

# Chapitre 9

## Thermodynamique statistique



Ludwig Eduard Boltzmann, 1844-1906



## 9.1 Thermodynamique statistique

9.1.1 Thermodynamique statistique

9.1.2 Descriptions macroscopique et microscopique

## 9.2 Entropie statistique

9.2.1 Entropie d'un mélange de gaz parfaits

9.2.2 Approximation de Stirling

9.2.3 Entropie d'un gaz parfait

9.2.4 Etats microscopique et macroscopique

9.2.5 Loi binomiale

9.2.6 Entropie de Boltzmann

## 9.3 Ensemble canonique

9.3.1 Loi multinomiale

9.3.2 Entropies de Gibbs et de Shannon

9.3.3 Distribution canonique

9.3.4 Fonction de partition et énergie interne

9.3.5 Température et énergie libre

## 9.4 Distribution de Maxwell-Boltzmann

- 9.4.1 Système discret de particules libres
- 9.4.2 Milieu continu de particules libres
- 9.4.3 Distribution des quantités de mouvement
- 9.4.4 Distribution de l'énergie
- 9.4.5 Distribution de la vitesse

## 9.5 Théorie cinétique des gaz

- 9.5.1 Energie cinétique moyenne
- 9.5.2 Gaz parfait dans une boîte

## 9.6 Théorème d'équipartition de l'énergie

- 9.6.1 Théorème d'équipartition de l'énergie
- 9.6.2 Gaz parfait
- 9.6.3 Solide

## 9.7 Applications

- 9.7.1 Variation de la pression atmosphérique avec l'altitude
- 9.7.2 Système magnétique à deux niveaux d'énergie

### 9.1 Thermodynamique statistique

#### 9.1.1 Thermodynamique statistique

#### 9.1.2 Descriptions macoscopique et microscopique

- **Approche thermodynamique** : dans une approche thermodynamique, on considère des variables d'états macroscopiques  $(U, V, N)$  décrivant les processus à l'échelle macroscopique. Ce faisant, on ignore les variables d'état microscopiques  $(q_1 \dots q_N, p_1 \dots p_N)$  décrivant les processus entre constituants élémentaires à l'échelle microscopique.
- **Approche statistique** : dans une approche statistique, on veut lier les états microscopiques aux états macroscopiques. Pour ce faire, on définit un ensemble statistique.
- **Ensemble statistique** : une collection d'états microscopiques qui coïncident avec les états macroscopiques dans lesquels le système est susceptible de se trouver compte tenu des contraintes extérieures imposées sur le système (états accessibles).
  - ① **Ensemble microcanonique** : système isolé :  $(U, V, N)$  constants
  - ② **Ensemble canonique** : système fermé et rigide :  $(V, N)$  constants
  - ③ **Ensemble grand-canonique** : système ouvert et rigide :  $(V)$  constant

- **Description macroscopique** : la quantité de matière est décrite en termes de moles  $\mathcal{N}_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  de constituants élémentaires (particules : molécules ou atomes).
- **Description microscopique** : la quantité de matière est décrite en termes de particules.
- **Approche microscopique** : on remplace les moles de particules par les particules. Il faut alors remplacer la constante des gaz parfaits  $R$  par la constante de Boltzmann  $k_B$  où  $R = \mathcal{N}_A k_B$ .
- **Descriptions** : microscopique et macroscopique

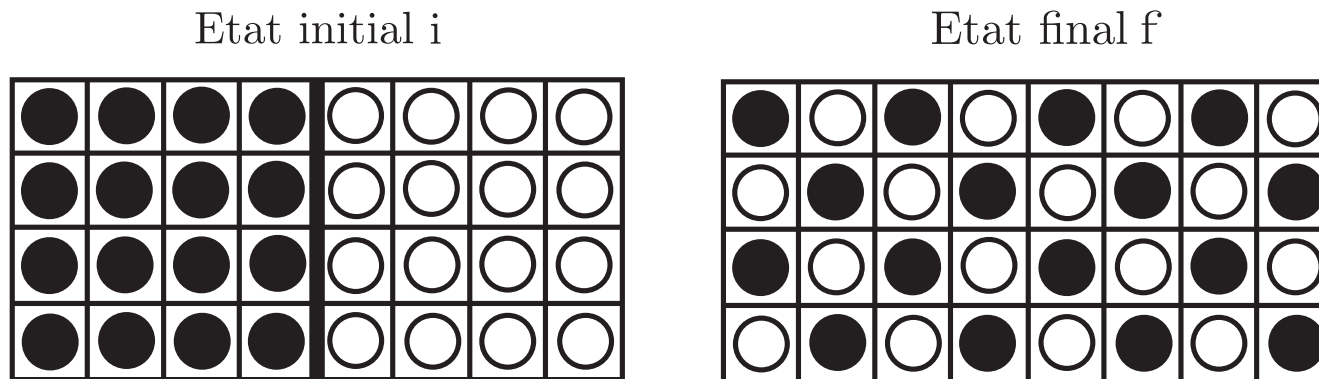
$$\underbrace{N}_{\text{moles}} R \longrightarrow \underbrace{N}_{\text{particules}} k_B \quad \text{où} \quad R = \mathcal{N}_A k_B \quad (9.1)$$

- **Equation d'état** : du gaz parfait constitué de  $N$  particules

$$pV = N k_B T \quad (9.2)$$

### 9.2 Entropie statistique

- 9.2.1 Entropie d'un mélange de gaz parfaits
- 9.2.2 Approximation de Stirling
- 9.2.3 Entropie d'un gaz parfait
- 9.2.4 Etats microscopique et macroscopique
- 9.2.5 Loi binomiale
- 9.2.6 Entropie de Boltzmann



- **Système isolé** : processus : gaz parfaits 1 et 2 mélangés à température  $T$  et pression  $p$  constantes.
- **Ensemble microcanonique** : système isolé :  $(U, V, N)$  constants
- **Etat initial  $i$**  : gaz parfaits distincts 1 et 2 à température  $T$  et pression  $p$  séparés par une paroi mobile et diatherme.
  - ① **Volumes** :  $V_1$  et  $V_2$
  - ② **Nombres de particules** :  $N_1$  et  $N_2$
- **Etat final  $f$**  : mélange homogène de gaz parfaits 1 et 2 à température  $T$  et pression  $p$  sans paroi (après diffusion).
  - ① **Volume** :  $V = V_1 + V_2$
  - ② **Nombre de particules** :  $N = N_1 + N_2$



- **Variations d'entropie** : processus isotherme (5.93) gaz parfaits : (9.3)

$$\Delta S_{1,i \rightarrow f} = N_1 k_B \ln \left( \frac{V_{1,f}}{V_{1,i}} \right) = N_1 k_B \ln \left( \frac{V}{V_1} \right) = -N_1 k_B \ln \left( \frac{V_1}{V} \right) > 0$$

$$\Delta S_{2,i \rightarrow f} = N_2 k_B \ln \left( \frac{V_{2,f}}{V_{2,i}} \right) = N_2 k_B \ln \left( \frac{V}{V_2} \right) = -N_2 k_B \ln \left( \frac{V_2}{V} \right) > 0$$

- **Variation d'entropie totale** : processus de mélange isotherme

$$\begin{aligned} \Delta S_{i \rightarrow f} &= \Delta S_{1,i \rightarrow f} + \Delta S_{2,i \rightarrow f} \\ &= -N k_B \left( \frac{N_1}{N} \ln \left( \frac{V_1}{V} \right) + \frac{N_2}{N} \ln \left( \frac{V_2}{V} \right) \right) > 0 \end{aligned} \quad (9.4)$$

- **Volumes initiaux** : gaz parfaits

$$V_1 = \frac{N_1 k_B T}{p} \quad \text{et} \quad V_2 = \frac{N_2 k_B T}{p} \quad (9.5)$$

- **Volume final** : gaz parfaits

$$V = V_1 + V_2 = \frac{(N_1 + N_2) k_B T}{p} = \frac{N k_B T}{p} \quad (9.6)$$

- **Variation d'entropie totale** : (9.5) et (9.6) dans (9.4)

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = -N k_B \left( \frac{N_1}{N} \ln \left( \frac{N_1}{N} \right) + \frac{N_2}{N} \ln \left( \frac{N_2}{N} \right) \right) > 0 \quad (9.7)$$

où  $\Delta S_{i \rightarrow f}$  est la variation d'entropie due au mélange des gaz parfaits.

- **Extensivité de l'entropie** : gaz parfaits

$$S(T, p, N_1, N_2) = S_1(T, p, N_1) + S_2(T, p, N_2) + \Delta S_{i \rightarrow f}(N_1, N_2) \quad (9.8)$$

- **Troisième principe** : (5.31) entropies initiales à température nulle

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_1(T, p, N_1) = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{T \rightarrow 0} S_2(T, p, N_2) = 0 \quad (9.9)$$

- **Troisième principe** : (5.30) et (9.9) entropie finale à température nulle

$$S(N_1, N_2) = \lim_{T \rightarrow 0} S(T, p, N_1, N_2) = \Delta S_{i \rightarrow f}(N_1, N_2) \quad (9.10)$$

- **Entropie** : à température quasi nulle (9.7) dans (9.10)

$$S(N_1, N_2) = -N k_B \left( \frac{N_1}{N} \ln \left( \frac{N_1}{N} \right) + \frac{N_2}{N} \ln \left( \frac{N_2}{N} \right) \right) \quad (9.11)$$

Lorsqu'on fait tendre la température  $T$  d'un mélange de gaz parfaits vers 0, l'entropie  $S$  dépend ne plus de la pression  $p$  ou de la température  $T$  car  $pV = N k_B T$ . L'entropie  $S(N_1, N_2)$  est uniquement une fonction des nombres de particules  $N_1$  et  $N_2$  de gaz parfaits 1 et 2.

- **Entropie** : (9.11) remis en forme

$$S(N_1, N_2) = k_B (N_1 \ln N + N_2 \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2) \quad (9.12)$$

- **Entropie** : (9.12) remis en forme avec  $N = N_1 + N_2$  : (9.13)

$$S(N_1, N_2) = k_B (N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2)$$

Afin de pouvoir interpréter statistiquement l'entropie (9.13), il faut l'exprimer en termes de factorielles grâce à l'**approximation de Stirling**.

