

$$\langle \epsilon \rangle = -\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta} = \frac{h\nu}{2} \frac{1}{th(\frac{\beta h\nu}{2})}$$

Etant donné que le solide cristallin correspond à  $3N$  oscillateurs indépendants et identiques à celui que l'on vient de traiter, on peut calculer l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  du solide comme suit :

$$\langle E \rangle = 3N \langle \epsilon \rangle = \frac{3N h\nu}{2} \frac{1}{th(\frac{\beta h\nu}{2})} = \frac{3N h\nu}{2} \frac{1}{th(\frac{T_E}{2T})}$$

avec  $T_E = \frac{h\nu}{k_B}$  la *température d'Einstein*, qui dépend de la fréquence d'oscillation des atomes.

On peut alors en déduire la capacité calorifique du solide grâce à  $C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$ , ce qui donne en faisant le calcul :

$$C_V = 3Nk_B \left( \frac{T_E}{2T} \right)^2 \frac{1}{\text{sh}^2\left(\frac{T_E}{2T}\right)} \quad (9)$$

L'allure de la capacité calorifique selon le modèle d'Einstein est présenté figure 2, et une comparaison avec des valeurs expérimentales en figure 3.

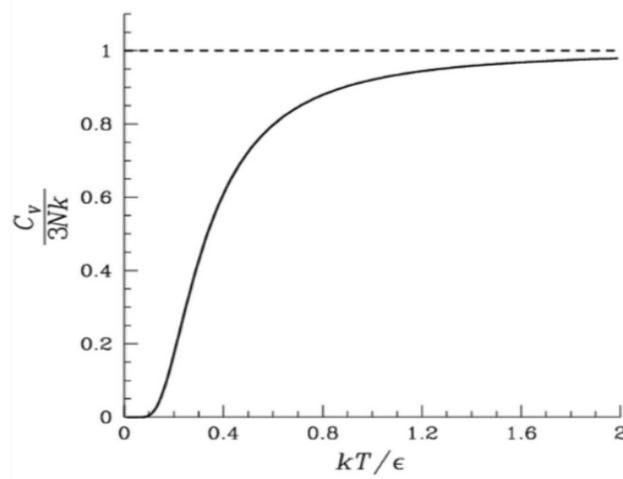


FIGURE 2 – Allure de la capacité calorifique d'un solide en fonction de T, selon le modèle d'Einstein

Le modèle d'Einstein permet donc de comprendre le fait que la capacité calorifique d'un solide tend vers 0 lorsque la température tend vers 0. Il permet aussi de retrouver la loi empirique de Dulong-Petit aux hautes températures, à savoir  $C_V \sim 3Nk_B$ .

De plus, on remarque sur la figure 3 que le modèle est qualitativement en accord avec les valeurs expérimentales. Cependant, il s'agit d'un modèle très simplifié : le modèle posé ensuite par Debye est plus complexe, et permet de décrire plus quantitativement la variation de la capacité calorifique d'un solide en fonction de la température.

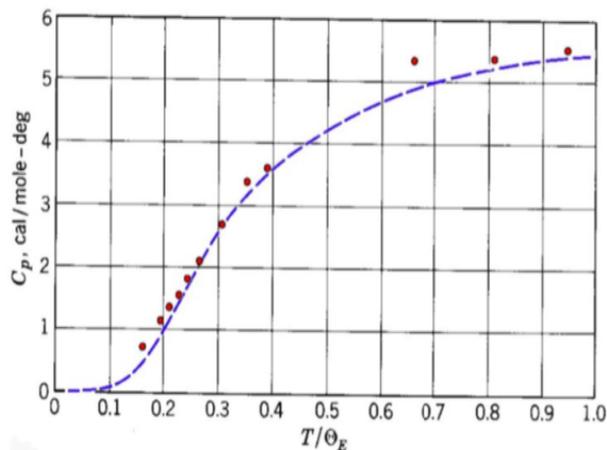


FIGURE 3 – Comparaison entre la courbe bleue prédite par le modèle d'Einstein ( $T_E = 1320$  K) et des valeurs expérimentales de la capacité thermique du diamant en rouge pour différentes températures

## 5 Conclusion

Dans cette leçon, nous avons pu décrire, grâce à l'ensemble canonique, des systèmes échangeant de l'énergie avec leur milieu extérieur, et dont la température était fixée.

