

Thermodynamique statistique

9.2 Potentiel chimique d'un soluté

★★★ Une solution idéale constituée de N_e molécules d'eau et de N_s molécules de soluté est modélisée par un ensemble de $N_e + N_s$ boîtes. Parmi ces boîtes, N_e contiennent une molécule d'eau et N_s contiennent une molécule de soluté. L'enthalpie H du système s'écrit,

$$H = N_e h_e + N_s h_s$$

où h_e et h_s sont les enthalpies par molécule d'eau et de soluté. L'énergie libre de Gibbs (4.38) s'écrit,

$$G = \mu_e N_e + \mu_s N_s$$

- 1) Déterminer le nombre de configurations Ω avec N_e molécules d'eau et N_s molécules de soluté.
- 2) Déterminer l'entropie de Gibbs (9.47) de la solution, qui est une entropie de mélange, en utilisant l'approximation de Stirling (9.14),

$$\ln N_e! = N_e \ln N_e - N_e \quad \text{et} \quad \ln N_s! = N_s \ln N_s - N_s$$

- 3) Déterminer le potentiel chimique μ_s du soluté.

9.2 Solution

- 1) Le nombre total d'états microscopiques de la solution correspond au nombre total $(N_e + N_s)!$ de permutations de toutes les molécules d'eau et de soluté sans les distinguer. Un état macroscopique est défini par le nombre N_e de boîtes qui contiennent chacune une molécule d'eau, et le nombre N_s de boîtes qui contiennent chacune une molécule de soluté. En permutant d'une part les N_e molécules d'eau et d'autre part les N_s molécules de soluté, on ne modifie pas l'état macroscopique car les molécules d'eau sont indiscernables entre elles et les molécules de soluté sont aussi indiscernables entre elles. Par conséquent, le nombre de configurations est obtenu en divisant le nombre total $(N_e + N_s)!$ de permutations de toutes les molécules par le nombre $N_e!$ de permutations des molécules d'eau d'une part et par le nombre $N_s!$ de permutations des molécules de soluté d'autre part,

$$\Omega = \frac{(N_e + N_s)!}{N_e! N_s!}$$

2) L'entropie de Boltzmann (9.27) s'écrit,

$$S = k_B \ln \left(\frac{(N_e + N_s)!}{N_e! N_s!} \right) = k_B \ln (N_e + N_s)! - k_B \ln N_e! - k_B \ln N_s!$$

À l'aide de l'approximation de Stirling (9.14),

$$\ln N_e! = N_e \ln N_e - N_e \quad \text{et} \quad \ln N_s! = N_s \ln N_s - N_s$$

l'entropie de Boltzmann peut être mise sous la forme suivante,

$$\begin{aligned} S = & k_B (N_e + N_s) \ln (N_e + N_s) - k_B (N_e + N_s) \\ & - k_B N_e \ln N_e + k_B N_e - k_B N_s \ln N_s + k_B N_s \end{aligned}$$

et se réduit à,

$$S = -k_B N_e \ln \left(\frac{N_e}{N_e + N_s} \right) - k_B N_s \ln \left(\frac{N_s}{N_e + N_s} \right)$$

Compte tenu de la concentration c_s de soluté et de la concentration c_e d'eau,

$$c_s = \frac{N_s}{N_e + N_s} \quad \text{et} \quad c_e = \frac{N_e}{N_e + N_s}$$

on montre que l'entropie de mélange de l'eau salée est l'entropie de Gibbs (9.47),

$$S = -k_B N \left(c_s \ln (c_s) + c_e \ln (c_e) \right)$$

où $N = N_e + N_s$ est le nombre total de molécules.