- **Fonction Gamma** : généralisation de la factorielle :  $\Gamma : \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}_+$

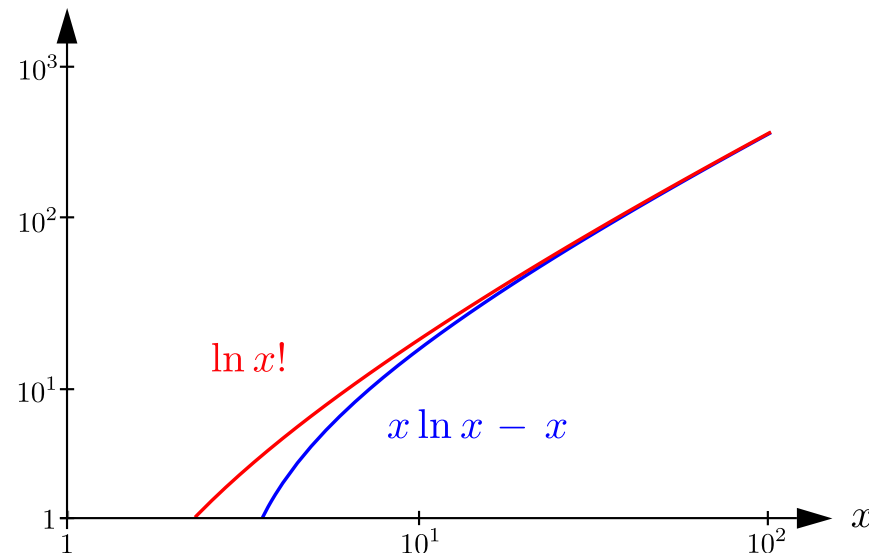
$$\Gamma(x+1) = \int_0^\infty t^x e^{-t} dt \quad (9.15)$$

- **Propriétés** : pour  $n \in \mathbb{N}$  : factorielle

$$\Gamma(n+1) = n! \quad \text{et} \quad \Gamma(n+1) = n \Gamma(n) \quad (9.16)$$

- **Approximation de Stirling** : si  $x \in \mathbb{R}_+$  est suffisamment grand

$$\ln(\Gamma(x+1)) \equiv \ln x! \simeq x \ln x - x \quad (9.17)$$



- **Approximation de Stirling** : si  $x \in \mathbb{R}_+$  est suffisamment grand

$$\ln x! \simeq x \ln x - x \quad (9.17)$$

- **Approximation de Stirling** : si  $n \in \mathbb{N}$  est suffisamment grand

$$\ln n! \simeq n \ln n - n \quad (9.14)$$

- **Entropie** : (9.13)

$$S(N_1, N_2) = k_B (N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2)$$

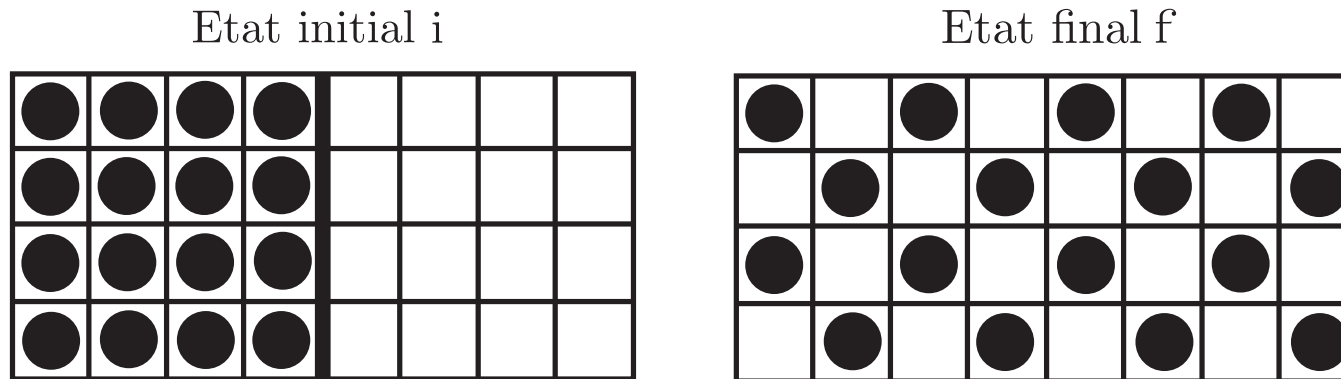
- **Entropie** : dans la limite des grands nombres (9.14) dans (9.13)

$$S(N_1, N_2) = k_B (\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!) \quad (9.18)$$

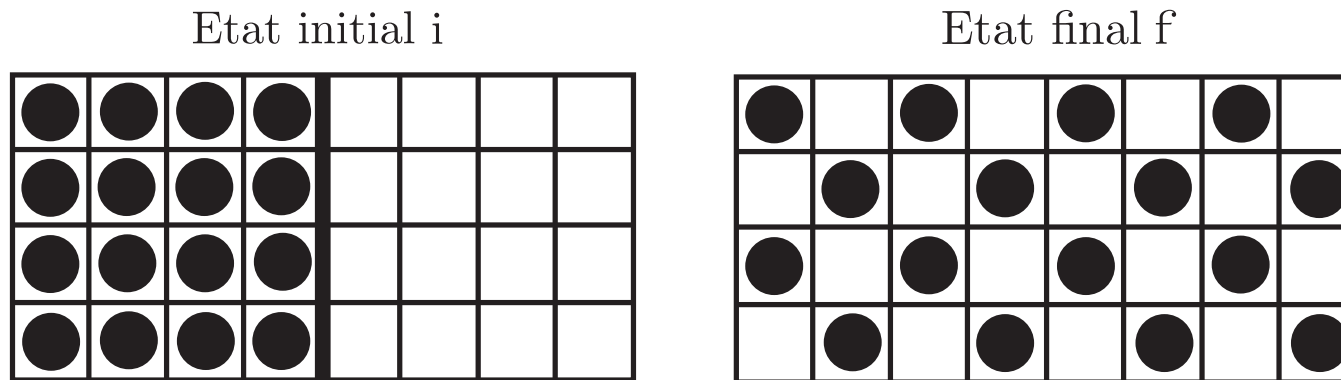
- **Entropie** : (9.18) remis en forme où  $N = N_1 + N_2$

$$S(N_1, N_2) = k_B \ln \left( \frac{N!}{N_1! N_2!} \right) \quad (9.19)$$

L'argument du logarithme est la combinaison de  $N_1$  particules de gaz parfait 1 et de  $N_2$  particules de gaz parfait 2 parmi  $N = N_1 + N_2$  particules de gaz parfaits donnant lieu à une **interprétation statistique**.



- **Système isolé** : processus : détente de Joule d'un gaz parfait 1 à température  $T$  et pression  $p$  constantes.
- **Ensemble microcanonique** : système isolé :  $(U, V, N)$  constants
- **Etat initial  $i$**  : gaz parfait à température  $T$  et pression  $p$  séparé d'un sous-système vide par une paroi mobile et diatherme.
  - ① **Volumes** :  $V_1$  (gaz) et  $V_2$  (vide)
  - ② **Nombres** :  $N_1$  (particules) et  $N_2$  (espaces vides)
- **Etat final  $f$**  : gaz parfait homogène (mélangé au vide) à température  $T$  et pression  $p$  sans paroi.
  - ① **Volume** :  $V = V_1 + V_2$
  - ② **Nombre total** :  $N = N_1 + N_2$



- **Entropie initiale** : somme des entropies dans les sous-systèmes (particules et vide)

$$\begin{aligned}
 S_i(N_1, N_2) &= S_{i1}(N_1, 0) + S_{i2}(0, N_2) \\
 &= k_B \ln \left( \frac{N_1!}{N_1! 0!} \right) + k_B \ln \left( \frac{N_2!}{N_2! 0!} \right) = 0
 \end{aligned}
 \tag{9.21}$$

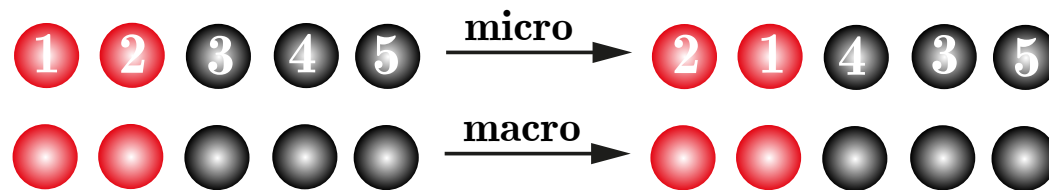
- **Entropie** : (9.19)

$$S(N_1, N_2) = S_f(N_1, N_2) - S_i(N_1, N_2) = k_B \ln \left( \frac{N!}{N_1! N_2!} \right)
 \tag{9.22}$$

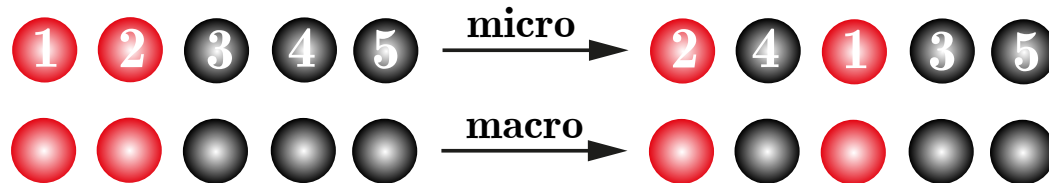
L'argument du logarithme est la combinaison de  $N_1$  particules de gaz parfait 1 et de  $N_2$  particules de gaz parfait 2 parmi  $N = N_1 + N_2$  particules de gaz parfaits donnant lieu à une **interprétation statistique**.

- **Etat microscopique, ou micro-état** : état dans lequel toutes les particules sont discernables. Si on permute deux particules identiques ou différentes, on modifie l'état microscopique.
- **Etat macroscopique, ou macro-état** : état dans lequel les particules d'un gaz parfait sont indiscernables. Si on permute deux particules identiques, on ne modifie pas l'état macroscopique. Si on permute deux particules différentes, on modifie l'état macroscopique.

### Etat macroscopique identique



### Etat macroscopique différent



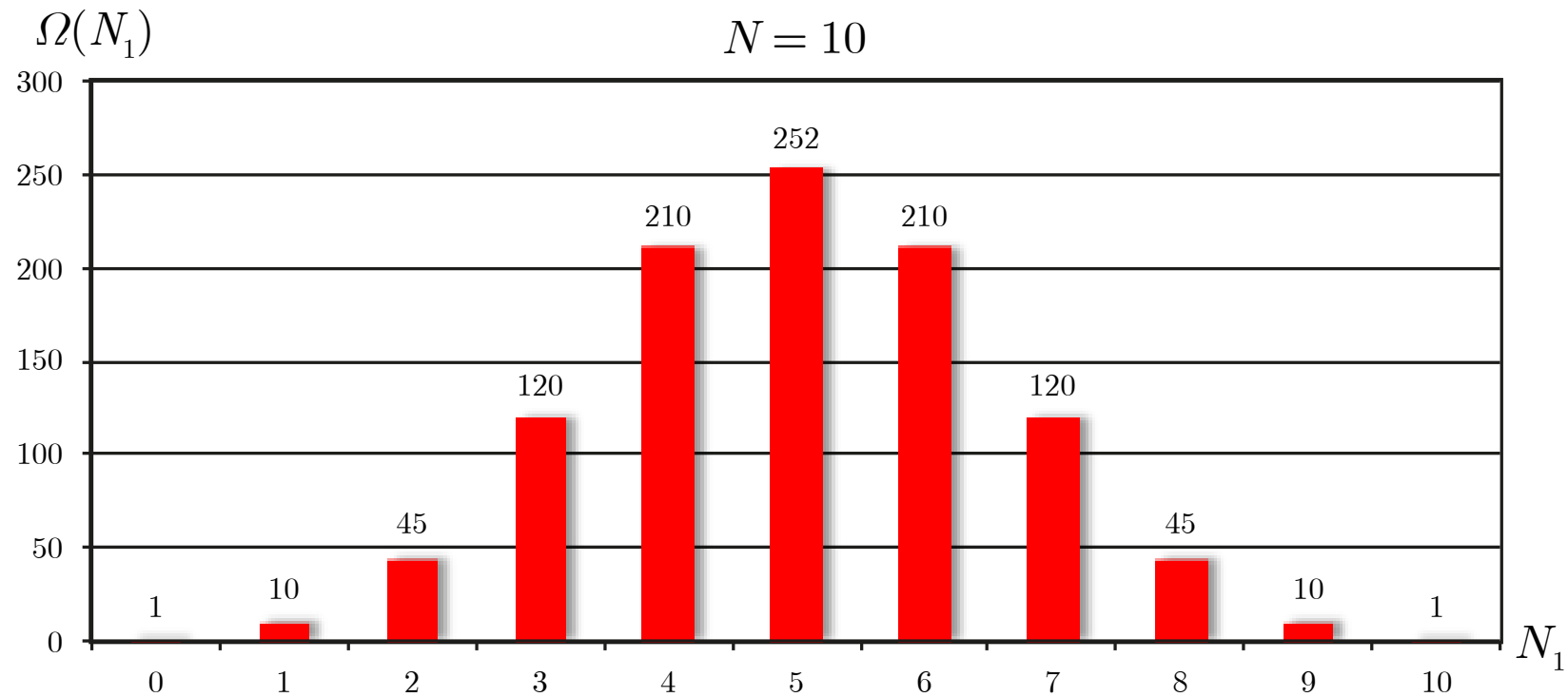


- **Postulat fondamental** : dans un système isolé, tous les micro-états ont la même probabilité de se réaliser dû aux fluctuations qui sont un processus aléatoire. Les micro-états (accessibles) ont donc une distribution de probabilité triviale.

