

# LP00 – Titre

29 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

**Niveau :**

**Commentaires du jury**

**Bibliographie**

📖 *Le nom du livre, l'auteur*<sup>1</sup>

→ Expliciter si besoin l'intérêt du livre dans la leçon et pour quelles parties il est utile.

**Prérequis**

- Ensemble microcanonique
- hydrostatique
- oscillateur harmonique
- quantique

**Expériences**

- 🔥 Biréfringence du quartz

## Table des matières

|          |                                                                                             |          |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>1</b> | <b>Introduction au facteur de Boltzmann</b>                                                 | <b>3</b> |
| 1.1      | Atmosphère isotherme . . . . .                                                              | 3        |
| 1.2      | Interprétation statistique . . . . .                                                        | 4        |
| 1.3      | Optionnel : distribution des vitesses Maxwell-Boltzmann par l'argument de Maxwell . . . . . | 4        |
| <b>2</b> | <b>Ensemble canonique et facteur de Boltzmann</b>                                           | <b>5</b> |
| 2.1      | Ensemble canonique . . . . .                                                                | 5        |
| 2.2      | Démonstration de la statistique de Boltzmann. . . . .                                       | 5        |
| 2.3      | Fonction de partition . . . . .                                                             | 6        |
| <b>3</b> | <b>Alternative 1 : applications</b>                                                         | <b>6</b> |
| 3.1      | Système à 2 niveaux : spins dans champ magnétique, paramagnétisme de Brillouin . . . . .    | 6        |
| 3.2      | Théorème d'équipartition . . . . .                                                          | 6        |
| 3.3      | Equation d'état du gaz parfait . . . . .                                                    | 6        |
| <b>4</b> | <b>Capacité calorifique des solides</b>                                                     | <b>7</b> |
| 4.1      | Loi de Dulong et Petit . . . . .                                                            | 7        |
| 4.2      | Modèle d'Einstein . . . . .                                                                 | 7        |
| 4.3      | Modèle de Debye . . . . .                                                                   | 7        |
| 4.4      | Exemple : l'expérience de Jean Perrin. . . . .                                              | 7        |

## Préparation

Biblio : Diu, BFR, Oxford, Perez, Ngo

Plan : diversifier les applications plutôt qu'un III que sur les solides ? comme le gaz parfait, le cristal paramagnétique, le gaz de van der Waals. On pourrait ne pas faire la démo de l'ensemble canonique qui prend du temps quand même.

Manip :

Passage :

Questions : expliquer le profil de température de l'atmosphère, quel rayonnement est absorbé par quel gaz, mesurer la constante de Boltzmann

## Introduction

**Système en contact avec un thermostat** L'équilibre macroscopique d'un système thermostaté correspond à une agitation permanente à l'échelle microscopique. L'équilibre a un caractère statistique, régi, comme nous allons le voir, par le facteur de Boltzmann.

**Définitions : équilibre thermodynamique** Un système est à l'équilibre thermodynamique si toutes ses variables intensives sont homogènes et stationnaires et qu'il n'y a pas de flux net à travers les parois du système : si l'on isole brusquement le système, cela n'induit aucune évolution. *C'est assez circulaire : on ne peut définir les variables intensives que pour des systèmes à l'équilibre... Axiomatisation alternative : il existe des états particuliers, appelés état d'équilibre, d'un système simple, qui sont complètement caractérisés macroscopiquement par leur énergie interne, leur volume et les nombres de moles de ses constituants chimiques. En vrai, c'est une définition circulaire : un système à l'équilibre thermodynamique est un système qui peut être décrit par les lois de thermodynamique, tandis qu'un échec de la thermodynamique peut-être interprété comme une preuve que le système n'est pas à l'équilibre.*

**Définition : thermostat** Un thermostat, est un réservoir d'énergie, de température invariable dans l'expérience. C'est une notion relative à l'expérience, qu'on va préciser au cours de la leçon. La notion de thermostat est relative au système considéré (1 litre d'eau pour quelques cm<sup>3</sup> de gaz est un thermostat, mais pas pour l'air de la pièce). *Mathématiquement, le terme d'ordre 2 de  $S_T(E_{tot} - E)$  doit être négligeable devant le terme d'ordre, ce qui se traduit par une "grande" capacité calorifique.*

**Bonus : constante de Boltzmann, mesure** Le 20 mai 2019, la valeur numérique de  $k_B$  est fixée. Avant, on la déterminait en mesurant  $R$  (largeur doppler de raies, loi des gaz parfaits, mesure acoustique, capacité d'un gaz, bruit de résistance thermique) et  $N_A$  (mesure du nombre d'atomes dans un cristal de silicium le plus pur possible, balances du watt/Kibble).

