

# LP 16 : FACTEUR DE BOLTZMANN

2 juin 2019

Alexandre Klein & Julien Pollet

## Niveau : L3

### Commentaires du jury

2016 : La contextualisation est primordiale dans cette leçon.

2015 : Développer une théorie sans illustrations n'est pas acceptable.

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

♣ *Thermodynamique*, **BFR**

→ le I

♣ *LP 2018*, **portail des études**

→ exemple

### Pré-requis

- Ensemble microcanonique
- Hydrostatique
- Base magnétisme
- Base semi-conducteur
- Base cinétique chimique

### Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Introduction aux facteurs de Boltzmann</b>	<b>2</b>
2.1	L'atmosphère isotherme . . . . .	2
2.2	Approche statistique . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Distribution canonique</b>	<b>3</b>
3.1	Thermostat . . . . .	3
3.2	Ensemble canonique . . . . .	3
3.3	Fonction de partition . . . . .	4
<b>4</b>	<b>Application</b>	<b>4</b>
4.1	Parramagnétisme . . . . .	4
4.2	Cinétique chimique . . . . .	5
4.3	Caractéristique d'une diode . . . . .	5
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>5</b>
<b>6</b>	<b>Remarque</b>	<b>6</b>

## 1 Introduction

Dans le cours précédent on s'est intéressé à la physique statistique dans le cadre de systèmes isolés, nous utilisons alors l'ensemble microcanonique pour décrire le comportement probabiliste du système. Aujourd'hui nous allons nous intéresser au cas où le système est en équilibre avec un thermostat et donc que sa température est fixée.

## 2 Introduction aux facteurs de Boltzmann

### 2.1 L'atmosphère isotherme

On va s'intéresser tout d'abord à un exemple de système qu'on peut étudier avec la physique statistique, l'atmosphère en équilibre avec un thermostat, la Terre (simple modèle). Notre but sera de déterminer la pression de l'atmosphère en fonction de l'altitude Hypothèses :

1. L'atmosphère est isotherme :  $T = T_0$
2. L'air est un gaz parfait :  $PV = nRT_0$
3. Symétrie du problème, indépendance par translation horizontale :  $P = P(z)$

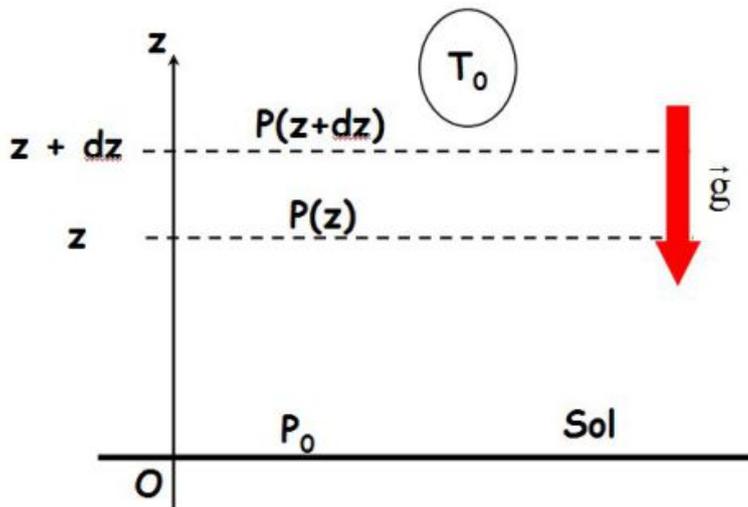


FIGURE 1 – Schéma atmosphère isotherme

Bilan des forces s'exerçant sur la tranche de fluide entre  $z$  et  $z+dz$  :

1.  $\vec{F}_1 = P(z)S\vec{e}_z$
2.  $\vec{F}_2 = -P(z+dz)S\vec{e}_z$
3.  $dmg\vec{e}_z = \rho gSdz\vec{e}_z$

or  $\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = \frac{PM}{RT_0}$  et à l'équilibre  $\Sigma \vec{f} = 0$  d'où :

