

# LP 16 : FACTEUR DE BOLTZMANN

Mardi 20 février 2018

*Atmosphère, atmosphère, est-ce que j'ai une gueule  
d'atmosphère ?*

Jeanne Bernard & Anne Missiaen

ARLETTY DANS HOTEL DU NORD

## Niveau : L3

## Commentaires du jury

**2016** : La contextualisation est primordiale dans cette leçon.

Jusqu'en 2016, le titre était : Étude statistique d'un système en contact avec un thermostat. Probabilité canonique.

**2015** : Développer une théorie sans illustrations n'est pas acceptable. D'ailleurs, l'application de la probabilité canonique à des situations concrètes et classiques, lors de l'entretien, révèle parfois une culture assez limitée en physique. Jusqu'en 2013, le titre était : Étude statistique d'un système en contact avec un thermostat. Probabilité canonique. Applications.

Jusqu'en 2012, le titre était : Introduction au facteur de Boltzmann à partir d'un exemple au choix.

**2012** : Le jury invite les candidats à définir proprement le cadre statistique dans lequel ils se placent, et les variables pertinentes associées.

**2010** : On peut introduire les statistiques quantiques à l'occasion de cette leçon, et s'intéresser à la limite classique.

**2008** : Les conditions d'utilisation du facteur de Boltzmann doivent être précisées. L'atmosphère en équilibre isotherme n'est qu'un exemple parmi d'autres permettant d'introduire le facteur de Boltzmann.

## Bibliographie

✦ *Physique Statistique*, **DGLR**

→ La bible évidemment

✦ *Physique statistique*, **N'Gô**

→ Complète bien le DGLR. Attention, pas très clair sur le paramagnétisme

✦ *Thermodynamique*, **BFR**

→ Pour le I

## Prérequis

- Ensemble microcanonique : micro-états, ...
- Equilibre hydrostatique
- Base de magnétisme dans la matière (paramagnétisme)
- Base de mécanique quantique (quantification)

## Table des matières

|          |                                                       |          |
|----------|-------------------------------------------------------|----------|
| <b>1</b> | <b>Introduction du facteur de Boltzmann</b>           | <b>2</b> |
| 1.1      | Equilibre de l'atmosphère isotherme . . . . .         | 2        |
| 1.2      | Interprétation statistique . . . . .                  | 2        |
| <b>2</b> | <b>Distribution canonique et facteur de Boltzmann</b> | <b>3</b> |
| 2.1      | Thermostat . . . . .                                  | 3        |
| 2.2      | Statistique de Boltzmann . . . . .                    | 3        |
| 2.3      | Fonction de partition . . . . .                       | 3        |
| 2.4      | Application au paramagnétisme . . . . .               | 4        |
| <b>3</b> | <b>Le théorème de l'équipartition de l'énergie</b>    | <b>5</b> |
| 3.1      | Hypothèses . . . . .                                  | 5        |
| 3.2      | Enoncé et démonstration . . . . .                     | 5        |
| 3.3      | Conséquences . . . . .                                | 6        |

## Introduction

On a déjà pu voir la description probabiliste d'un système isolé. On introduit alors des micro-états dont on détermine l'occurrence et on peut ainsi prévoir le comportement probabiliste d'un système. Dès lors que le système en question est en contact avec un thermostat, il y a des échanges de chaleur et le système n'est plus isolé. Il est alors nécessaire d'introduire un nouveau formalisme : **l'ensemble canonique**. Ce modèle va nous permettre d'expliquer de nombreux phénomènes de la physique.

## 1 Introduction du facteur de Boltzmann

### 1.1 Equilibre de l'atmosphère isotherme

↗ BFR p.97

Hypothèses :

- air = gaz parfait
- $T$  = constante pour toute altitude  $z$

On note  $dP$  la variation de la pression entre les altitudes  $z$  et  $z + dz$ . On a d'après l'hydrostatique :

$$dP = -\rho g dz \quad (1)$$

Or  $\rho = \frac{PM}{RT}$  avec  $R = 8.3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , donc :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dz \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{Mgz}{RT} \quad (3)$$

D'où :

$$P = P_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \quad \text{avec } k_B = 1.4 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \quad (4)$$

### 1.2 Interprétation statistique

Soit un cylindre de surface  $S$  et d'épaisseur infinitésimale  $dz$ .