**Bonus : balance de Kibble** La balance de Kibble (anciennement balance du watt) est un appareil qui permet de convertir, avec neuf chiffres significatifs, la puissance mécanique en puissance électrique et vice-versa. *La mesure statique* consiste à équilibrer la masse étalon par une force de Laplace usuelle :

$$mg = IBl$$

La bobine de longueur  $l$  est circulaire et horizontale, le champ magnétique est radial et horizontal et la force de Laplace est donc verticale. On mesure  $I$  via un effet Josephson  $U$  et une résistance de Klitzing  $R$ . *La mesure dynamique* consiste à déplacer verticalement à vitesse constante la bobine : on recueille la différence de potentiel d'induction  $E = Blv$ . On mesure  $v$  et on mesure  $E$  par effet Josephson. Si  $B$  et  $l$  ne varient pas entre les deux mesures on a :

$$m \cdot g \cdot v = E \cdot I$$

ce qui permet la mesure de  $m$  à l'aide de la relation :

$$m = \frac{E \cdot U}{R \cdot g \cdot v}$$

**Objectif** On introduit tout d'abord le facteur de Boltzmann dans le cadre d'un exemple : la répartition des particules dans une atmosphère isotherme. On généralise ensuite le résultat au cas d'un système en équilibre thermique avec un thermostat, et on applique enfin tout cela au calcul de la chaleur spécifique des solides.

## 1 Introduction au facteur de Boltzmann

*Pour l'exemple introductif, on aurait pu choisir parmi : expérience de Jean-Perrin. Atmosphère isotherme. Population des niveaux d'énergie d'une population d'atomes. Concentration des charges dans un plasma et longueur de Debye.*

### 1.1 Atmosphère isotherme

↗ BFR p70 (calcul) et 97 (discussion), [Page wikipedia pour les calculs](#)

**Hypothèses** Température  $T$  uniforme, gaz parfait, champ de pesanteur homogène. Donner la valeur numérique de  $k_B$ . L'équilibre hydrostatique est en prérequis, sinon il faut définir le système correctement et faire le bilan des forces.

**Résolution** Calcul sur wikipedia, on montre le graphe.

**Hauteur caractéristique** Pour une température moyenne de l'atmosphère de 250 K,  $H = RT_0/Mg \approx 7.4$  km. C'est la hauteur caractéristique de l'atmosphère, qu'on aurait aussi pu déterminer par analyse dimensionnelle. Comme  $h \ll R_T \sim 6400$  km, on peut considérer  $g$  uniforme. Astronome Fred Hoyle once said, "Outer space is not far at all; it's only one hour away by car if your car could go straight up!"

**Compétition entre l'énergie potentielle et l'énergie thermique** [schéma] graphe avec plusieurs températures. La hauteur caractéristique est celle à l'énergie thermique compense l'énergie potentielle de pesanteur. **ODG:**  $k_B T \sim 25 meV$ .

**Comparaison avec l'expérience** On montre le graphe. En réalité, le dioxygène, plus lourd, a une hauteur d'échelle différente de celle du diazote, l'air n'est pas un gaz parfait, l'accélération gravitationnelle  $g$  n'est pas une constante avec l'altitude, et surtout, en règle générale dans la troposphère l'air se refroidit avec l'altitude. Il peut y avoir des couches d'inversion. Le profil de température n'est pas explicable par des lois simples. Il dépend de l'équilibre radiatif (absorption et émission) et du transport vertical de chaleur par les mouvements de l'atmosphère. De plus, l'atmosphère n'est pas à l'équilibre global : il y a des mouvements de fluide à grande échelle. On utilise des outils numériques pour faire des prédictions. Cependant, le profil de pression moyen a bien l'air d'être exponentiel, avec l'échelle semi-log (inversé).