3) À l'aide de la définition (4.37), l'énergie libre de Gibbs s'écrit,

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ &= N_e h_e + N_s h_s + k_B T N_e \ln \left(\frac{N_e}{N_e + N_s} \right) + k_B T N_s \ln \left(\frac{N_s}{N_e + N_s} \right) \end{aligned}$$

Compte tenu de l'énergie libre de Gibbs (4.38),

$$G = \mu_e N_e + \mu_s N_s$$

le potentiel chimique du soluté (4.43) s'écrit,

$$\mu_s = \frac{\partial G}{\partial N_s}$$

et peut être exprimé comme,

$$\begin{aligned} \mu_s &= h_s + k_B T N_e \frac{\partial}{\partial N_s} \left(-\ln (N_e + N_s) \right) + k_B T \ln \left(\frac{N_s}{N_e + N_s} \right) \\ &+ k_B T N_s \frac{\partial}{\partial N_s} \left(\ln N_s \right) + k_B T N_s \frac{\partial}{\partial N_s} \left(-\ln (N_e + N_s) \right) \end{aligned}$$

Il est remis en forme comme,

$$\begin{aligned}\mu_s &= h_s - k_B T \frac{N_e}{N_e + N_s} + k_B T \ln \left(\frac{N_s}{N_e + N_s} \right) \\ &\quad + k_B T - k_B T \frac{N_s}{N_e + N_s}\end{aligned}$$

et se réduit alors à,

$$\mu_s = h_s + k_B T \ln \left(\frac{N_s}{N_e + N_s} \right)$$

Compte tenu de la concentration c_s de soluté, le potentiel chimique du soluté devient,

$$\mu_s = h_s + k_B T \ln (c_s)$$

Compte tenu de l'entropie de mélange (8.98), l'entropie par molécule de soluté s_s dans le mélange est donnée par,

$$s_s = -k_B \ln (c_s)$$

ce qui implique que le potentiel chimique du soluté peut être mis sous la forme suivante (8.68),

$$\mu_s = h_s - T s_s$$

comme il se doit.

9.9 Fluctuations de l'énergie interne

★ ★ ★ ★ Afin de décrire les fluctuations de l'énergie interne, on considère un système fermé, rigide et diatherme constitué de N particules indiscernables à l'équilibre thermique avec un réservoir de chaleur à température T . Compte tenu de la distribution de probabilité canonique (9.85) pour N particules indiscernables, la valeur moyenne de l'énergie interne s'écrit⁽¹⁾,

$$\langle U \rangle = \sum_U U p_N (U) = \frac{1}{Z_N} \sum_U U e^{-\beta U} \quad \text{où} \quad Z_N = \sum_U e^{-\beta U}$$

La valeur moyenne de l'énergie interne élevée au carré s'écrit,

$$\langle U^2 \rangle = \sum_U U^2 p_N (U) = \frac{1}{Z_N} \sum_U U^2 e^{-\beta U}$$

Les fluctuations d'énergie interne sont caractérisées par la **variance** de l'énergie interne définie comme la valeur moyenne du carré de la déviation de l'énergie interne par rapport à sa valeur moyenne,

$$\sigma_U^2 = \left\langle \left(U - \langle U \rangle \right)^2 \right\rangle$$

⁽¹⁾ En statistique, la valeur moyenne s'appelle l'espérance.

La valeur moyenne de l'énergie interne par particule est définie comme,

$$\langle u \rangle = \sum_{i=1}^n U_i p(U_i)$$

- 1) Montrer que la variance de l'énergie interne s'écrit,

$$\sigma_U^2 = \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2$$

- 2) Montrer que la capacité thermique isochore C_V est donnée par,

$$C_V = \frac{\sigma_U^2}{k_B T^2}$$

- 3) Montrer que les fluctuations de l'énergie interne s'écrivent,

$$\frac{\sigma_U}{U} = \frac{\sqrt{c_V k_B T^2}}{\langle u \rangle} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

- 4) Pour un gaz parfait avec ν degrés de liberté, en déduire que les fluctuations de l'énergie interne deviennent,

$$\frac{\sigma_U}{U} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\nu}{2} N}}$$

- 5) Pour un solide indéformable, en déduire que les fluctuations de l'énergie interne deviennent,

$$\frac{\sigma_U}{U} = \frac{1}{\sqrt{3N}}$$

- 6) Interpréter ce résultat dans la limite thermodynamique, lorsque le nombre N de particules devient gigantesque.