$$p(N) = \frac{1}{N!} \quad (9.20)$$

- **Distribution de probabilités** : les macro-états ont des probabilités différentes de se réaliser. Les macro-états ont donc une distribution de probabilité non triviale.
- **Nombre de configurations** :  $\Omega$  : nombre de macro-états.
- **Système** :  $N_1$  particules de gaz parfait 1 et de  $N_2$  particules de gaz parfait 2 :  $N = N_1 + N_2$ .
- **Nombre de configurations** : nombre de combinaisons de  $N_1$  de particules parmi  $N = N_1 + N_2$  particules où les  $N_1$  particules de gaz 1 et les  $N_2$  particules de gaz 2 sont séparément indiscernables.

$$\Omega(N_1) = \frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \equiv \binom{N}{N_1} \quad (9.23)$$

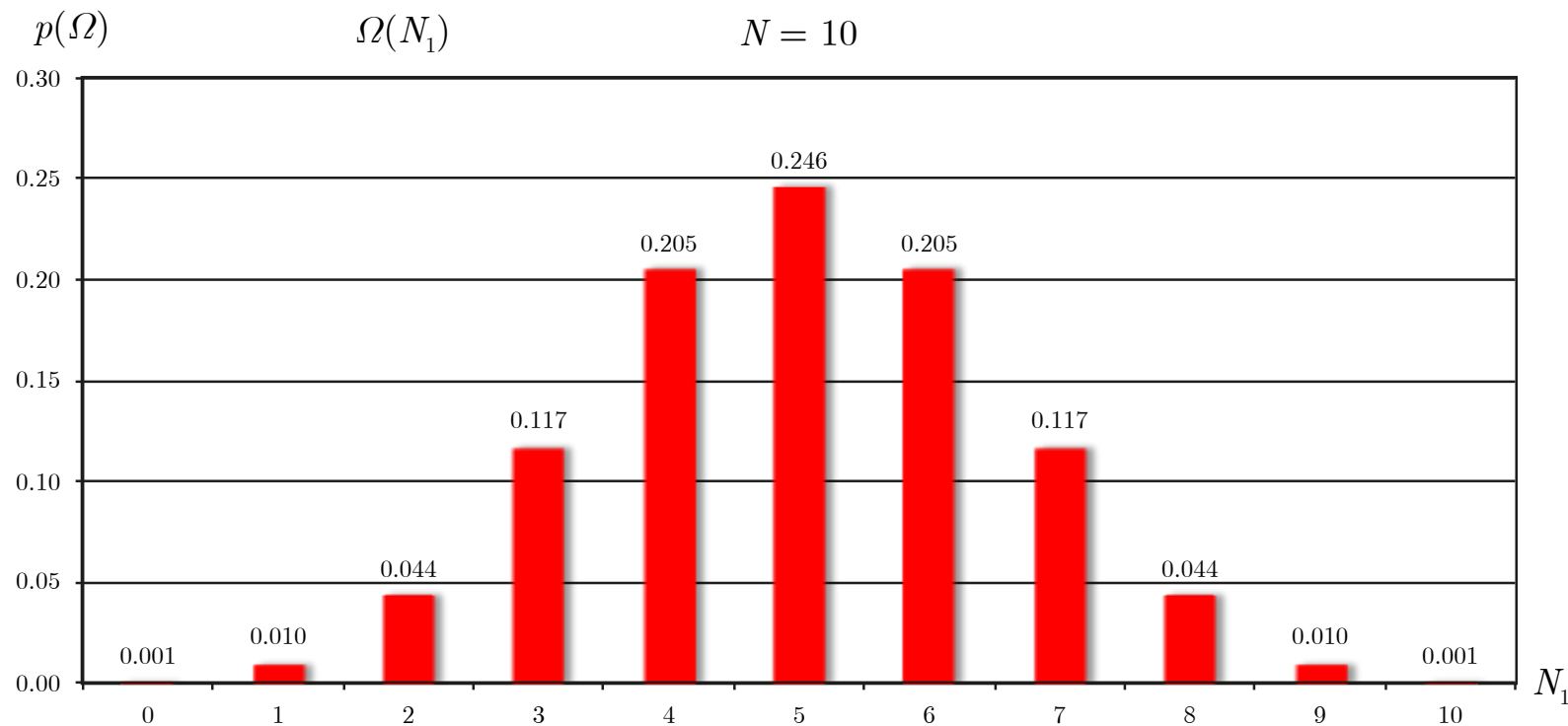


- **Nombre de configurations :**

$$\Omega(N_1) = \frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \equiv \binom{N}{N_1} \quad (9.23)$$

- **Nombre de configurations total : (9.24)**

$$\sum_{N_1=0}^N \Omega(N_1) = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} 1^{N_1} 1^{N-N_1} = (1 + 1)^N = 2^N$$



- **Loi binomiale** : probabilité que le système ait  $\Omega$  configurations

$$p(\Omega) = \frac{\Omega(N_1)}{\sum_{N_1=0}^N \Omega(N_1)} = \frac{1}{2^N} \binom{N}{N_1} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \quad (9.25)$$

- **Condition de normalisation** :

$$\sum_{N_1=0}^N p(\Omega) = \frac{1}{2^N} \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} 1^{N_1} 1^{N-N_1} = \frac{2^N}{2^N} = 1 \quad (9.26)$$



- **Planche de Galton** : on libère des billes identiques au centre d'un compartiment supérieur. Elles sont déviées dans leur chute de manière aléatoire par un réseau de clous disposés de manière régulière et symétrique. Elles terminent leur chute dans une série de compartiments. Le jeu télévisé *The Wall* utilise une planche de Galton.
- **Distribution** : la répartition des billes dans les compartiments illustre la loi de distribution de  $N_1$  molécules de gaz parfait 1 parmi  $N = N_1 + N_2$  molécules d'un mélange de gaz parfaits 1 et 2 (profil binomial).

- **Entropie et nombre de configuration** : (9.19) ou (9.22) et (9.23)

$$S(N_1, N_2) = k_B \ln \left( \frac{N!}{N_1! N_2!} \right) \quad \text{et} \quad \Omega(N_1) = \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

- **Entropie de Boltzmann** : (9.23) dans (9.19) ou (9.22)

$$S(\Omega) = k_B \ln \Omega \quad (9.27)$$

L'entropie  $S$  est une grandeur additive et le nombre de configurations  $\Omega$  est une grandeur multiplicative (9.17). Ainsi,  $S$  et  $\Omega$  sont liés par un logarithme. La constante de Boltzmann  $k_B$  est un quantum d'entropie.

- **Evolution des configurations** : état initial  $i \rightarrow f$  état final : (9.31)

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = S_f(\Omega_f) - S_i(\Omega_i) \geq 0 \quad \text{ainsi} \quad \Omega_f \geq \Omega_i \quad (\text{isolé})$$

- **Evolution des configurations** : état initial  $i \rightarrow f$  état final : (9.32)

$$\Omega_f = \Omega_i \quad (\text{réversible}) \quad \text{et} \quad \Omega_f > \Omega_i \quad (\text{irréversible})$$



- **Etat initial** : on place  $N_1$  boules blanches dans un compartiment et  $N_2$  boules noires dans un autre compartiment séparés par une grille métallique. L'entropie initiale  $S_i$  des boules blanches et noires séparées est nulle (indiscernabilité des boules : un seul macro-état).

$$S_i = k_B \ln(\Omega_1) + k_B \ln(\Omega_2) = k_B \ln\left(\frac{N_1!}{N_1!}\right) + k_B \ln\left(\frac{N_2!}{N_2!}\right) = 0 \quad (9.28)$$

- **Etat final** : en enlevant la grille, les boules se mélangent et l'entropie finale  $S_f$  est l'entropie de mélange (processus irréversible).

$$S_f = k_B \ln(\Omega_f) = k_B \ln\left(\frac{N!}{N_1!N_2!}\right) \quad \text{ainsi} \quad S_f > S_i \quad (9.29)$$

### 9.3 Ensemble canonique

9.3.1 Loi multinomiale

9.3.2 Entropies de Gibbs et de Shannon

9.3.3 Distribution canonique

9.3.4 Fonction de partition et énergie interne

9.3.5 Température et énergie libre

- **Ensemble canonique** : une collection d'états microscopiques qui coïncident avec les états macroscopiques à volume constant  $V$ , à nombre constant de particules  $N$ .
- **Niveaux d'énergie** : on considère un système fermé, rigide et diatherme avec  $n$  niveaux d'énergie discrets  $U_i$  où  $i = 1, \dots, n$ .
- **Nombre total de particules fixe** : le nombre de particules  $N_i$  de chaque niveau d'énergie interne  $U_i$  peut varier, mais le nombre total de particules  $N$  est fixe.

$$N = N(N_1, \dots, N_n) = \sum_{i=1}^n N_i = \text{cste} \quad (9.33)$$

- **Energie interne totale** : les particules peuvent changer de niveau d'énergie interne  $U_i$  et l'énergie interne  $U$  peut varier dû au transfert de chaleur avec le réservoir.

$$U = U(N_1, \dots, N_n) = \sum_{i=1}^n N_i U_i \quad (9.34)$$



- **Nombre de configurations** : de  $N$  particules dans  $n$  niveaux d'énergie  $U_i$  : (9.23) généralisée avec  $n$  types de permutations (indiscernabilité)

$$\Omega(N_1, \dots, N_n) = \frac{N!}{N_1! \dots N_n!} \equiv \binom{N}{N_1 \dots N_n} \quad (9.35)$$

- **Nombre de configurations total** : (9.36)

$$\sum_{\substack{N_1, \dots, N_n \\ N_1 + \dots + N_n = N}} \Omega(N_1, \dots, N_n) = \sum_{\substack{N_1, \dots, N_n \\ N_1 + \dots + N_n = N}} \binom{N}{N_1 \dots N_n} 1^{N_1} \dots 1^{N_n} = n^N$$

- **Loi multinomiale** : probabilité que le système ait  $\Omega$  configurations

$$p(\Omega) = \frac{\Omega(N_1, \dots, N_n)}{\sum_{\substack{N_1, \dots, N_n \\ N_1 + \dots + N_n = N}} \Omega(N_1, \dots, N_n)} = \frac{1}{n^N} \frac{N!}{N_1! \dots N_n!} \quad (9.37)$$