**Bonus : utilisation du modèle** Ce modèle prévoit correctement que la pression varie peu sur de faibles hauteurs dans des gaz qui ont de faibles masses volumiques. Elle permet ainsi de calculer la différence de pression d'une couche isotherme de l'atmosphère terrestres. En effet, dans la troposphère la température de l'air diminue normalement avec l'altitude, d'environ 6,5 °C par 1000 m. Une telle couche peut se retrouver à n'importe quelle altitude et son épaisseur peut aller de quelques centaines à plusieurs milliers de mètres. Un exemple de couche isotherme est la tropopause.

**Bonus : structure de l'atmosphère** Atmospheric scientists partition the atmosphere vertically into domains separated by reversals of the temperature gradient. The troposphere extends from the surface to 8-18 km altitude depending on latitude and season. It is characterized by a decrease of temperature with altitude which can be explained simply though not quite correctly by solar heating of the surface. The stratosphere extends from the top of the troposphere (the tropopause) to about 50 km altitude (the stratopause) and is characterized by an increase of temperature with altitude due to absorption of solar UV radiation by the ozone layer. In the mesosphere, above the ozone layer, the temperature decreases again with altitude. The mesosphere extends up to 80 km (mesopause) above which lies the thermosphere where temperatures increase again with altitude due to absorption of strong UV solar radiation by N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. The troposphere and stratosphere account together for 99.9% of total atmospheric mass and are the domains of main interest from an environmental perspective.

## 1.2 Interprétation statistique

**Interprétation statistique** Calcul de  $dN$  nombre de molécules entre  $z$  et  $z+dz$ . [schéma] Mais il ne faut cependant pas s'imaginer que les particules sont posées les unes sur les autres selon cette distribution de particules. Au niveau microscopique, une particule a une vitesse **ODG:** 500 m/s on peut le retrouver par le théorème d'équipartition, va présenter plus tard et peuvent changer d'altitude. c'est un équilibre dynamique. On peut réinterpréter cette densité comme la probabilité, si on pioche une particule au hasard, qu'elle se trouve à une altitude comprise entre  $z$  et  $z+dz$ . On identifie et interprète alors le facteur de Boltzmann  $\exp(-E/kT)$  comme un poids statistique.

**Limite haute et basse température** A haute température, tous les niveaux peuplés et basse température, seul le niveau bas est peuplé significativement en faisant le rapport  $n(E_2)/n(E_1)$ .

**Généralisation** Le facteur de Boltzmann intervient dans de nombreux phénomènes, comme dans une solution électrolytique, ou encore la loi d'Eyring permettant la détermination de constantes de vitesse en cinétique chimique. Mais cela c'est hors-équilibre. Tous ces systèmes ont un point commun : ils sont de température fixée. Le facteur de Boltzmann est en fait caractéristique des systèmes en équilibre thermique avec un thermostat, comme nous allons le voir en détail dans la prochaine section. Ici, l'origine du facteur de Boltzmann est caché dans l'équation d'état du gaz parfait  $PV = nRT$ .

↓ On a utilisé  $PV = nRT$ , cela vient d'où ?

## 1.3 Optionnel : distribution des vitesses Maxwell-Boltzmann par l'argument de Maxwell

C'est intéressant mais on n'a pas vraiment le temps. On utilise des hypothèses statistiques sur le gaz : isotropie, homogénéité, stationnarité et on retrouve la statistique de Boltzmann

↓ Pourquoi ce facteur ? Le facteur de Boltzmann est en fait caractéristique des systèmes en équilibre thermique avec un thermostat, comme nous allons le voir en détail dans la prochaine section.

## 2 Ensemble canonique et facteur de Boltzmann

Cette partie est formelle et lourde en notations. On peut faire les hypothèses au tableau et mettre les calculs et les lignes lourdes en notations sur diapo/transparent.