9.9 Solution

- 1) La variance de l'énergie interne peut être développée par distributivité comme,

$$\begin{aligned} \sigma_U^2 &= \left\langle \left(U - \langle U \rangle \right)^2 \right\rangle = \left\langle U^2 - 2 \langle U \rangle U + \langle U \rangle^2 \right\rangle \\ &= \langle U^2 \rangle - 2 \langle U \rangle \langle U \rangle + \langle U \rangle^2 = \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2 \end{aligned}$$

- 2) La capacité thermique isochore s'écrit,

$$C_V = \left. \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right|_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{Z_N} \sum_U U e^{-\beta U} \right)$$

et se développe comme,

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{Z_N} \right) \sum_U U e^{-\beta U} + \frac{1}{Z_N} \sum_U U \frac{\partial e^{-\beta U}}{\partial T}$$

Compte tenu de la fonction de partition canonique (9.86) pour N particules indiscernables,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{Z_N} \right) = - \frac{1}{Z_N^2} \frac{\partial Z_N}{\partial T} = - \frac{1}{Z_N^2} \left(\sum_U \frac{\partial e^{-\beta U}}{\partial T} \right)$$

Ainsi, la capacité thermique isochore devient,

$$C_V = - \frac{1}{Z_N^2} \left(\sum_U \frac{\partial e^{-\beta U}}{\partial T} \right) \left(\sum_U U e^{-\beta U} \right) + \frac{1}{Z_N} \sum_U U \frac{\partial e^{-\beta U}}{\partial T}$$

À l'aide de $\beta = 1/k_B T$,

$$\frac{\partial e^{-\beta U}}{\partial T} = \frac{\partial e^{-\beta U}}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -U e^{-\beta U} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{k_B T} \right) = \frac{U e^{-\beta U}}{k_B T^2}$$

la capacité thermique isochore prend la forme suivante,

$$C_V = - \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{1}{Z_N} \sum_U U e^{-\beta U} \right)^2 + \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{1}{Z_N} \sum_U U^2 e^{-\beta U} \right)$$

et se réduit à,

$$C_V = \frac{1}{k_B T^2} \left(\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2 \right) = \frac{\sigma_U^2}{k_B T^2}$$

- 3) Compte tenu du résultat précédent, les fluctuations de l'énergie interne s'écrivent,

$$\frac{\sigma_U}{U} = \frac{\sqrt{C_V k_B T^2}}{U}$$

L'énergie interne (9.63) est le produit du nombre de particules et de la valeur moyenne de l'énergie interne par particule comme,

$$U = N \sum_{i=1}^n U_i p(U_i) = N \langle u \rangle$$

et la capacité thermique isochore est le produit du nombre de particules et de la capacité thermique isochore par particule,

$$C_V = N c_V$$

Ainsi, les fluctuations de l'énergie interne deviennent,

$$\frac{\sigma_U}{U} = \frac{\sqrt{c_V k_B T^2}}{\langle u \rangle} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

- 4) Pour un gaz parfait, la capacité thermique isochore par particule (9.183) est un multiple de la constante de Boltzmann,

$$c_V = \frac{C_V}{N} = \frac{\nu}{2} k_B$$

et l'énergie interne moyenne par particule (9.180) s'écrit,

$$\langle u \rangle = \frac{U}{N} = \frac{\nu}{2} k_B T$$

Ainsi, les fluctuations de l'énergie interne deviennent,

$$\frac{\sigma_U}{U} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\nu}{2} N}}$$

- 5) Pour un solide indéformable, la capacité thermique par particule (9.188) est un multiple de la constante de Boltzmann,

$$c_V = \frac{C}{N} = 3 k_B$$

et l'énergie interne moyenne par particule (9.184) s'écrit,

$$\langle u \rangle = \frac{U}{N} = 3 k_B T$$

Ainsi, les fluctuations de l'énergie interne deviennent,

$$\frac{\sigma_U}{U} = \frac{1}{\sqrt{3N}}$$

- 6) Dans la limite thermodynamique, lorsque le nombre N de molécules d'un gaz parfait ou d'un solide indéformable devient gigantesque, les fluctuations de l'énergie interne tendent vers zéro. L'énergie interne d'un gaz parfait ou d'un solide indéformable est alors égale à sa valeur moyenne obtenue dans une approche statistique.