- **Condition de normalisation** : (9.38)

$$\sum_{\substack{N_1, \dots, N_n \\ N_1 + \dots + N_n = N}} p(\Omega) = \frac{1}{n^N} \sum_{\substack{N_1, \dots, N_n \\ N_1 + \dots + N_n = N}} \binom{N}{N_1 \dots N_n} 1^{N_1} \dots 1^{N_n} = \frac{n^N}{n^N} = 1$$

- **Nombre de configurations** :  $N$  particules dans  $n$  niveaux d'énergie  $U_i$

$$\Omega(N_1, \dots, N_n) = \frac{N!}{N_1! \dots N_n!} \quad (9.35)$$

- **Entropie de Boltzmann** : (9.35) dans (9.27)

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \left( \frac{N!}{N_1! \dots N_n!} \right) \quad (9.39)$$

- **Entropie de Boltzmann** : (9.39) remise en forme

$$S = k_B \ln N! - k_B \sum_{i=1}^n \ln N_i! \quad (9.40)$$

- **Approximation de Stirling** :

$$\ln n! \simeq n \ln n - n \quad (9.14)$$

- **Entropie de Boltzmann** : (9.14) dans (9.40)

$$S = k_B (N \ln N - N) - k_B \sum_{i=1}^n (N_i \ln N_i - N_i) \quad (9.41)$$

- **Entropie de Boltzmann : (9.41)**

$$S = k_B (N \ln N - N) - k_B \sum_{i=1}^n (N_i \ln N_i - N_i) \quad \text{où} \quad \sum_{i=1}^n N_i = N$$

- **Entropie de Boltzmann : (9.41) remise en forme**

$$S = k_B N \ln N - k_B \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i \quad (9.42)$$

- **Probabilité : particule d'énergie interne  $U_i$**

$$p(U_i) = \frac{N_i}{N} \quad (9.43)$$

- **Entropie de Boltzmann :**

$$S = k_B N \ln N - k_B \sum_{i=1}^n N p(U_i) \ln (N p(U_i)) \quad (9.44)$$

- **Entropie de Boltzmann** : (9.44) version développée : (9.45)

$$S = k_B N \ln N - k_B N \ln N \sum_{i=1}^n p(U_i) - k_B N \sum_{i=1}^n p(U_i) \ln(p(U_i))$$

- **Condition de normalisation** : probabilités

$$\sum_{i=1}^n p(U_i) = 1 \quad (9.46)$$

- **Entropie de Gibbs** : (9.46) dans (9.45)

$$S = -N k_B \sum_{i=1}^n p(U_i) \ln(p(U_i)) \quad (9.47)$$

- **Théorie de l'information** : l'entropie de Shannon est une grandeur sans dimension qui quantifie l'information d'une variable aléatoire  $x_i$  binaire.

- **Entropie de Shannon** :

$$H = - \sum_{i=1}^n p(x_i) \log_2(p(x_i)) \quad (9.48)$$

- **Distribution canonique** : cette distribution est définie lorsque les  $N$  particules sont à l'équilibre dans les  $n$  niveaux d'énergie interne.
- **Etat d'équilibre** : d'après la condition d'équilibre du deuxième principe, l'entropie  $S$  est maximale compte tenu des contraintes imposées par le nombre total  $N$  de particules et l'énergie interne totale  $U$  à l'équilibre.
- **Fonction de Lagrange** : décrit l'entropie  $S$  sous contraintes : (9.49)

$$\mathcal{L}(S, \{N_i\}) = S - \alpha k_B \left( \sum_{i=1}^n N_i - N \right) - \beta k_B \left( \sum_{i=1}^n N_i U_i - U \right)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont appelés multiplicateurs de Lagrange.

- **Extréma de la fonction de Lagrange** : (9.49)

$$\delta \mathcal{L}(S, \{N_i\}) = \delta S - \alpha k_B \sum_{i=1}^n \delta N_i - \beta k_B \sum_{i=1}^n U_i \delta N_i = 0 \quad (9.50)$$

- **Variation de l'entropie de Boltzmann** : (9.42) donne (9.51)

$$\delta S = -k_B \sum_{i=1}^n \delta (N_i \ln N_i) = -k_B \sum_{i=1}^n \left( \ln N_i \delta N_i + N_i \delta (\ln N_i) \right)$$

- **Variation de l'entropie de Boltzmann :**

$$\delta S = -k_B \sum_{i=1}^n \left( \ln N_i \delta N_i + N_i \delta (\ln N_i) \right) \quad (9.51)$$

- **Identité variationnelle :**

$$\delta (\ln N_i) = \frac{\delta N_i}{N_i} \quad (9.52)$$

- **Variation de l'entropie de Boltzmann :** (9.52) dans (9.51)

$$\delta S = -k_B \sum_{i=1}^n (\ln N_i + 1) \delta N_i \quad (9.53)$$

- **Extréma de la fonction de Lagrange :**

$$\delta \mathcal{L}(S, \{N_i\}) = \delta S - \alpha k_B \sum_{i=1}^n \delta N_i - \beta k_B \sum_{i=1}^n U_i \delta N_i = 0 \quad (9.50)$$

- **Extréma liés :** (9.53) dans (9.50)

$$-k_B \sum_{i=1}^n (\ln N_i + 1 + \alpha + \beta U_i) \delta N_i = 0 \quad (9.54)$$

- **Condition** : (9.54) doit être satisfaite pour tout  $\delta N_i$

$$1 + \ln N_i + \alpha + \beta U_i = 0 \quad (9.55)$$

- **Nombre de particules** : d'énergie interne  $U_i$  (9.55)

$$N_i = e^{-(1+\alpha)} e^{-\beta U_i} \quad (9.56)$$

- **Probabilité** : particule d'énergie interne  $U_i$  (9.43)

$$p(U_i) = \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta U_i}}{N e^{1+\alpha}} \quad (9.57)$$

- **Nombre de particules total** : (9.56)

$$N = \sum_{j=1}^n N_j = e^{-(1+\alpha)} \sum_{j=1}^n e^{-\beta U_j} \quad (9.58)$$

- **Distribution canonique** : (9.58) dans (9.57)

$$p(U_i) = \frac{e^{-\beta U_i}}{\sum_{j=1}^n e^{-\beta U_j}} \quad (9.59)$$

- **Fonction de partition canonique** : pour une particule

$$Z = \sum_{j=1}^n e^{-\beta U_j} \quad (9.60)$$

- **Distribution canonique** : (9.60) dans (9.59)

$$p(U_i) = \frac{e^{-\beta U_i}}{Z} \quad (9.61)$$

- **Rapport de probabilités des niveaux d'énergie interne** : (9.61)

$$\frac{p(U_i)}{p(U_j)} = \frac{e^{-\beta U_i}}{e^{-\beta U_j}} \quad (9.62)$$

- **Energie interne** : ensemble canonique (9.61) et (9.43) dans (9.34)

$$U = \sum_{i=1}^n N_i U_i = \sum_{i=1}^n N U_i p(U_i) = \frac{N}{Z} \sum_{i=1}^n U_i e^{-\beta U_i} \quad (9.63)$$



- **Entropie de Gibbs :** (9.61) dans (9.47)

$$\begin{aligned}
 S &= -k_B N \sum_{i=1}^n p(U_i) \ln \left( \frac{e^{-\beta U_i}}{Z} \right) \\
 &= k_B N \sum_{i=1}^n p(U_i) \left( \ln Z + \beta U_i \right) \\
 &= k_B \left( N \ln Z \sum_{i=1}^n p(U_i) + \beta \sum_{i=1}^n N p(U_i) U_i \right)
 \end{aligned} \tag{9.64}$$

- **Entropie de Gibbs :** (9.46) et (9.63) dans (9.64)

$$S = k_B (N \ln Z + \beta U) \tag{9.65}$$

- **Température :** (9.65) dans (2.16)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = k_B \frac{\partial}{\partial U} (N \ln Z + \beta U) = k_B \beta \tag{9.66}$$

- **Multiplicateur de Lagrange :** (9.66)

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \tag{9.67}$$

- **Entropie de Gibbs :**

$$S = k_B (N \ln Z + \beta U) \quad (9.65)$$

- **Multiplicateur de Lagrange :**

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (9.67)$$

- **Energie interne :** (9.67) dans (9.65)

$$U = T S - N k_B T \ln Z \quad (9.68)$$

- **Energie libre :** (4.7)

$$F = U - T S \quad (9.69)$$

- **Energie libre :** (9.68) dans (9.69)

$$F = - N k_B T \ln Z \quad (9.70)$$

### 9.4 Distribution de Maxwell-Boltzmann

- 9.4.1 Système discret de particules libres
- 9.4.2 Milieu continu de particules libres
- 9.4.3 Distribution des quantités de mouvement
- 9.4.4 Distribution de l'énergie
- 9.4.5 Distribution de la vitesse

- **Système discret** :  $N$  particules libres de masse identique  $m$  réparties sur  $n$  niveaux d'énergie  $E_i$  où  $i = 1, \dots, n$ .
- **Energie interne** : l'énergie interne macroscopique  $U$  du système est la somme des énergies cinétiques microscopiques  $E_i$  des  $N_i$  particules libres réparties sur les  $n$  niveaux d'énergie.

$$U = \sum_{i=1}^n N_i E_i = N \sum_{i=1}^n E_i p(E_i) \quad (9.119)$$

- **Probabilité** : particule sur le niveau d'énergie  $E_i$  : distribution canonique

$$p(E_i) = \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (9.120)$$

- **Energie cinétique** : d'une particule sur le niveau d'énergie  $E_i$

$$E_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} \quad (9.121)$$

- **Probabilité** : particule de quantité de mouvement  $\mathbf{p}_i = (p_{ix}, p_{iy}, p_{iz})$

$$p(p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) = \frac{1}{Z} \exp \left( - \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2mk_B T} \right) \quad (9.122)$$

- **Milieu continu** : continuum de particules libres de masse identique  $m$  et de quantité de mouvement  $\mathbf{p}$  qui varie continument.
- **Fonction de distribution** : probabilité d'avoir une particule de quantité de mouvement  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$  : généralisation de (9.122)

$$f(p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{Z_p} \exp \left( - \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T} \right) \quad (9.123)$$

- **Condition de normalisation** : somme continue de probabilité

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = 1 \quad (9.124)$$

- **Paramétrisation** : pour obtenir la fonction de distribution de la norme des quantités de mouvements, on remplace les coordonnées cartésiennes par les coordonnées sphériques dans l'espace de phase.