$$PdV = PSdz = RTdn \quad (5)$$

Donc on peut exprimer le nombre de particules dans le cylindre infinitésimal d'après la forme de la pression :

$$dN = \mathcal{N}_A d\lambda = \frac{\mathcal{N}_A \mathcal{P} S}{RT} dz = \frac{\mathcal{N}_A \mathcal{P} S}{RT} e^{-\frac{E_p}{k_B T}} dz \quad (6)$$

On reconnaît  $E_p = -mgz$  l'énergie potentielle, donc :

$$dN = \frac{\mathcal{N}_A \mathcal{P} S}{RT} \underbrace{e^{-\frac{E_p}{k_B T}}}_{\text{facteur de Boltzmann}} dz \quad (7)$$

Il y a compétition entre l'agitation thermique (due à la température de l'atmosphère considérée constante ici) et l'énergie potentielle de pesanteur des molécules de l'air. Cette compétition donne une répartition exponentielle des particules.

| On peut généraliser cette distribution statistique à tout système en contact avec un thermostat.



## 2 Distribution canonique et facteur de Boltzmann

### 2.1 Thermostat

⚡ DGLR p.255

Soit deux systèmes  $\mathcal{S}$  et  $\mathcal{T}$ .  $\mathcal{T}$  est un **thermostat** pour  $\mathcal{S}$  si :

- $\mathcal{T}$  est beaucoup plus grand que  $\mathcal{S}$
- $\mathcal{T}$  impose sa température à  $\mathcal{S}$
- les échanges d'énergie n'affectent pas  $\mathcal{T}$  ( $\mathcal{T}$  se comporte comme un réservoir de température)

On peut alors considérer que le système  $\mathcal{T} + \mathcal{S}$  est isolé et  $E_0 = E_{\mathcal{T}} + E_{\mathcal{S}} = \text{cte}$

Un système dans l'**ensemble canonique** est un système en contact avec un thermostat.

### 2.2 Statistique de Boltzmann

⚡ NGô p.106

Si le système  $\mathcal{T} + \mathcal{S}$  est isolé, on peut lui appliquer la statistique microcanonique. Soit un micro-état  $r_i$  d'énergie  $E_r$  (attention, il peut y avoir plusieurs micro-états d'énergie  $E_r$ , on n'en considère qu'un ici, le  $i^{\text{ème}}$ ). La probabilité d'être dans le micro-état  $r_i$  est :

$$P_r = \frac{\Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_r)}{\Omega_{\text{tot}}} \quad \text{avec } \Omega_{\mathcal{T}} = \sum_r \sum_j \Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_r) \quad (8)$$

Or  $E_r \ll E_0$  donc on peut faire un DL autour de  $E_0$  :

$$\log(\Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_r)) = \log(\Omega_{\mathcal{T}}(E_0)) - E_r \left( \frac{\partial \log(\Omega_{\mathcal{T}})}{\partial E} \right)_{V,N,E=E_0} \quad (9)$$

Or  $S = k_B \log(\Omega_{\mathcal{T}})$ , donc :

$$\log(\Omega_{\mathcal{T}}(E_0 - E_r)) = \log(\Omega_{\mathcal{T}}(E_0)) - \frac{E_r}{k_B T} \quad (10)$$

D'où :

$$p_r = \frac{\Omega_{\mathcal{T}}(E_0) e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}{\sum_r \sum_j \Omega_{\mathcal{T}}(E_0) e^{-\frac{E_r}{k_B T}}} = \frac{e^{-\frac{E_r}{k_B T}}}{\sum_r \sum_j e^{-\frac{E_r}{k_B T}}} \quad (11)$$

- $e^{-\frac{E_r}{k_B T}}$  le facteur de Boltzmann
- $Z = \sum_r \sum_j e^{-\frac{E_r}{k_B T}}$  la fonction de partition canonique

### 2.3 Fonction de partition

⚡ NGô p.117

On introduit donc la **fonction de partition canonique** :

$$Z(T, V, N) = \sum_r \sum_j e^{-\frac{E_r}{k_B T}} \quad (12)$$

On somme sur les niveaux d'énergies, indicés par  $r$ , et on prend en compte la dégénérescence indiquée par  $j$ . On peut donc réécrire :

$$Z(T, V, N) = \sum_r g_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}} \quad \text{où } g_r \text{ est la dégénérescence du niveau } r \quad (13)$$