9.13 Pression de radiation

★★★★★ Un gaz isotrope et homogène, constitué de N photons qui sont des « particules » de lumière, est enfermé dans une boîte cubique d'arrête L . On suppose que les parois sont des miroirs parfaitement réfléchissants. Par conséquent, les photons effectuent des collisions élastiques avec les parois de la boîte et ont un mouvement rectiligne uniforme entre deux collisions. On admet ici que l'énergie cinétique E d'un photon est lié à sa quantité de mouvement p par la vitesse de propagation de la lumière dans le vide,

$$E = p c$$

- Déterminer la pression de radiation p_r exercée par les photons sur les parois de la boîte en fonction de la densité volumique d'énergie interne u .
- À l'aide de la relation d'Euler et de la relation de Gibbs-Duhem, montrer que l'énergie interne s'écrit comme,

$$u = a T^4$$

où $a = 7.57 \cdot 10^{-16} \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^{-4}$ est une constante.

9.13 Solution

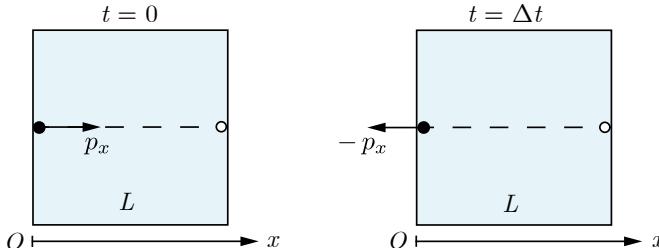


Fig. 9.1 En $t = 0$, le photon a une quantité de mouvement p_x . En $t = \Delta t$, le photon a une quantité de mouvement $-p_x$.

- On considère un photon qui a un mouvement rectiligne uniforme à la vitesse de la lumière c selon l'axe horizontal x . Initialement, le photon est en $x = 0$ avec une quantité de mouvement p_x . Au temps $t = \Delta t/2$, une collision élastique a lieu contre la paroi de droite en $x = L$. Au temps $t = \Delta t$, le photon est de nouveau en $x = 0$ avec une quantité de mouvement égale et opposée $-p_x$. D'après la 3^e loi de Newton, la force F_x exercée par la particule sur la paroi est égale et opposée à la force $-F_x$ exercée par la paroi de droite sur le photon. Un aller-retour du photon selon l'axe x a lieu durant un intervalle de temps,

$$\Delta t = \frac{2L}{c}$$

Durant cet intervalle de temps, la variation de quantité de mouvement du photon selon l'axe x , qui est due à la collision élastique avec la paroi de droite, s'écrit,

$$\Delta p_x = -2p_x$$

Durant un aller-retour du photon, l'interaction entre le photon et la paroi de droite satisfait la 2^e loi de Newton,

$$-F_x = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = -\frac{p_x c}{L}$$

La force moyenne exercée sur la paroi de droite par l'ensemble de tous les photons est,

$$\langle F \rangle = N \langle F_x \rangle = \frac{N}{L} c \langle p_x \rangle$$

Comme le gaz est isotrope et homogène, la quantité de mouvement moyenne est la même dans les trois directions de l'espace,

$$\langle p \rangle = \langle p_x \rangle + \langle p_y \rangle + \langle p_z \rangle = 3 \langle p_x \rangle$$

La force moyenne exercée sur la paroi de droite par l'ensemble de tous les photons est alors,

$$\langle F \rangle = N \langle F_x \rangle = \frac{N}{3L} c \langle p \rangle = \frac{N}{3L} \langle E \rangle$$

La pression de radiation exercée sur la paroi de droite de surface L^2 par l'ensemble de tous les photons est,

$$p_r = \frac{\langle F \rangle}{L^2} = \frac{N}{3L^3} \langle E \rangle = \frac{N}{3V} \langle E \rangle$$

où $V = L^3$. La densité d'énergie interne u du gaz de N photons d'énergie moyenne $\langle E \rangle$ s'écrit,