### 2.1 Ensemble canonique

⚡ Diu p.255

**Ensemble canonique** Comme nous l'avons discuté en introduction, la description microcanonique qui permet de définir les postulats de base de la physique statistique ne s'applique que pour des systèmes isolés donc d'énergie constante, ce qui n'est pas le cas de nombreux systèmes physiques. On peut commencer par étudier la situation où le système à étudier est en contact avec un thermostat : c'est l'ensemble canonique. A l'équilibre, la température est fixée et l'énergie devient une variable interne.

**Notation** On considère  $S$  en contact avec un thermostat  $T$ . " $S + T$ " est isolé donc  $E_S + E_T = E_{tot}$  avec  $E_S$  et  $E_T$  des variables internes libres de fluctuer. De plus, à l'équilibre,  $\langle E_S \rangle + \langle E_T \rangle = E_{tot}$ .

**Thermostat** Un réservoir d'énergie, de température invariable dans l'expérience. Il faut que son énergie soit grande devant celle du système. Mathématiquement, on le traduit par :

- $\langle E_S \rangle \ll \langle E_T \rangle$  donc  $E_T \approx E_{tot}$  au premier ordre.
- le terme d'ordre 2 du développement de Taylor de  $S_T(E_{tot} - \langle E_S \rangle)$  autour de  $E_{tot}$  doit être négligeable devant le terme d'ordre 1 i.e., en utilisant  $\partial S / \partial E|_V = 1/T$

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S_T}{\partial E_T}(E_{tot}) \gg \frac{\langle E_S \rangle}{2} \frac{\partial^2 S_T}{\partial E_T^2}(E_{tot}) = \frac{\langle E_S \rangle}{2C_{V,T}T^2} \quad (1)$$

ce qui se traduit par une "grande" capacité calorifique :

$$C_{V,T}T \gg \langle E_S \rangle \quad (2)$$

Conséquence : à l'équilibre thermique,

$$T_S(\langle E_S \rangle) = T_T(\langle E_T \rangle) = T_T(E_{tot} - \langle E_S \rangle) \simeq T_T^*(E_{tot}) - \frac{\langle E_S \rangle}{C_{V,T}} \simeq T_T^*(E_0) \equiv T \quad (3)$$

où  $T_T^*(E)$  est la température microcanonique (celle qu'aurait le réservoir s'il était isolé avec l'énergie  $E$ ).

**Du microcanonique au canonique** Ainsi, La température microcanonique du thermostat, qui ne dépend que de manière négligeable de l'énergie du système que le thermostat thermalise, sert de définition à la température canonique.

Il est à noter que le concept de thermostat est intrinsèquement lié au système d'étude ; ainsi un verre d'eau est un excellent thermostat pour une bulle piégée à l'intérieur, mais n'en est pas un pour le gaz contenu dans le piège.

### 2.2 Démonstration de la statistique de Boltzmann.

**Cadre** On se place dans un cadre quantique où les états et les niveaux d'énergie sont discrets. On peut aisément généraliser au cas classique.

**Démonstration** ⚡ cf. fiche et Diu. En plus, il est important de faire apparaître les variables des fonctions thermodynamiques  $S(E, V, N)$ , ou mentionner que  $V, N$  fixé donc omis. Il faut insister pour clairement définir ce que l'on entend par microétat ici : c'est un microétat du système et pas de l'ensemble système+thermostat. A un microétat canonique du système correspond un grand nombre de microétats microcanoniques de l'ensemble système+thermostat.

**Justification de la coupure du DL** Le développement limité de l'entropie microcanonique du thermostat par rapport à l'énergie du système doit être justifié : ce développement limité est autorisé si le nombre de particules dans le système est faible devant le nombre de particules dans le thermostat (l'énergie et l'entropie étant des grandeurs extensives on peut utiliser le nombre de particules dans chaque partie de l'ensemble thermostat+système pour faire un raisonnement en ordre de grandeur) cf. Diu. Il faut justifier l'ordre auquel on arrête le développement : comme on va prendre l'exponentielle de ce développement limité, on garde tous les termes grands devant 1.

#### Commentaires

- dépendance exponentielle
- Attention, on ne peut pas dire en général que les énergies les plus basses sont les plus peuplées, car la dégénérescence intervient quand on considère les probabilités en énergies.
- limite haute et basse température
- Ordre de grandeur de  $kT$ .
- On retrouve  $F$  de la thermodynamique.