Cependant, ces systèmes étaient fermés : pour traiter des systèmes échangeant des particules avec l'extérieur, il faudrait introduire un nouvel ensemble de la physique statistique, l'ensemble grand-canonique.

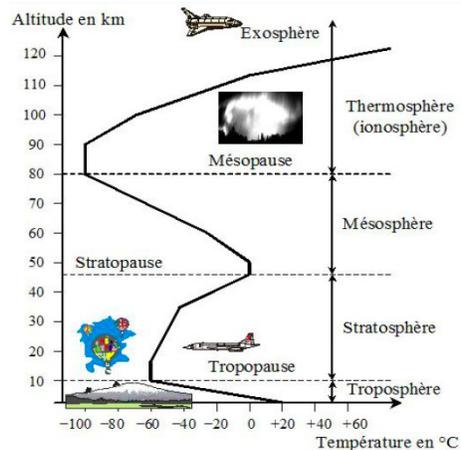
## 6 Questions - Remarques

### Questions

- Donner quelques éléments de la démonstration du passage de l'ensemble microcanonique à l'ensemble canonique

- Dans le modèle de l'atmosphère isotherme, le champ de pesanteur est supposé uniforme. Jusqu'à quelle altitude est-ce vérifié? *Tant que l'altitude est faible devant le rayon de la Terre*

- Dans quelles autres couches de l'atmosphère le modèle isotherme est-il adapté ?



- Comment corriger le modèle isotherme pour rendre compte de l'existence d'un gradient de température proche du sol ? *Avec un modèle isentropique, à l'aide des lois de Laplace*

- Comment l'équilibre local s'interprète-t-il en termes de processus de transport ? *Il n'y a aucun phénomènes de transport*

- Quelle est la différence entre le facteur de Boltzmann et la loi d'Arrhénius ? *C'est la différence entre une probabilité d'occupation et une probabilité de transition : la loi d'Arrhénius intervient dans des processus hors d'équilibre. Le facteur de Boltzmann, lui, est une quantité d'équilibre.*

- Quelle est l'hypothèse principale d'application des principes de la thermodynamique ? *Les systèmes doivent être fermés*

- Comment généraliser à des systèmes ouverts ? *Premier principe industriel*

- Comment interpréter la capacité thermique ? *Elle est relié au fluctuations de l'énergie par  $(\Delta E)^2 = k_B T^2 C_V$*

- Dans le cadre du modèle d'Einstein, comment calculer l'entropie ? Avec  $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ , où  $F = -k_B T \ln(Z)$  (avec  $Z = z^{3N}$ ), ou bien avec  $S = \frac{\langle E \rangle - F}{T}$

- Comment le moment magnétique se comporte-t-il dans le modèle de Brillouin dans la limite  $J$  tend vers l'infini ? *C'est la limite classique, qui correspond au paramagnétisme de Langevin*

- Comment est défini un thermostat en thermodynamique ? *C'est un système fermé de température constante, de taille très grande devant celle du système avec lequel il est mis en contact et réalise des transferts thermiques*

- Qu'est-ce que l'hypothèse ergodique ? *Pour un système à l'équilibre composé d'un très grand nombre de particules, la valeur moyenne d'une grandeur calculée de manière statistique est égale à la moyenne d'un très grand nombre de mesures de la grandeur prises dans le temps*

- Comment se comportent les fluctuations des grandeurs thermodynamiques avec le nombre de particules  $N$  ? *Elles varient en  $\frac{1}{\sqrt{N}}$*

### Remarques

- L'expérience de Perrin est pertinente, mais pourrait être plus exploitée

- La conclusion gagnerait à être peaufinée (Ouverture sur la statistiques quantiques par exemple)

- Il faut mentionner l'hypothèse que le système doit être homogène, pour que les quantités manipulées ne dépendent pas de l'espace

- Le vocabulaire de la thermodynamique doit être utilisé précisément ("fermé" plutôt que "pas isolé")

- Aussi, il ne faut pas dire "une molécule d'air", car il y en a plusieurs sortes

- Titres alternatifs : **Facteur de Boltzmann - Introduction sur un exemple (ancien titre)**, ou **Facteur de Boltzmann - Ensemble cano-**

nique

## 7 Bibliographie

- *Physique MP - MP\**, Dunod
- *Physique statistique*, B. Diu, C. Guthmann
- *Physique statistique : Des processus élémentaires aux phénomènes collectifs*, C. Texier, G. Roux