$$u = \frac{U}{V} = \frac{N}{V} \langle E \rangle$$

Ainsi, la pression de radiation p_r se réduit à,

$$p_r = \frac{1}{3} u$$

2) La relation de Gibbs-Duhem (4.9) pour le système s'écrit,

$$S dT - V dp_r = 0$$

L'entropie S du système tirée de la relation d'Euler (4.7) est donnée par,

$$S = \frac{U + p_r V}{T}$$

En substituant cette relation dans la précédente, on obtient,

$$\frac{U + p_r V}{T} dT - V dp_r = 0$$

Cette dernière relation divisée par le volume V du système devient,

$$\frac{u + p_r}{T} dT - dp_r = 0$$

Compte tenu de la pression de radiation,

$$p_r = \frac{1}{3} u \quad \text{et} \quad dp_r = \frac{1}{3} du$$

la relation précédente divisée par u s'écrit,

$$\frac{4}{3} \frac{dT}{T} - \frac{1}{3} \frac{du}{u} = 0$$

L'intégrale de cette relation de $u(T_0)$ à $u(T)$ s'écrit,

$$\int_{u(T_0)}^{u(T)} \frac{du'}{u'} = 4 \int_{T_0}^T \frac{dT'}{T'}$$

La solution de cette intégrale est,

$$\ln \left(\frac{u(T)}{u(T_0)} \right) = 4 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) = \ln \left(\frac{T^4}{T_0^4} \right)$$

Ainsi, par exponentiation,

$$\frac{u(T)}{u(T_0)} = \frac{T^4}{T_0^4}$$

Par conséquent, on obtient la densité d'énergie interne,

$$u(T) = a T^4$$

qui est liée à la **loi de Stefan-Boltzmann** qui donne l'exitance du rayonnement,

$$M(T) = \sigma T^4$$

La constante a s'écrit en termes de la constante de Stefan-Boltzmann $\sigma = 5,710^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ comme,

$$\sigma = \frac{1}{4} a c$$

9.14 Système à deux niveaux d'énergie

★★★★ Un système fermé de N particules à l'équilibre thermique avec un réservoir de température T est tel que l'énergie interne des particules peut prendre deux valeurs distinctes,

$$U_1 = U_0 \quad \text{et} \quad U_2 = U_0 + \Delta U \quad \text{où} \quad \Delta U > 0$$

- 1) Déterminer l'énergie interne totale U .
- 2) Déterminer la capacité thermique isochore C_V .
- 3) Déterminer l'entropie de Gibbs S comme fonction de la probabilité $p(U_2)$.
- 4) Déterminer la température T comme fonction de la probabilité $p(U_2)$.
- 5) Déterminer le paramètre β comme fonction de la probabilité $p(U_2)$.

9.14 Solution

- 1) La fonction de partition canonique (9.60) pour une particule dans un système avec deux niveaux d'énergie interne,

$$U_1 = U_0 \quad \text{et} \quad U_2 = U_0 + \Delta U$$

s'écrit,

$$Z = e^{-\beta U_1} + e^{-\beta U_2} = e^{-\beta U_0} (1 + e^{-\beta \Delta U})$$

La probabilité qu'une particule ait une énergie interne U_1 est donnée par la distribution canonique (9.61),

$$p(U_1) = \frac{e^{-\beta U_1}}{Z} = \frac{e^{-\beta U_0}}{e^{-\beta U_0} (1 + e^{-\beta \Delta U})} = \frac{1}{1 + e^{-\beta \Delta U}} = \frac{e^{\beta \Delta U}}{e^{\beta \Delta U} + 1}$$

de même que la probabilité qu'une particule ait une énergie interne U_2 ,

$$p(U_2) = \frac{e^{-\beta U_2}}{Z} = \frac{e^{-\beta U_0} e^{-\beta \Delta U}}{e^{-\beta U_0} (1 + e^{-\beta \Delta U})} = \frac{e^{-\beta \Delta U}}{1 + e^{-\beta \Delta U}} = \frac{1}{e^{\beta \Delta U} + 1}$$

Compte tenu de la relation (9.43), les nombres de particules N_1 et N_2 d'énergie interne U_1 et U_2 s'écrivent,

$$N_1 = N p(U_1) = \frac{N e^{\beta \Delta U}}{e^{\beta \Delta U} + 1} \quad \text{et} \quad N_2 = N p(U_2) = \frac{N}{e^{\beta \Delta U} + 1}$$