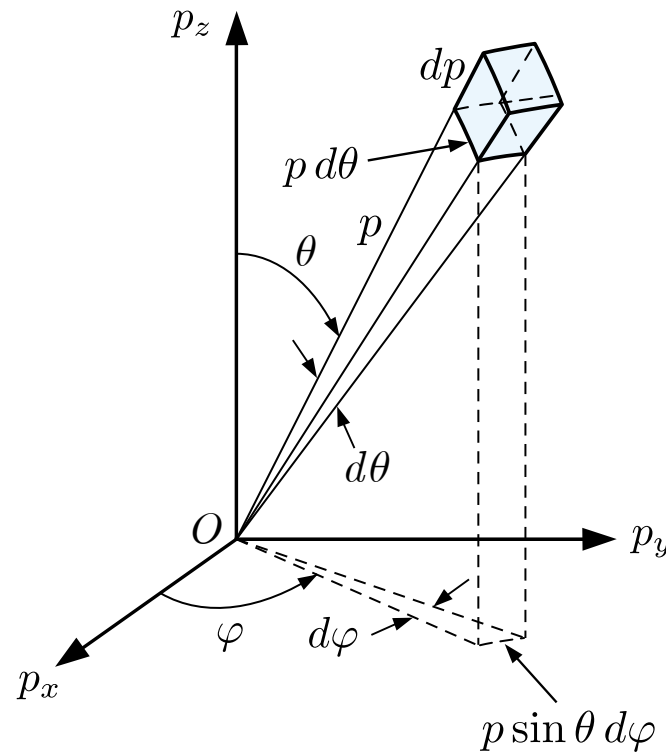
$$f(p) \equiv f(p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{Z_p} \exp \left( - \frac{p^2}{2mk_B T} \right) \quad (9.125)$$

- **Changement de variables** : volume infinitésimal de l'espace de phase

$$dp_x dp_y dp_z = p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi \quad (9.126)$$

- **Volume infinitésimal : espace de phase**

$$dp_x dp_y dp_z = p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi \quad (9.126)$$



- **Angle solide d'une sphère :  $\theta \in [0, \pi)$  et  $\varphi \in [0, 2\pi)$**

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi \quad (9.128)$$

- **Condition de normalisation** : (9.125) et (9.126) dans (9.124)

$$\int_0^\infty f(p) p^2 dp \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 1 \quad (9.127)$$

- **Condition de normalisation** : (9.125) et (9.128) dans (9.127)

$$\int_0^\infty \frac{4\pi}{Z_p} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) p^2 dp = 1 \quad (9.129)$$

- **Constante de normalisation** : (9.129) remis en forme

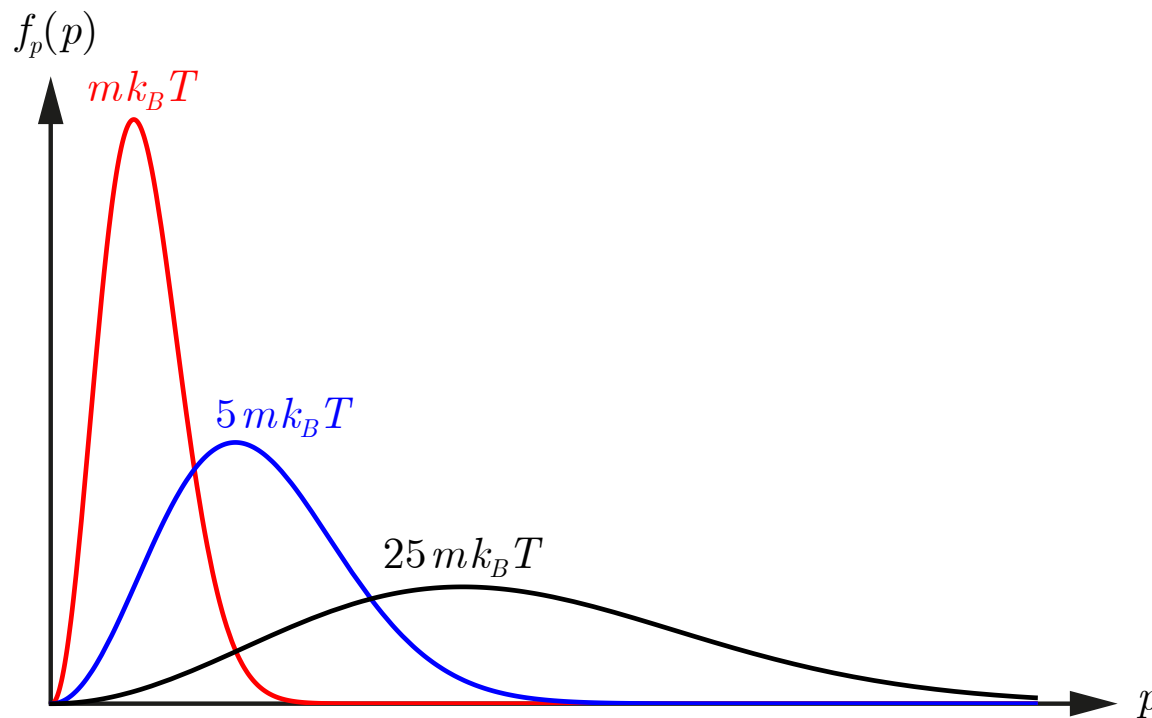
$$Z_p = \int_0^\infty 4\pi p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) dp = (2\pi mk_B T)^{3/2} \quad (9.130)$$

- **Condition de normalisation** : fonction de distribution  $f_p(p)$

$$\int_0^\infty f_p(p) dp = 1 \quad (9.131)$$

- **Fonction de distribution** : (9.130) dans (9.129) et (9.131)

$$f_p(p) = \left( \frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} 4\pi p^2 \exp \left( -\frac{p^2}{2m k_B T} \right) \quad (9.132)$$



- 1 **Dispersion** :  $\sigma_p = \sqrt{m k_B T}$  augmente si  $T$  ou  $m$  augmente
- 2 **Regroupement** :  $\sigma_p = \sqrt{m k_B T}$  diminue si  $T$  ou  $m$  diminue



- **Fonction de distribution** : de la quantité de mouvement

$$f_p(p) = \left( \frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} 4\pi p^2 \exp \left( -\frac{p^2}{2m k_B T} \right) \quad (9.132)$$

- **Energie cinétique** : (9.121) milieu continu

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad \text{ainsi} \quad p^2 = 2mE \quad \text{et} \quad p = \sqrt{2mE} \quad (9.134)$$

- **Dérivée de la quantité de mouvement** :

$$\frac{dp}{dE} = \sqrt{\frac{m}{2E}} \quad (9.135)$$

- **Probabilité** : volume infinitésimal de l'espace de phase

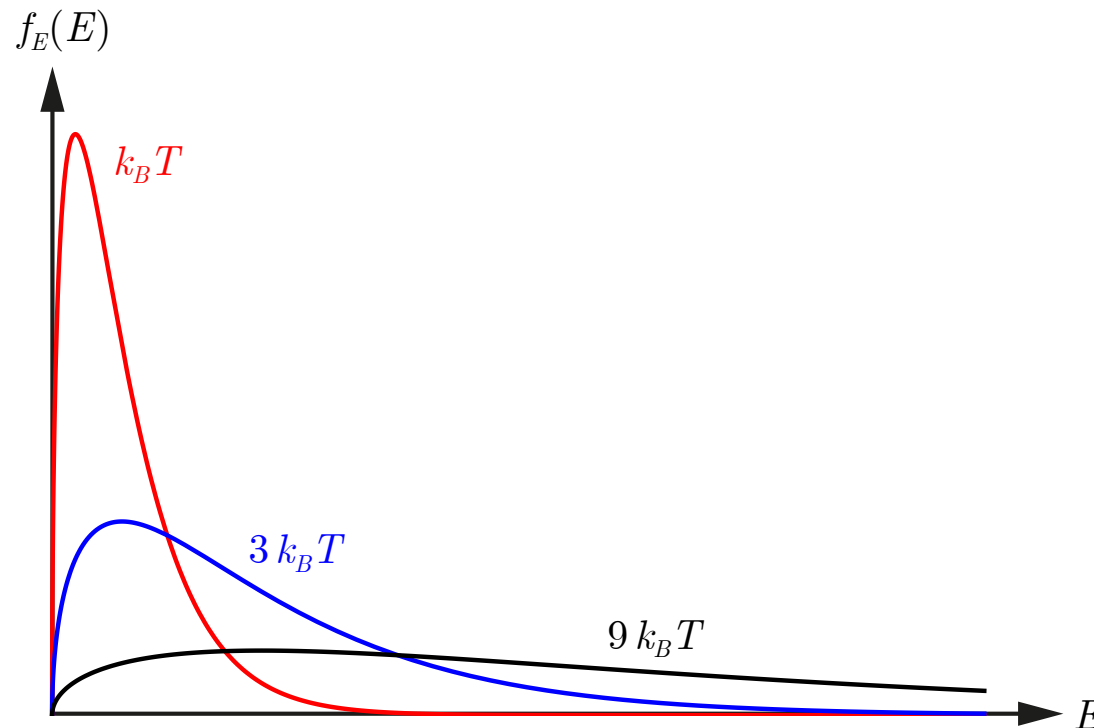
$$f_E(E) dE = f_p(p) dp \quad (9.136)$$

- **Fonction de distribution** : énergie (9.135) dans (9.136)

$$f_E(E) = \frac{dp}{dE} f_p(p) = \sqrt{\frac{m}{2E}} f_p(\sqrt{2mE}) \quad (9.137)$$

- **Fonction de distribution** : (9.132) et (9.134) dans (9.137)

$$f_E(E) = \frac{2\pi}{(\pi k_B T)^{3/2}} \sqrt{E} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (9.138)$$



- 1 **Dispersion** :  $\sigma_E = \sqrt{k_B T}$  augmente si  $T$  augmente
- 2 **Regroupement** :  $\sigma_E = \sqrt{k_B T}$  diminue si  $T$  diminue

- **Fonction de distribution** : de la quantité de mouvement

$$f_p(p) = \left( \frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} 4\pi p^2 \exp \left( - \frac{p^2}{2m k_B T} \right) \quad (9.132)$$

- **Vitesse** :

$$p = mv \quad (9.140)$$

- **Dérivée de la quantité de mouvement** :

$$\frac{dp}{dv} = m \quad (9.141)$$

- **Probabilité** : volume infinitésimal de l'espace de phase

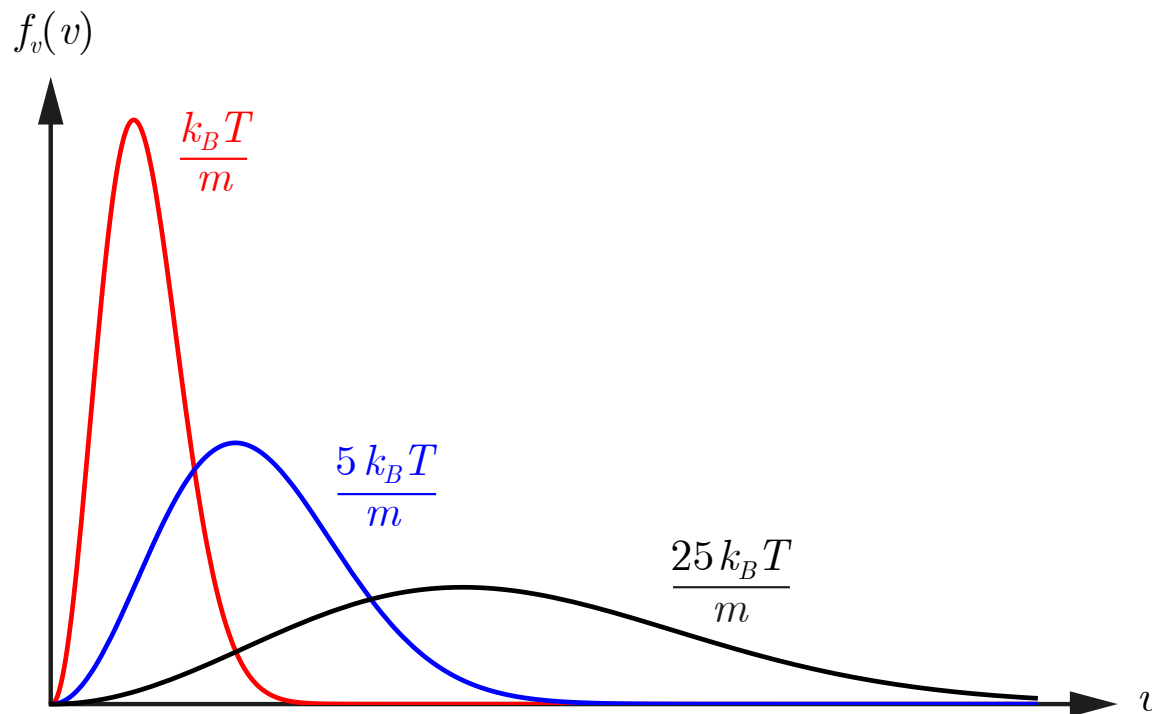
$$f_v(v) dv = f_p(p) dp \quad (9.142)$$

- **Fonction de distribution** : vitesse (9.141) dans (9.142)