On peut alors passer à la limite continue (si on a un continuum d'énergie) :

$$Z(T, V, N) = \int g(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad \text{avec } g(E) \text{ le nombre de } \mu\text{-états entre } E \text{ et } E + dE \quad (14)$$

Les grandeurs thermodynamiques se déduisent de cette fonction de partition (et c'est là un de ces grands intérêts) :

- $U = \langle E \rangle = kT^2 \left( \frac{\partial \log(Z)}{\partial T} \right)_{V,N}$
- $F = -kT \log(Z)$

## 2.4 Application au paramagnétisme

➤ NGô p.111 mais pas très clair (mélange entre aimantation et moment magnétique), DGLR

Un matériau paramagnétique est un matériau qui présente une aimantation dans le sens du champ en présence d'un champ extérieur. Les atomes ou les molécules qui le composent présentent un moment magnétique non nul en présence d'un champ extérieur. Cette effet peut être expliqué par la statistique canonique.

Soient  $n$  particules identiques et indépendantes par unité de volume à l'équilibre thermique, en présence d'un champ  $\vec{B}$  homogène. On note  $\vec{M}$  leur moment magnétique et on définit l'aimantaion par :  $\vec{M} = n \langle \vec{M} \rangle$ . Comme l'aimatation et le moment magnétique sont colinéaires, on raisonne en normes dans la suite.

Pour un spin, il y a deux micro-états accessibles d'énergie :

$$E_{\uparrow} = -\vec{M}\vec{B} \quad \text{et} \quad E_{\downarrow} = +\vec{M}\vec{B} \quad (15)$$

La fonction de partition est donc :

$$Z = e^{\frac{MB}{kT}} + e^{-\frac{MB}{kT}} \quad (16)$$

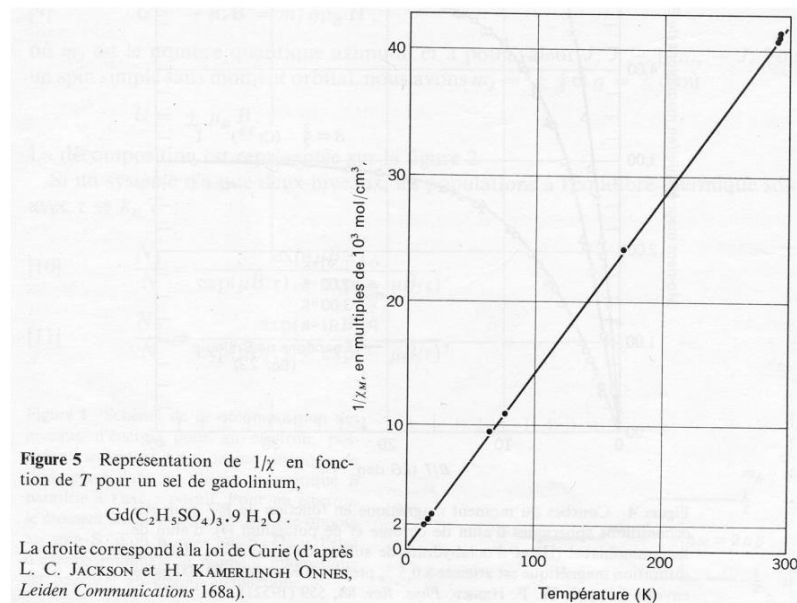
On introduit les probabilité d'être dans chaque micro-états comme :

$$P_{\uparrow} = \frac{e^{\frac{MB}{kT}}}{Z} \quad \text{et} \quad P_{\downarrow} = \frac{e^{-\frac{MB}{kT}}}{Z} \quad (17)$$

Ainsi l'aimantation vaut :

$$M = n(MP_{\uparrow} - MP_{\downarrow}) = nM \th \left( \frac{MB}{kT} \right) \quad (18)$$

- compétition agitation thermique/énergie magnétique
- à haute température, on retrouve la loi de Curie.



La plupart des propriétés microscopiques d'un système sont régies par des lois quantiques, cependant il existe des exceptions qui sont régies par des lois classiques. On va s'attacher dans la dernière partie de cette leçon à démontrer un théorème de statistique classique : le théorème d'équipartition de l'énergie.