L'énergie interne (9.34) est donnée par,

$$U = N_1 U_1 + N_2 U_2$$

et s'écrit explicitement comme,

$$U = \frac{N e^{\beta \Delta U}}{e^{\beta \Delta U} + 1} U_0 + \frac{N}{e^{\beta \Delta U} + 1} (U_0 + \Delta U)$$

Finalement, elle se réduit à,

$$U = N \left(U_0 + \frac{\Delta U}{e^{\beta \Delta U} + 1} \right)$$

2) La capacité thermique isochore (5.14) est donnée par,

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = N \Delta U \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{e^{\beta \Delta U} + 1} \right) = -N \Delta U \frac{\frac{\partial e^{\beta \Delta U}}{\partial T}}{(e^{\beta \Delta U} + 1)^2}$$

et peut être mise sous la forme suivante,

$$C_V = N k_B (\beta \Delta U)^2 \frac{e^{\beta \Delta U}}{(e^{\beta \Delta U} + 1)^2}$$

Compte tenu de l'expression (9.67) de β , elle peut être exprimée en termes de la température (fig. 9.2),

$$C_V = N k_B \left(\frac{\Delta U}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Delta U}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\Delta U}{k_B T}} + 1 \right)^2}$$

Le pic de la capacité thermique isochore est appelée l'**anomalie de Schottky**.

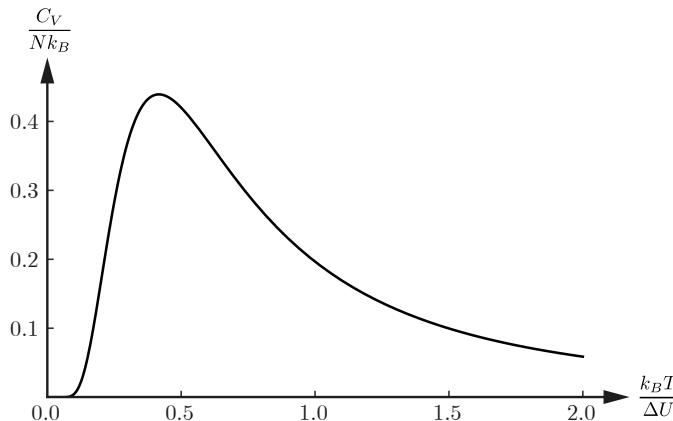


Fig. 9.2 La capacité thermique isochore normalisée C_V/Nk_B comme fonction de la température $k_B T/\Delta U$ normalisée.

3) L'entropie de Gibbs (9.47) s'écrit,

$$S = -Nk_B \left(p(U_1) \ln p(U_1) + p(U_2) \ln p(U_2) \right)$$

Compte tenu de la relation de normalisation des probabilités (9.46),

$$p(U_1) + p(U_2) = 1$$

l'entropie peut alors être mise sous la forme suivante (fig. 9.3),

$$S = -Nk_B \left((1 - p(U_2)) \ln (1 - p(U_2)) + p(U_2) \ln p(U_2) \right)$$

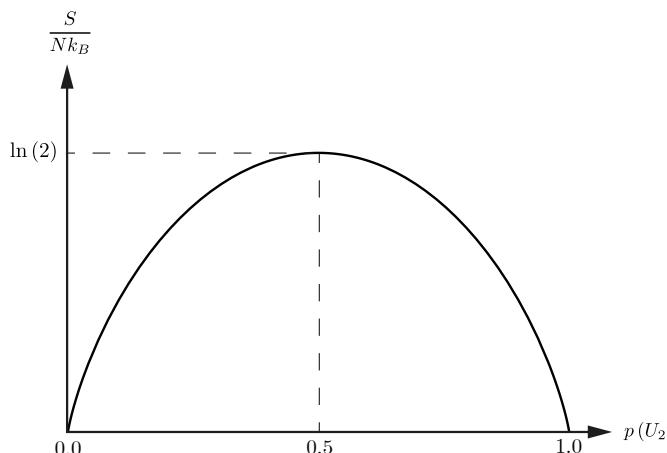


Fig. 9.3 L'entropie normalisée S/Nk_B comme fonction de la probabilité $p(U_2)$.