## 2.3 Fonction de partition

**Condition de normalisation** Ecrire les variables  $Z(T, V, N)$

**Calcul des grandeurs thermodynamiques d'intérêt** A l'aide de  $Z$ , on peut calculer la valeur moyenne des grandeurs thermodynamiques :  $\langle E \rangle = \sum_l E_l P_l$  ou même l'entropie :  $S = -k_B \sum_l P_l \ln P_l$ . Généralement, une valeur moyenne est une dérivée bien choisie de  $Z$  :

$$\langle E \rangle = \sum_l E_l P_l = \frac{1}{Z} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} = -\frac{1}{Z} \sum_l \frac{\partial e^{-\beta E_l}}{\partial \beta} \quad (4)$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (5)$$

et

$$S = -k_B \sum_l \frac{e^{-\beta E_l}}{Z} \ln \left( \frac{e^{-\beta E_l}}{Z} \right) = k_B \beta \sum_l e^{\beta E_l} E_l + k_B \ln Z \sum_l e^{\beta E_l} \quad (6)$$

$$S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle) \quad (7)$$

De plus, on connaît  $F(T, V, N)$  qui sont les variables de notre système, on peut ensuite déduire  $P = \frac{\partial F}{\partial V}$  et  $\mu$ .

**Message** Résoudre un problème de physique statistique va donc se réduire à calculer  $Z$  et d'en déduire les caractéristiques du système  $\langle E \rangle, F$ , à travers son logarithme ou ses dérivées.

## 3 Alternative 1 : applications

### 3.1 Système à 2 niveaux : spins dans champ magnétique, paramagnétisme de Brillouin

### 3.2 Théorème d'équipartition

**Hypothèses**

**Calcul** Première fois qu'on fait le cas continu.

**Application : équation d'état du gaz parfait** On avait fait un calcul de pression cinétique, qui relie  $P$  à  $\langle v^2 \rangle$ . On peut justifier l'expression de  $\langle v^2 \rangle$ .

**Conséquence : capacité calorifique du gaz parfait diatomique.**

### 3.3 Equation d'état du gaz parfait

✎ ma fiche.

**Objectif** Justifier l'équation d'état du gaz parfait avec un modèle de physique statistique, en approximation continue. On calcule  $Z$  puis on met le reste du calcul sur transparent en commentant.

## 4 Capacité calorifique des solides

*Alternative : gaz parfait, corps noir*

### 4.1 Loi de Dulong et Petit

Dans le cas de la capacité calorifique des solides, on peut mentionner que le théorème ne s'applique plus à haute température car le potentiel de rappel des atomes du réseau vers leur position d'équilibre n'est plus strictement harmonique. Le degré de liberté n'est donc plus quadratique.

**Comparaison avec l'expérience** Courbes expérimentales!!

### 4.2 Modèle d'Einstein

**Message** Degrés de libertés indépendant : réflexe de factorisation.

### 4.3 Modèle de Debye

## Conclusion

**Ouverture** : ensemble grand canonique qui permet de décrire les phénomènes d'adsorption.

## Conclusion

**Ouverture** : modèle de Debye, ou contribution des électrons, statistique quantique, proportionnelle à  $T$  à basse température.

## Compléments/Questions

### Passage

Introduction : Dans une leçon précédente, on a vu l'ensemble microcanonique : système isolé à nombre de particules et énergie fixés.