### 3 Le théorème de l'équipartition de l'énergie

#### 3.1 Hypothèses

On peut effectuer un traitement classique dans la limite où la constante fondamentale  $\hbar$  est négligeable devant les grandeurs physiques de même dimension ( $[\hbar] = M.L^2.T^{-1}$ ). Notamment,  $x$  et  $p_x$  peuvent être mesurées avec une incertitude de  $\delta x$  et  $\delta p_x$  respectivement. On est dans le cas classique si :

$$\delta x \delta p_x \gg \hbar \quad (19)$$

Soit si (d'après le principe d'indétermination d'Heisenberg) :

$$\delta x \gg \Delta x \quad \text{et} \quad \delta p_x \gg \Delta p_x \quad (20)$$

avec  $\Delta x$  et  $\Delta p_x$  la précision avec laquelle on connaît  $x$  et  $p_x$ .

La première condition nécessaire pour appliquer l'approximation classique est que l'énergie  $k_B T$  soit **grande devant l'intervalle entre les niveaux d'énergie**. On peut ainsi négliger la quantification et considérer un continuum d'énergie. Cependant, cette condition n'est pas suffisante. En effet, il arrive que certains degrés de liberté puissent être considérés comme classiques alors que d'autres doivent encore être traités dans le cas quantique.

**exemple : GP polyatomique à température ambiante : rotation et translation traitées dans le cas classique et vibration quantique jusqu'à haute température.**

Enfin, on considère que les particules sont indépendantes pour pouvoir écrire le hamiltonien comme une somme de hamiltoniens pour chaque particule séparément et ainsi factoriser la fonction de partition.

#### 3.2 Enoncé et démonstration

⚡ DGLR p.304

On suppose un système en contact avec un thermostat à la température  $T$  qui peut être décrit par la mécanique classique. On introduit les  $q_i$  qui repèrent la position et les  $p_i$  les moments conjugués avec  $i \in \{1, 2, \dots, n\}$ . Le hamiltonien du système est  $\mathcal{H}(q_i, p_i)$ . On suppose, de plus, qu'un des moments intervient seulement par un terme quadratique dans le hamiltonien, de sorte que l'on puisse écrire ce dernier de la forme :

$$\mathcal{H}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) = ap_m^2 + f(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_{m-1}, p_{m+1}, \dots, p_n) \quad (21)$$

avec  $a > 0$  et  $f(q_i, p_{i \neq m})$  indépendants de  $p_m$ .

On cherche ensuite à calculer la valeur moyenne du terme quadratique du hamiltonien. On se place pour simplifier dans le cas  $m = 1$  et on intègre sur chaque  $q_i, p_i$  de  $-\infty$  à  $+\infty$ .

$$\langle ap_1^2 \rangle = \frac{\int ap_1^2 e^{-\frac{ap_1^2 + f(q_i, p_i)}{kT}} \prod_{i=1}^n dq_i dp_i}{\int e^{-\frac{ap_1^2 + f(q_i, p_i)}{kT}} \prod_{i=1}^n dq_i dp_i} \quad (22)$$

$$= \frac{\int \prod_{i=1}^n dq_i \int \prod_{i=2}^n dp_i e^{-\frac{f(q_i, p_i)}{kT}} \int dp_1 ap_1^2 e^{-\frac{ap_1^2}{kT}}}{\int \prod_{i=1}^n dq_i \int \prod_{i=2}^n dp_i e^{-\frac{f(q_i, p_i)}{kT}} \int dp_1 e^{-\frac{ap_1^2}{kT}}} \quad (23)$$

On note  $I = \int dp_1 ap_1^2 e^{-\frac{ap_1^2}{kT}}$  et on calcule cette intégrale par intégration par parties en posant :

$$u = p_1 \quad u' = 1 \quad (24)$$

$$v' = ap_1 e^{-\frac{ap_1^2}{kT}} \quad v = -\frac{kT}{2} e^{-\frac{ap_1^2}{kT}} \quad (25)$$