4) La température (2.16) s'écrit,

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial U}{\partial p(U_2)} \frac{\partial p(U_2)}{\partial S} = \frac{\partial U}{\partial p(U_2)} \left(\frac{\partial S}{\partial p(U_2)} \right)^{-1}$$

L'énergie interne est donnée par,

$$U = N \left(U_0 + \frac{\Delta U}{e^{\beta \Delta U} + 1} \right) = N U_0 + N \Delta U p(U_2)$$

La dérivée partielle de l'énergie interne s'écrit,

$$\frac{\partial U}{\partial p(U_2)} = N \Delta U$$

et la dérivée partielle de l'entropie est donnée par,

$$\frac{\partial S}{\partial p(U_2)} = N k_B \left(\ln \left(1 - p(U_2) \right) + 1 - \ln p(U_2) - 1 \right)$$

et s'écrit aussi comme,

$$\frac{\partial S}{\partial p(U_2)} = N k_B \ln \left(\frac{1 - p(U_2)}{p(U_2)} \right)$$

Finalement, la température peut s'écrire comme (fig. 9.4),

$$T = \frac{\Delta U}{k_B} \frac{1}{\ln \left(\frac{1 - p(U_2)}{p(U_2)} \right)}$$

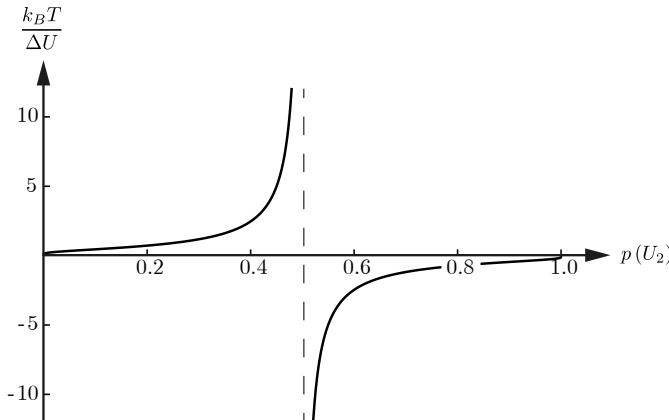


Fig. 9.4 La température normalisée $k_B T / \Delta U$ comme fonction de la probabilité $p(U_2)$.

La température T du réservoir est positive si $p(U_2) < 1/2$, elle diverge si $p(U_2) = 1/2$, et elle est négative si $p(U_2) > 1/2$. La divergence est due

au fait que l'entropie atteint un maximum lorsque la particule a la même probabilité d'avoir une énergie interne U_1 ou U_2 (fig. 9.4). La température négative est due au fait que le système s'ordonne lorsque son énergie interne U augmente. Les températures négatives se manifestent en particulier dans des systèmes avec un nombre fini de niveaux d'énergie.

- 5) Compte tenu de la définition (9.67), le paramètre β s'écrit (fig. 9.5),

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{\Delta U} \ln \left(\frac{1 - p(U_2)}{p(U_2)} \right)$$

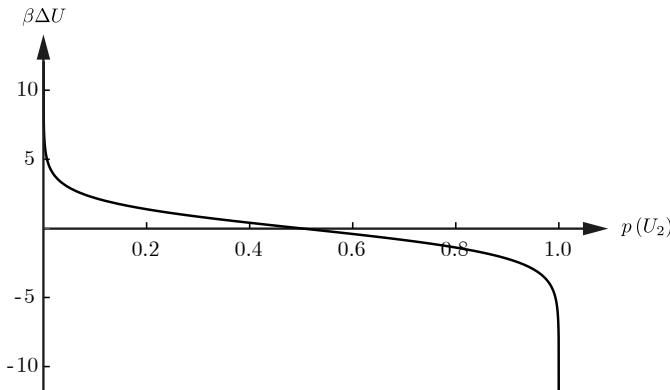


Fig. 9.5 Le paramètre thermique normalisé $\beta \Delta U$ comme fonction de la probabilité $p(U_2)$.

Le paramètre β ne diverge pas si $p(U_2) = 1/2$. C'est la raison pour laquelle ce paramètre joue un rôle plus fondamental en physique théorique que la température T .