Jean Perrin, détermine le nombre d'Avogadro

### 4.4 Exemple : l'expérience de Jean Perrin.

#### Plan

#### Questions

- Quel système décrit-on si on remplace l'énergie potentielle de pesanteur par une énergie potentielle électrique ? Quelle longueur caractéristique apparaît dans ce cas ? Un plasma, un électrolyte. C'est la longueur de Debye.
- Lien entre théorie de l'information et thermostatistique.
- Différence entre état et micro-état ? Un état (macroscopique) est caractérisé par des grandeurs macroscopiques (énergie, volume, pression...) et peut être réalisé par divers micro-états.
- Différence entre pesanteur et gravité ? La pesanteur, c'est la gravité et la force centrifuge.
- Force de Stokes : historique, d'où vient-elle ? 1851.
- Conditions d'utilisation de la loi de Fick (1855) ? C'est un développement linéaire : on ne prend que la première dérivée. C'est valable pour de faibles écarts à l'homogénéité.
- Dans quel cours aurait-on vu la loi de Stokes-Einstein ? Cours sur la diffusion, colloïdes.
- La loi de Stokes-Einstein, c'est un cas particulier de quel grande loi de la physique statistique ? C'est un cas particulier du théorème de fluctuation-dissipation. Dissipation : frottement visqueux vs fluctuation : agitation thermique.
- Manière plus rigoureuse de définir un thermostat, notamment en utilisant la température microcanonique et la température canonique ? La température canonique est la température microcanonique

- Pressostat? Ca fixe la pression, c'est un réservoir de volume. Thermostat? Ca fixe la température, c'est un réservoir d'entropie.
- Dans quel cas ce n'est pas une énergie potentielle mais une énergie cinétique avec le facteur de Boltzmann, quelle grandeur y est associée? La loi de distribution des vitesses.
- Comment relier l'énergie moyenne à la fonction de partition? Quel est l'intérêt de la fonction de partition? Génératrice des grandeurs moyennes.
- $F = \langle E \rangle - TS$ , c'est quelle entropie  $S$ ? C'est l'entropie canonique  $S = k_B \sum p_i \ln p_i$ . L'entropie microcanonique est  $k_B \ln(\Omega)$ .
- Quelle est l'équivalence des ensemble? Dans la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty$ , les fluctuations autour des valeurs moyennes décroissent en  $1/\sqrt{N}$  et alors l'entropie canonique tend vers l'entropie microcanonique.
- Quand est-ce que les élèves abordent la notion de spin? Stern et Gerlach. Il faudrait le mettre en prérequis.
- Dans le paramagnétisme de Curie, est-ce que ça changeait quelque chose de considérer un spin vs un moment magnétique? Non, avec un moment magnétique continu on aurait abouti au même résultat. Mais en même temps, le théorème de Bohr-Van Leuwen dit qu'il ne peut y avoir de (dia?)magnétisme en physique statistique classique.
- Découverte du spin? Stern et Gerlach 1922.
- Paramagnétisme : modèle de Langevin 1905, Curie 1895.
- Pertinence de présenter le diamagnétisme dans cette leçon? Non, car il n'y a pas d'effet d'agitation thermique, pas de compétition comme il y a dans le paramagnétisme (à température ambiante).
- Pour un ressort 3D, l'énergie potentielle est en  $1/2k(x^2 + y^2 + z^2) = 1/k(r^2)$  en sphérique. Comment savoir s'il y a 1 ou 3 degrés de liberté? En choisissant les coordonnées sphériques, on doit prendre en compte le nombre de configurations  $g(r) = 4\pi r^2$  quand on fait la moyenne, on intègre pas du  $r^2$  mais du  $r^4$ . C'est une question de mesure sur l'espace des configurations : quand on fait la démonstration du théorème de l'équipartition, on suppose la mesure uniforme sur le degré de liberté quadratique.
- Exemple où une condition et pas l'autre est vérifiée pour le théorème d'équipartition? Gaz d'électrons : niveaux d'énergie assez proches pour utiliser l'approximation continue  $g(E)$ , mais on doit utiliser la statistique de Fermi-Dirac au lieu de la statistique de Boltzmann lorsque la distance interatomique est grande devant la longueur d'onde.

## Commentaires

Equilibrage dans l'expérience de Jean Perrin. paramagnétisme de Curie classique.

- Ecrire les variables :  $S(E, V, N)$  en microcanonique et  $Z(T, V, N)$  en canonique.
- Attention à ne pas confondre la fonction de partition  $z$  pour un spin, et celle  $Z$  pour  $N$  spins. On a  $Z = z^N$  par indépendance.
- Contextualisation historique : dates de : Dulong et Petit, distribution de Boltzmann, postulat de Boltzmann, distribution des vitesses de Boltzmann
- Si on fait la capacité calorifique des gaz parfaits diatomiques, il faut y aller à fond : schémas au tableau, écrire l'expression des degrés de liberté.