Ainsi, on trouve :

$$I = \underbrace{\left[ p_1 \frac{kT}{2} e^{-\frac{ap_1^2}{kT}} \right]_{-\infty}^{\infty}}_{=0} + \frac{kT}{2} \int dp_1 e^{-\frac{ap_1^2}{kT}} \quad (26)$$

On reporte dans la valeur moyenne et on trouve :

$$\langle ap_1^2 \rangle = \frac{\int \prod_{i=1}^n dq_i \int \prod_{i=2}^n dp_i e^{-\frac{f(q_i, p_i)}{kT}} \frac{kT}{2} \int dp_1 e^{-\frac{ap_1^2}{kT}}}{\int \prod_{i=1}^n dq_i \int \prod_{i=2}^n dp_i e^{-\frac{f(q_i, p_i)}{kT}} \int dp_1 e^{-\frac{ap_1^2}{kT}}} \quad (27)$$

$$= \frac{kT}{2} \quad (28)$$

**On peut faire le même raisonnement pour une coordonnée généralisée  $q_m$  mais le hamiltonien présente plus rarement une forme quadratique en la position.**

Théorème d'équipartition de l'énergie : pour un système de particules classiques en équilibre thermique à la température  $T$  dont le hamiltonien contient un terme quadratique indépendant, la valeur moyenne de ce terme est  $\frac{kT}{2}$

### 3.3 Conséquences

➤ DGLR p.329 et suivantes

Un gaz parfait diatomique présente plusieurs degrés de liberté indépendants :

- 3 degrés de liberté de translation selon les 3 directions de l'espace
- 3 degrés de rotation autour des trois directions de l'espace
- 2 degrés de vibration : la liaison est modélisée par un ressort qui présente une énergie cinétique et une énergie potentielle.

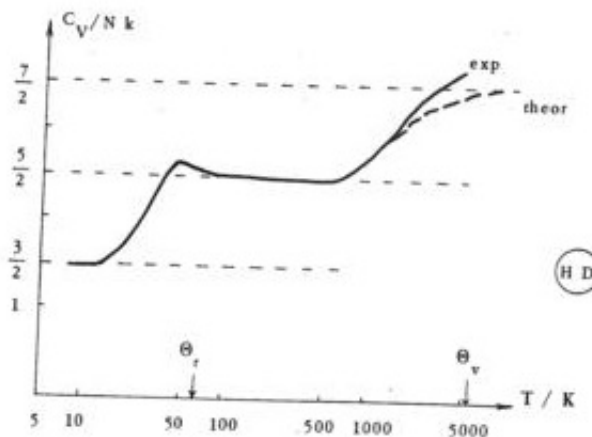
À basse température, les énergies des degrés de rotation et de vibration sont quantifiées. La variation d'énergie interne avec  $T$  est très faible. Il faut dépasser un certain seuil de température pour que de nombreux niveaux soient peuplés et on peut alors considérer que les degrés de liberté sont classiques. On définit  $T_r$  la température de gel de la rotation et  $T_v$  la température de gel de la vibration.

On s'intéresse alors à la capacité calorifique de ce gaz

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (29)$$

On observe alors des paliers de capacités calorifiques proportionnels à  $\frac{k_B}{2}$ .

On peut négliger la rotation autour de l'axe de la molécule car il faudrait  $k_B T \gg e_c \sim \frac{\hbar^2}{2mr^2}$  pour que ce degré devienne classique et  $r = r_{noyau} \sim 10^{-15}$  m ie.  $T_r \gg 10^{12}$  K, donc on n'observe que deux degrés de liberté rotation. Ainsi, les paliers sont de  $\frac{3k_B}{2}$ ,  $\frac{5k_B}{2}$  et  $\frac{7k_B}{2}$ .



**Le maximum au moment du dégel de la rotation est dû à un état métastable du deutérium. La différence aux hautes températures entre les résultats expérimentaux et la prévision théorique est due à un couplage non-négligeable entre les degrés de rotation et de vibration.**

## Conclusion

Le facteur de Boltzmann engendre une statistique qui permet de décrire des systèmes en contact avec un thermostat. Il complète ainsi la description micro-canonique de la matière en introduisant l'ensemble canonique. Cependant, il existe des systèmes à nombre de particules fixé qui nécessitent encore un autre formalisme qu'on appelle statistique grand canonique et qui permet de décrire les phénomènes d'adsorption par exemple.