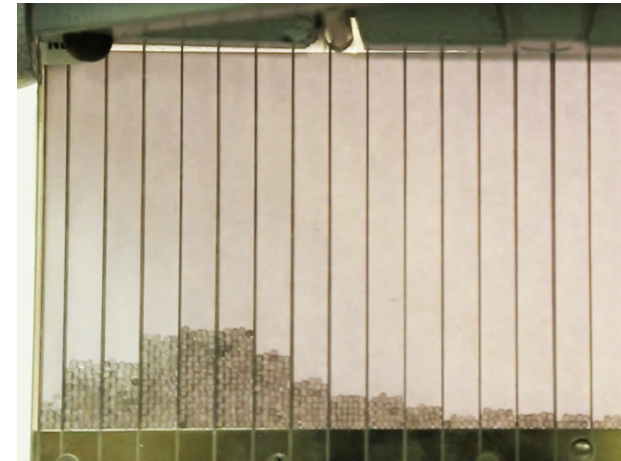
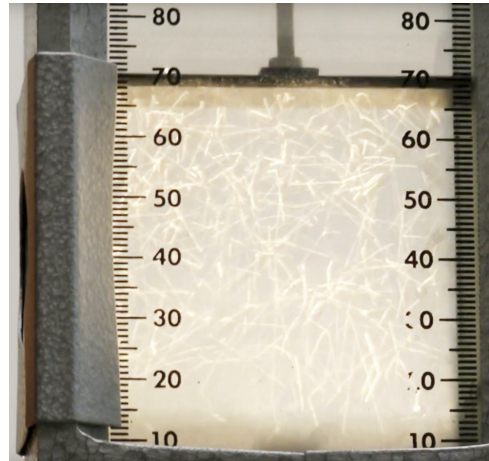
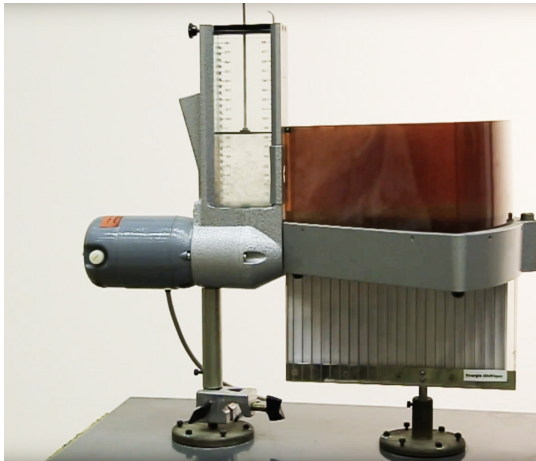
$$f_v(v) = \frac{dp}{dv} f_p(p) = m f_p(mv) \quad (9.143)$$

- **Fonction de distribution** : (9.132) et (9.140) dans (9.143)

$$f_v(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad (9.144)$$



- 1 **Dispersion** :  $\sigma_v = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$  augmente si  $T$  augmente ou  $m$  diminue
- 2 **Regroupement** :  $\sigma_v = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$  diminue si  $T$  diminue ou  $m$  augmente



- Des billes métalliques dans une boîte sont mises en mouvement grâce au mouvement d'oscillation rapide de la plaque inférieure de la boîte. Elles effectuent des collisions élastiques entre elles et avec les parois de la boîte.
- Un petit trou sur le côté de la boîte laisse s'échapper les billes qui terminent leur course dans des compartiments de largeur identique.
- La répartition des billes dans les compartiments se fait selon leur vitesse d'éjection à la sortie du trou. Cette répartition suit une distribution de Maxwell-Boltzmann de la vitesse.

- **Vitesse la plus probable :** qui maximise  $f_v(v)$  (9.145)

$$\frac{df_v(v)}{dv} = - \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 8\pi v \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \left( \frac{mv^2}{2k_B T} - 1 \right) = 0$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (9.147)$$

- **Vitesse moyenne :**

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f_v(v) dv \quad (9.149)$$

$$= \int_0^\infty \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^3 \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

- **Vitesse quadratique moyenne :**  $\bar{v} < \langle v \rangle < \sqrt{\langle v^2 \rangle}$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 f_v(v) dv \quad (9.151)$$

$$= \int_0^\infty \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^4 \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv = \frac{3k_B T}{m}$$

### 9.5 Théorie cinétique des gaz

9.5.1 Energie cinétique moyenne

9.5.2 Gaz parfait dans une boîte

- **Système** : continuum de particules libres de masse identique  $m$  et de vitesse de norme  $v$  qui varie continument.

- **Energie cinétique moyenne** :

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad (9.153)$$

- **Vitesse quadratique moyenne** :

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3 k_B T}{m} \quad (9.151)$$

- **Energie cinétique moyenne** : (9.151) dans (9.153)

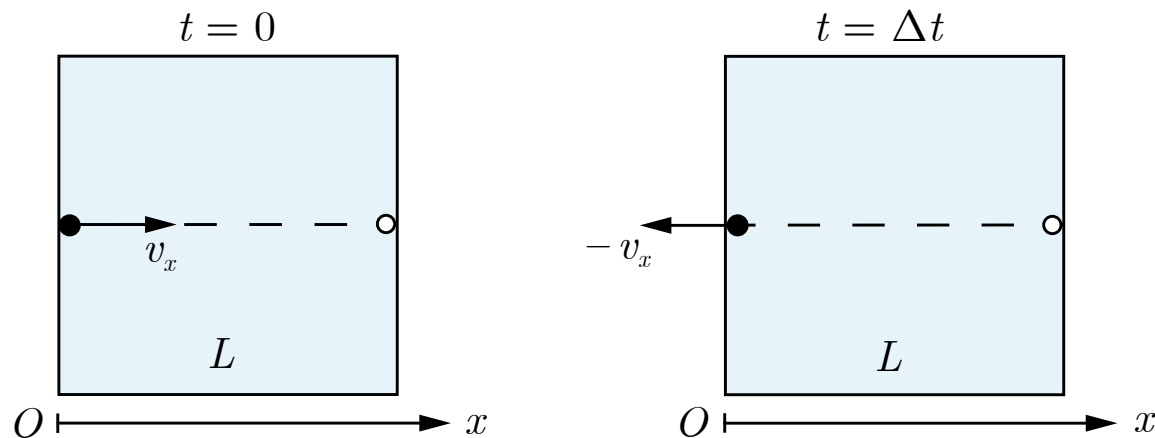
$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (9.154)$$

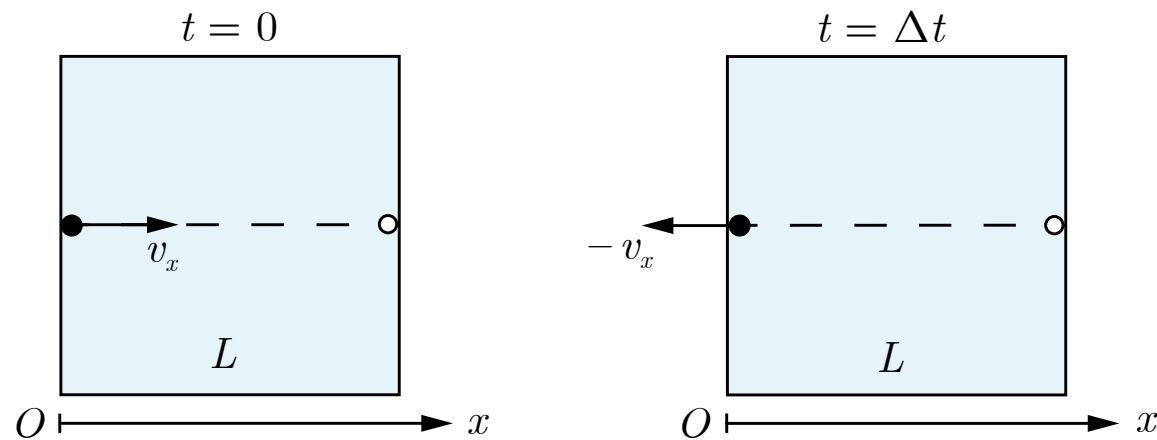
L'équation (9.154) n'est valable que pour un gaz de particules avec 3 degrés de libertés (atomes).

- **Température** : la température  $T$  d'un gaz macroscopique de particules libres est une mesure de l'agitation moléculaire microscopique  $\langle v^2 \rangle$ .



- **Système** : gaz parfait de  $N$  particules libres qui effectuent des collisions élastiques avec les parois d'une boîte cubique d'arrête  $L$  et ont un mouvement rectiligne uniforme entre deux collisions.
- **Particule** : mouvement rectiligne uniforme selon l'axe horizontal  $Ox$ 
  - 1 **Condition initiale** :  $x(0) = 0$  et  $v_x(0) = v_x > 0$
  - 2 **Collision élastique** :  $x\left(\frac{\Delta t}{2}\right) = L$
  - 3 **Condition finale** :  $x(\Delta t) = 0$  et  $v_x(\Delta t) = -v_x < 0$
  - 4 **Force** :  $F_x$  exercée par la particule sur la paroi en  $x = L$
  - 5 **3<sup>e</sup> loi de Newton** : force  $-F_x$  exercée par la paroi sur la particule





- **2<sup>e</sup> loi de Newton** : durant un aller-retour

$$-F_x = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} \quad (9.157)$$

- **Collision élastique** : variation de la quantité de mouvement

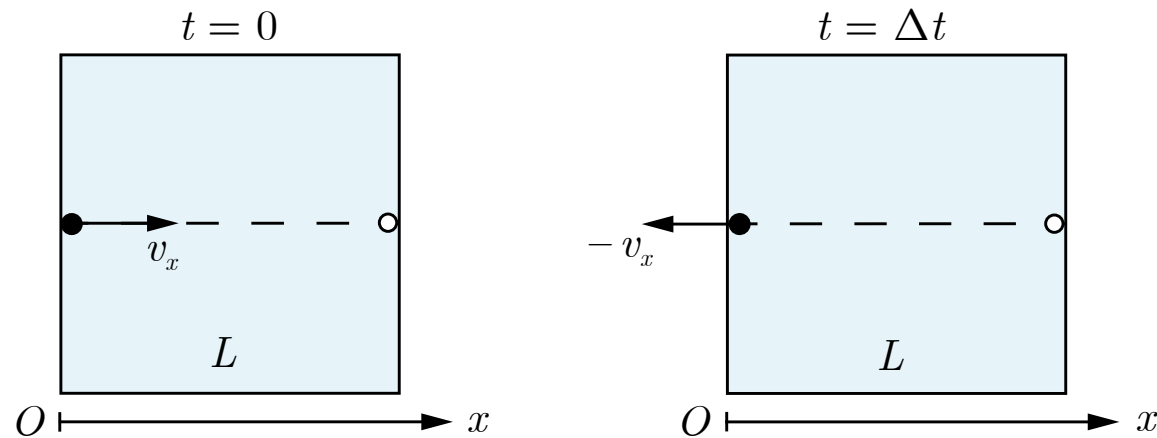
$$\Delta p_x = p_x(\Delta t) - p_x(0) = mv_x(\Delta t) - mv_x(0) = -2mv_x < 0 \quad (9.158)$$

