LP 16
15 février 2017

Facteur de Boltzmann

Présentée par ...
Correcteurs : Mickaël Melzani [1] et Denis Kuzzay

Commentaires généraux

La leçon présentée est d'un très bon niveau, et il apparaît clairement que le travail fourni a été important et que les différentes notions sont maîtrisées.

Quelques commentaires et remarques :

- Le tableau est clair et bien tenu, l'utilisation des couleurs bienvenue. Il y a suffisamment de choses écrites, et les résultats importants sont mis en valeur.
- Attention à la liste des prérequis, qui doit être exhaustive. Il manque l'oscillateur harmonique quantique et des notions de magnétisme (au moins mettre "moment magnétique", "spin").
- Être rigoureux, au moins une fois au début, sur les variables dont dépendent les fonctions : "Le jury invite les candidats à définir proprement le cadre statistique dans lequel ils se placent, et les variables pertinentes associées." C'est donc par exemple $S(E, V, N)$ en microcanonique et $Z(T, V, N)$ en canonique.
- Il est très bien de mentionner les résultats expérimentaux dès que possible, et d'annoncer que l'on va voir si la théorie présentée permet de les expliquer ou non. Ici c'était le cas avec la loi de Curie pour le paramagnétisme, et avec le comportement à haute et basse température de la capacité thermique des solides.

À propos du plan

Le choix du plan est toujours une affaire délicate et personnelle.
On peut dire ici que le nouveau titre de la leçon et les derniers commentaires du jury invitent fortement à privilégier l'exposé d'applications plutôt que des exposés théoriques abstraits.

- En terme d'applications, on peut penser à deux types de choses :
  - Des développements qui exploitent le formalisme canonique : le paramagnétisme, la capacité thermique des solides (loi de Dulong et Petit à haute T avec le modèle classique, c_v qui tend vers zéro à bas T mais pas de la bonne façon avec Einstein), au modèle du gaz parfait.
  - Des développements qui permettent d'introduire le facteur de Boltzmann dans une première partie : l'atmosphère isotherme, la solution électrolytique, ou dans une moindre mesure la distribution de Maxwell dans un gaz, ou autre chose.
- En terme de développements théoriques, on peut noter : la démonstration de $p_l = (1/Z)\exp(-E_l/k_BT)$ dans le cadre du formalisme canonique, que l'on peut pousser plus ou moins loin, la démonstration du théorème d'équipartition de l'énergie, démontrer pourquoi on peut factoriser la fonction de partition pour des entités indépendantes, etc.

Il faut donc faire des choix, en se rappelant de plutôt faire pencher la balance en faveur des applications.

Retour sur la leçon

Introduction

I - Répartition des charges dans un électrolyte soumis à une différence de potentiel

I.1

Il faut se méfier de la relation d'Einstein, $D = \mu k_B T$ avec μ la mobilité et D le coefficient de diffusion, car j'ai l'impression que la seule façon de la démontrer dans le cas de l'électrolyte est de supposer d'abord que la densité de charge est en $n = n_0 \exp(-qV/k_BT)$. Cette expression pour n étant, par ailleurs, démontrée grâce au formalisme canonique présenté dans le II qui permet de justifier l'utilisation du facteur de Boltzmann.

1. (mickael.melzani@gmail.com, www.mmelzani.fr)

Il y a donc un risque pour que dans la leçon telle que présentée ici on tourne en rond, puisqu'on utilise la relation d'Einstein pour montrer que $n = n_0 \exp(-qV/k_B T)$.

Comme remarqué par l'un de vous lors des questions, on ne tourne pas en rond dans le cas de l'atmosphère isotherme, puisqu'on démontre alors en utilisant la relation de la statique des fluides et la loi des gaz parfaits que $n(z) = n_0 \exp(-mgz/k_B T)$. Pas de relation d'Einstein problématique ici.

I.2

Il est bien de conclure cette partie comme cela a été fait, en mentionnant d'autres exemples ou le facteur de Boltzmann apparaît (Maxwellienne dans un gaz parfait, densité dans l'atmosphère isotherme, électrolyte, ...). Faire alors comme si on les avait vus dans un cours précédent.

II - Système en équilibre avec un thermostat

II.2 - Probabilité canonique

Réfléchir à comment retrouver les grandeurs thermodynamiques. On peut effectivement montrer que l'énergie moyenne est $U = \sum_l E_l \exp(-\beta E_l) = -\partial_\beta \ln Z$. Cela peut être plus compliqué pour le reste. Pour l'entropie penser à $S = -k_B \sum_l p_l \ln p_l$.

II.4 - Application paramagnétisme

Attention à ne pas confondre la fonction de partition z pour un spin, et celle Z pour N spins. On a $Z = z^N$, encore faut-il le justifier (ou l'admettre mais le dire, puis être prêt à avoir une question là dessus). On peut juste en annoncer le principe pour deux spins (au lieu de N, ce qui allège les notations), qui est que, avec $\epsilon = \mu_B B$:

$$Z = \sum_{n_1=\pm1,\, n_2=\pm1} \mathrm{e}^{-n_1\beta\epsilon - n_2\beta\epsilon} = \sum_{n_1=\pm1,\, n_2=\pm1} \mathrm{e}^{-n_1\beta\epsilon} \times \mathrm{e}^{-n_2\beta\epsilon} = \sum_{n_1=\pm1} \mathrm{e}^{-n_1\beta\epsilon} \times \sum_{n_2=\pm1} \mathrm{e}^{-n_2\beta\epsilon}$$

Ce qui permet ceci est bien sûr que les spins sont indépendants.

III - Capacité calorifique des solides

III.1 - Théorème d'équipartition

- On peut, ou non, choisir de passer sur la démonstration.
- Il faut ajouter aux hypothèses que le degré de liberté doit être classique, et doit varier continuement soit entre 0 et $+\infty$, soit entre $-\infty$ et $+\infty$. Voir Diu, physique statistique.
- 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.

III.3 - Modèle d'Einstein

On peut mentionner que la dépendance de c_v pour $T \to 0$ est celle que l'on retrouve avec un simple système à deux niveaux, et est caractéristique de ce que l'on appelle le gel des degrés de liberté : lorsque le modèle comporte des niveaux espacés de $\hbar\omega$ constant, lorsque $k_B T$ devient très inférieur à $\hbar\omega$ alors les niveaux ne sont plus peuplés, le système est “gelé”, et c_v tend vers 0 de façon exponentielle.