- **Durée** : d'un aller-retour

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x} \quad (9.159)$$

- **Force** : (9.158) et (9.159) dans (9.157)

$$F_x = \frac{mv_x^2}{L} \quad (9.160)$$



- **Force moyenne** : exercée par les  $N$  particules sur la paroi (9.96)

$$\langle F \rangle = N \langle F_x \rangle = \frac{N}{L} m \langle v_x^2 \rangle \quad (9.161)$$

- **Gaz** : homogène et isotrope

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle \quad (9.162)$$

- **Pression** : exercée sur la paroi d'aire  $L^2$  (9.161) et (9.162)

$$p = \frac{\langle F \rangle}{L^2} = \frac{1}{3} \frac{N}{L^3} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle \quad (9.164)$$

- **Equation d'état du gaz parfait** : (9.164) dans (9.154)

$$pV = N k_B T \quad (9.165)$$

### 9.6 Théorème d'équipartition de l'énergie

9.6.1 Théorème d'équipartition de l'énergie

9.6.2 Gaz parfait

9.6.3 Solide

- **Energie** : molécule de gaz parfait avec  $\nu$  degrés de liberté  $\Gamma_1, \dots, \Gamma_\nu$

$$E(\Gamma_1, \dots, \Gamma_\nu) = \sum_{i=1}^{\nu} \frac{1}{2} \alpha_i \Gamma_i^2 \quad \text{où} \quad \alpha_i = \text{cste} > 0 \quad (9.166)$$

- **Condition de normalisation** : distribution de probabilité canonique

$$\int_0^\infty \dots \int_0^\infty \frac{e^{-\beta E(\Gamma_1, \dots, \Gamma_\nu)}}{Z} d\Gamma_1 \dots d\Gamma_\nu = 1 \quad (9.167)$$

- **Intégration par parties** : par rapport à  $\Gamma_i$

$$\int_0^\infty \frac{e^{-\beta E}}{Z} d\Gamma_i = \Gamma_i \frac{e^{-\beta E}}{Z} \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \frac{\Gamma_i}{Z} \frac{\partial e^{-\beta E}}{\partial \Gamma_i} d\Gamma_i \quad (9.168)$$

- **Condition aux limites** : (9.168)

$$\Gamma_i \frac{e^{-\beta E}}{Z} \Big|_0^\infty = \left( \frac{\Gamma_i}{Z} \prod_{j=1}^{\nu} e^{-\beta(\frac{1}{2} \alpha_j \Gamma_j^2)} \right) \Big|_0^\infty = 0 \quad (9.169)$$

- **Intégrant :** (9.168)

$$\frac{\Gamma_i}{Z} \frac{\partial e^{-\beta E}}{\partial \Gamma_i} = -\frac{\Gamma_i}{Z} \beta \frac{\partial E}{\partial \Gamma_i} e^{-\beta E} = -\beta \alpha_i \Gamma_i^2 \frac{e^{-\beta E}}{Z} \quad (9.170)$$

- **Intégration par parties :** (9.169) et (9.170) dans (9.168)

$$\int_0^\infty \frac{e^{-\beta E}}{Z} d\Gamma_i = \int_0^\infty \beta \alpha_i \Gamma_i^2 \frac{e^{-\beta E}}{Z} d\Gamma_i \quad (9.171)$$

- **Condition de normalisation :** (9.171) dans (9.167)

$$\int_0^\infty \dots \int_0^\infty \beta \alpha_i \Gamma_i^2 \frac{e^{-\beta E(\Gamma_1, \dots, \Gamma_\nu)}}{Z} d\Gamma_1 \dots d\Gamma_\nu = 1 \quad (9.172)$$

- **Théorème d'équipartition de l'énergie :** (9.172) donne (9.173)

$$\alpha_i \langle \Gamma_i^2 \rangle = \alpha_i \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \Gamma_i^2 \frac{e^{-\beta E(\Gamma_1, \dots, \Gamma_\nu)}}{Z} d\Gamma_1 \dots d\Gamma_\nu = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

- **Interprétation :** la valeur moyenne des carrés de chaque degré de liberté  $\alpha_i \langle \Gamma_i^2 \rangle$  apporte une contribution  $k_B T$  à l'énergie moléculaire moyenne.

- **Energie moléculaire moyenne** : somme des moyennes des degrés de liberté au carré  $\langle \Gamma_i^2 \rangle$  multipliés par  $\alpha_i/2$ .

$$\langle E(\Gamma_1, \dots, \Gamma_\nu) \rangle = \sum_{i=1}^{\nu} \frac{1}{2} \alpha_i \langle \Gamma_i^2 \rangle = \frac{\nu}{2} k_B T \quad (9.175)$$

- 1 **Molécule monoatomique** :  $\nu = 3$  :  $\{v_1, v_2, v_3\}$

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} m \langle v_i^2 \rangle$$

- 2 **Molécule diatomique rigide** :  $\nu = 5$  :  $\{v_1, v_2, v_3, \omega_1, \omega_2\}$

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} m \langle v_i^2 \rangle + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{2} I \langle \omega_i^2 \rangle$$

- 3 **Molécule polyatomique rigide** :  $\nu = 6$  :  $\{v_1, v_2, v_3, \omega_1, \omega_2, \omega_3\}$

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} m \langle v_i^2 \rangle + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} I_i \langle \omega_i^2 \rangle$$

- 4 **Molécule diatomique vibrante** :  $\nu = 7$  :  $\{v_1, v_2, v_3, \omega_1, \omega_2, r - r_0, \dot{r}\}$

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} m \langle v_i^2 \rangle + \sum_{i=1}^2 \frac{1}{2} I \langle \omega_i^2 \rangle + \frac{1}{2} k \langle (r - r_0)^2 \rangle + \frac{1}{2} \mu \langle \dot{r}^2 \rangle$$

- **Gaz parfait** : l'énergie interne du gaz parfait est uniquement due au mouvement de  $N$  molécules. Donc, l'énergie interne  $U$  est  $N$  fois l'énergie moléculaire moyenne  $\langle E \rangle$ .
- **Energie interne** : (9.175)

$$U = N \langle E \rangle = \frac{\nu}{2} N k_B T \quad \text{où} \quad c = \frac{\nu}{2} \quad (9.181)$$

- **Equation d'état du gaz parfait** :

$$pV = N k_B T \quad (9.165)$$

- **Enthalpie** : (9.181) et (9.165) dans (4.29)

$$H = U + pV = \left( \frac{\nu}{2} + 1 \right) N k_B T \quad (9.182)$$

- **Capacités thermiques** : isochore et isobare

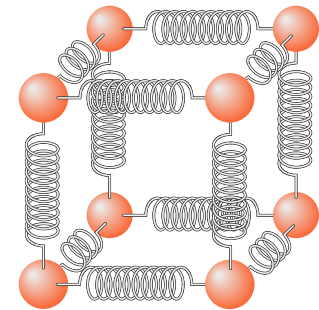
$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \frac{\nu}{2} N k_B \quad \text{et} \quad C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = \left( \frac{\nu}{2} + 1 \right) N k_B \quad (9.183)$$



- **Solide** : on modélise un solide comme un réseau cubique d'oscillateurs harmoniques de constante élastique  $k$  entre  $N$  atomes de masse  $m$ .
- **Degrés de liberté** :  $\nu = 6$  par atome

① **Translation** : 3 :  $\{v_1, v_2, v_3\}$

② **Vibration** : 3 :  $\{x_1 - x_{1,0}, x_2 - x_{2,0}, x_3 - x_{3,0}\}$



- **Energie interne** : (9.175)

$$U = N \langle E \rangle = 3 N k_B T \quad (9.184)$$

- **Enthalpie** : (4.29)

$$H = U + p V = 3 N k_B T + p V \quad (9.185)$$

- **Solide indéformable** :  $\alpha_p = 0$  : (5.7), (5.11) et (5.12)

$$\frac{\partial (p V)}{\partial T} = \frac{\partial p (T, V)}{\partial T} V + \frac{\partial V (T, p)}{\partial T} p = \frac{\alpha_p}{\chi_T} V + \alpha_p p V = 0 \quad (9.186)$$

- **Loi de Dulong-Petit** : capacité thermique atomique

$$C = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = 3 N k_B \quad (9.188)$$

### 9.7 Applications

9.7.1 Variation de la pression atmosphérique avec l'altitude

9.7.2 Système magnétique à deux niveaux d'énergie

- **Système** : on modélise l'atmosphère comme un gaz parfait dont les molécules sont soumises à l'attraction gravitationnelle terrestre. On néglige l'énergie cinétique de rotation moléculaire.
- **Energie** : l'énergie moléculaire  $E(v, z)$  est la somme de l'énergie cinétique  $T(v)$  et potentielle gravitationnelle  $V(z)$  par rapport à l'altitude de référence  $z = 0$  de la surface de la terre.

$$E(v, z) = T(v) + V(z) = \frac{1}{2}mv^2 + mgz \quad (9.189)$$

- **Fonction de distribution** : des vitesses et des altitudes

$$f(v, z) = \frac{e^{-\beta E(v, z)}}{Z} = \frac{e^{-\beta T(v)}}{Z_v} \frac{e^{-\beta V(z)}}{Z_z} = f_v(v) f_z(z) \quad (9.190)$$

où  $f_v(v)$  est la fonction de distribution des vitesses (9.144),  $f_z(z)$  est la fonction de distribution des altitudes et  $Z = Z_v Z_z$ .

- **Fonction de distribution** : des altitudes

$$f_z(z) = \frac{e^{-\beta V(z)}}{Z_z} = \frac{e^{-\frac{mgz}{k_B T}}}{Z_z} \quad (9.191)$$

- **Condition de normalisation** : vitesses et altitudes (9.190)

$$\int_0^\infty \int_0^\infty f(v, z) dv dz = \int_0^\infty f_v(v) dv \int_0^\infty f_z(z) dz = 1 \quad (9.192)$$

- **Condition de normalisation** : distribution de Maxwell-Boltzmann

$$\int_0^\infty f_v(v) dv = 1 \quad (9.193)$$

- **Condition de normalisation** : (9.193) dans (9.192)

$$\int_0^\infty f_z(z) dz = 1$$

- **Condition de normalisation** : (9.191)

$$\int_0^\infty \frac{e^{-\frac{mgz}{k_B T}}}{Z_z} dz = 1 \quad (9.194)$$

- **Constante de normalisation** : (9.194) fonction de partition

$$Z_z = \int_0^\infty e^{-\frac{mgz}{k_B T}} dz = \frac{k_B T}{mg} \quad (9.195)$$

- **Fonction de distribution** : (9.195) dans (9.191)

$$f_z(z) = \frac{mg}{k_B T} e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \quad (9.196)$$

- **Rapport des nombres de molécules** : (9.191) dans (9.59)

$$\frac{N(z)}{N(0)} = \frac{e^{-\beta E(v,z)}}{e^{-\beta E(v,0)}} = \frac{f_v(v) f_z(z)}{f_v(v) f_z(0)} = \frac{f_z(z)}{f_z(0)} \quad (9.197)$$

- **Nombre de molécules** : à l'altitude  $z$  (9.196) dans (9.197)

$$N(z) = N(0) e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \quad (9.198)$$

- **Rapport des pressions** : gaz parfait (9.165) dans (9.197)

$$\frac{p(z)}{p(0)} = \frac{N(z) k_B T}{V} \frac{V}{N(0) k_B T} = \frac{N(z)}{N(0)} \quad (9.199)$$

- **Pression** : à l'altitude  $z$  (9.197) dans (9.199)

$$p(z) = p(0) e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \quad (9.200)$$

- **Variation de hauteur faible** : approximation au 1<sup>er</sup> ordre

$$\frac{mgz}{k_B T} \ll 1 \quad \text{ainsi} \quad e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \simeq 1 - \frac{mgz}{k_B T} \quad (9.201)$$

- **Variation de pression faible** : approximation (9.201) dans (9.200)

$$p(z) - p(0) \simeq -\frac{mgz}{k_B T} p(0) \quad (9.202)$$

- **Masse volumique constante** : approximation

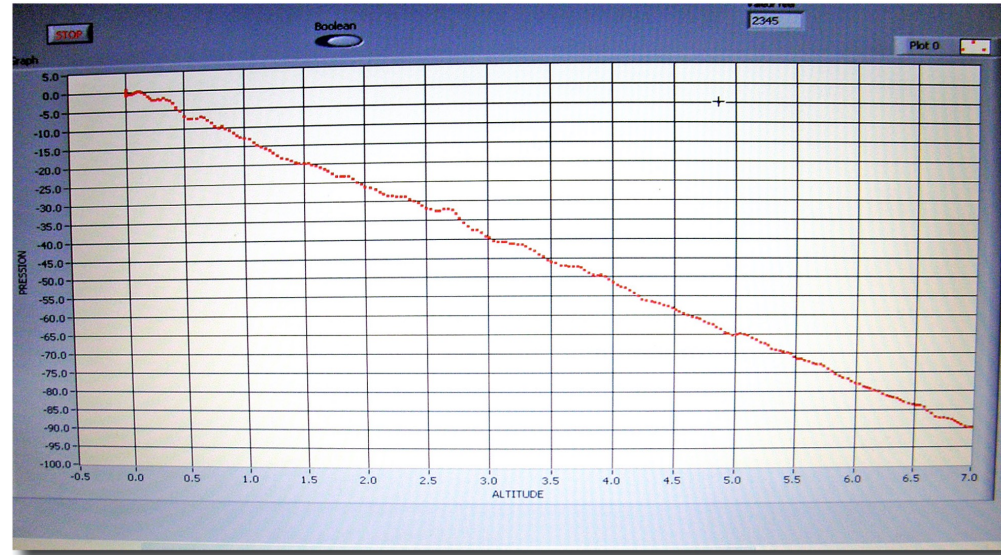
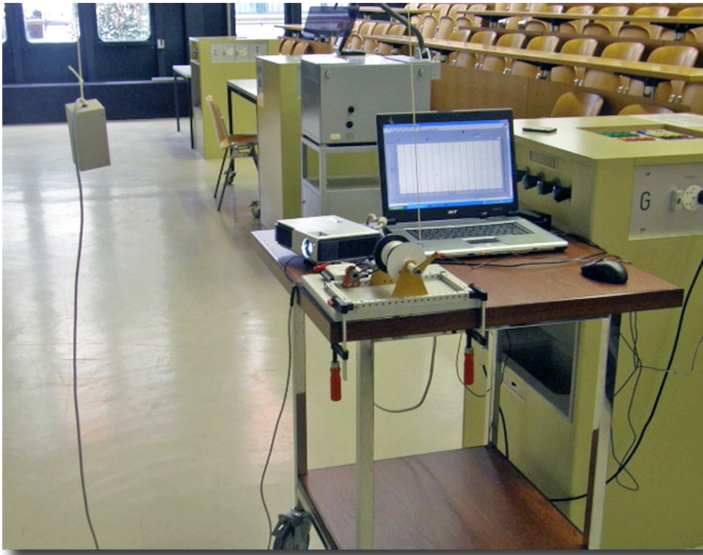
$$\rho \equiv \rho(z) \simeq \rho(0) = \frac{N(0)m}{V} \quad (9.203)$$

- **Loi de gaz parfait** : altitude  $z = 0$

$$p(0) = \frac{N(0)k_B T}{V} \simeq \frac{\rho k_B T}{m} \quad (9.204)$$

- **Loi de l'hydrostatique** : (9.204) dans (9.203)

$$p(z) - p(0) \simeq -\rho g z \quad (9.205)$$



- On mesure la pression atmosphérique à l'aide d'un capteur de pression qu'on monte avec un treuil sur une hauteur de 6 m. La pression  $p(z)$  en fonction de l'altitude  $z$  est représentée graphiquement.
- Pour une faible variation de hauteur ( $z = 6$  m) à température ambiante ( $T = 293$  K), la variation de pression est donnée par la loi de l'hydrostatique,

$$p(z) - p(0) = -\rho g z = -1.2 \cdot 9.81 \cdot 6 \text{ Pa} = -70.6 \text{ Pa}$$

ce qui signifie que la variation de pression est une fonction linéaire de l'altitude. Ainsi, la norme de la pente constante du graphique correspond à la densité de poids  $\rho g$ .

- **Système** : on considère un système constitué d'un grand nombre d'aimants permanents de moment magnétique  $\mu$  plongés dans un champ d'induction magnétique  $\mathbf{B} = B \hat{z}$  où  $B > 0$ .
- **Modèle semi-classique** : on suppose que les moments magnétiques  $\mu$  des aimants ont une norme  $\mu$  constante et peuvent avoir deux orientations (ou configurations) possibles :

① **Sens du champ  $B$**  :  $\mu_1 = \mu_1 \hat{z} = \mu \hat{z}$  où  $\mu > 0$

② **Sens opposé au champ  $B$**  :  $\mu_2 = \mu_2 \hat{z} = -\mu \hat{z}$  où  $\mu > 0$

- **Energie magnétique** : d'un aimant de moment magnétique  $\mu_1$

$$E_1 = -\mu_1 \cdot \mathbf{B} = -\mu_1 B = -\mu B < 0 \quad (9.207)$$

- **Energie magnétique** : d'un aimant de moment magnétique  $\mu_2$

$$E_2 = -\mu_2 \cdot \mathbf{B} = -\mu_2 B = \mu B > 0 \quad (9.208)$$

- **Fonction de partition** : ensemble canonique

$$Z = \sum_{i=1}^2 e^{-\frac{E_i}{k_B T}} = e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + e^{-\frac{E_2}{k_B T}} \quad (9.209)$$



- **Probabilité** : aimant d'énergie magnétique  $E_1$  (9.209) et (9.207)

$$p(E_1) = \frac{e^{-\beta E_1}}{Z} = \frac{e^{-\frac{E_1}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + e^{-\frac{E_2}{k_B T}}} = \frac{e^{\frac{\mu B}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}} \quad (9.210)$$

- **Probabilité** : aimant d'énergie magnétique  $E_2$  (9.209) et (9.208)

$$p(E_2) = \frac{e^{-\beta E_2}}{Z} = \frac{e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + e^{-\frac{E_2}{k_B T}}} = \frac{e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}} \quad (9.210)$$

- **Valeur moyenne de l'énergie magnétique** : (9.119)

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^2 E_i p(E_i) = E_1 p(E_1) + E_2 p(E_2) \quad (9.211)$$

- **Valeur moyenne de l'énergie** : (9.207) - (9.210) dans (9.211)

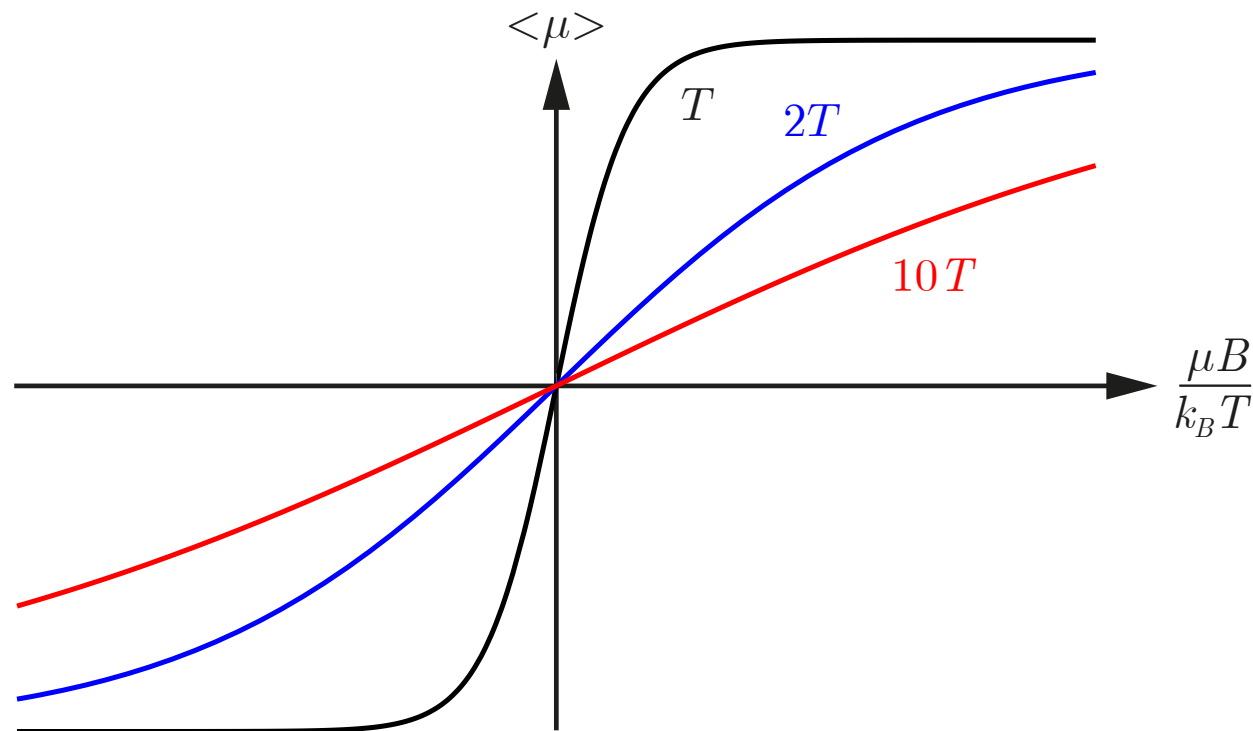
$$\langle E \rangle = -\mu B \frac{e^{\frac{\mu B}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}} = -\mu B \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (9.212)$$

- Valeur moyenne du moment magnétique :

$$\langle \mu \rangle = \sum_{i=1}^2 \mu_i p(E_i) = \mu_1 p(E_1) + \mu_2 p(E_2) \quad (9.213)$$

- Valeur moyenne du moment magnétique : (9.210)  $\mu_1 = -\mu_2 = \mu$

$$\langle \mu \rangle = \mu \frac{e^{\frac{\mu B}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}} = \mu \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (9.214)$$



- **Température élevée** : approximation de Curie :  $\mu B \ll k_B T$

$$\tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \simeq \frac{\mu B}{k_B T} \quad (9.215)$$

- **Loi de Curie** : (9.215) dans (9.214)

$$\langle \mu \rangle = \frac{\mu^2 B}{k_B T} \quad (9.216)$$