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g = -\frac{Mg}{RT_0}P \quad (1)$$

et

$$P(z) = P(z=0)e^{-\frac{Mgz}{RT_0}} = P(z=0)e^{-\frac{m_{air}gz}{k_B T_0}} \quad (2)$$

La pression diminue donc exponentiellement avec l'altitude dans ce modèle. Bien que satisfaisant en ordre de grandeur, ce modèle présente de nombreuses faiblesses et limites que nous ne discuterons pas aujourd'hui car elles ne considèrent pas le sujet de notre leçon. L'exponentielle est appelée facteur de Boltzmann, on peut y reconnaître le rapport entre l'énergie potentielle de pesanteur d'une particule à l'altitude  $z$  et l'énergie thermique qui lui est associée.

## 2.2 Approche statistique

Une approche statistique de ce modèle. L'air est un gaz donc un ensemble de particule pouvant prendre différents micro-état. Un micro-état pour une molécule de gaz correspond à une altitude, l'énergie du micro-état d'altitude  $z$  est donc  $E=mgz$ . Avec le modèle précédent on peut donc déterminer la probabilité qu'une molécule de gaz soit dans un tel état par  $p(z) = \frac{dn}{n_{tot}}$ . Or  $PdV = PSdz=RTdn$  donc :

$$p(z) = \frac{PS}{RTn_{tot}}dz = \frac{P_0S}{RTn_{tot}}e^{-\frac{mgz}{k_B T}} dz \quad (3)$$

On a donc la densité de probabilité :

$$p(z) = ae^{-\frac{mgz}{k_B T}} \quad (4)$$

On peut donc constater que la probabilité qu'une molécule de gaz atteigne un état d'énergie potentiel  $E$  est proportionnelle à l'exponentiel du rapport entre cette énergie et l'énergie qu'elle reçoit de l'agitation thermique.

Remarque : Il reste un facteur de normalisation à trouver. Facteur de Boltzmann fait intervenir un rapport entre une énergie de stabilisation et l'agitation thermique.

## 3 Distribution canonique

Pour décrire un système en équilibre avec un thermostat, le formalisme que nous avons décrit précédemment ne suffit plus, nous allons donc devoir définir un nouveau formalisme et de nouveaux outils.

### 3.1 Thermostat

Définition : Soit deux système S et R. R est un thermostat (ou Réservoir) pour S si :

1. T est beaucoup plus grand que S donc  $E_R \gg E_S$
2. T impose sa température à S donc  $T_R = T_S$
3. Les échanges d'énergie n'affecte pas T (T est un réservoir de température)  $T_R = T_0^* = T_S$

### 3.2 Ensemble canonique

Un ensemble canonique est un ensemble statistique correspondant à un système physique de volume V donnée et ayant un nombre de particule N fixe mais pouvant échanger de l'énergie avec un thermostat.

On peut donc considérer le système T + S comme isolé avec  $E_0 = E_R + E_S = \text{constante}$ . Quelle est donc la probabilité que S soit dans un état d'énergie  $E_l$  :  $p(E_S = E_l)$ ? Si  $E_S = E_l$  alors  $E_R = E_0 - E_l$  or le réservoir n'est pas affecté par la présence du système S, on peut donc lui appliquer les résultats sur les ensemble micro-canonique, notamment tout les micro-états sont équiprobable on a donc

$$p(E_S = E_l) = p(E_R = E_0 - E_l) = \frac{\Omega_R(E_0 - E_l)}{\Omega_{tot}} \quad (5)$$

avec  $\Omega_R(E_0 - E_l)$  le nombre de micro-états du système R correspondant à une énergie de  $E_0 - E_l$  et  $\Omega_{tot}$  le nombre de micro-état du système R+S d'énergie  $E_0$ . On peut d'autre part relier  $\Omega_R(E_0 - E_l)$  à l'entropie du système R :

$$S(E_0 - E_l) = k_B \ln(\Omega_R(E_0 - E_l)) \quad (6)$$

or comme  $E_0 \gg E_l$  on peut faire un développement limité :

$$S(E_0 - E_l) = S(E_0) - E_l \frac{dS}{dE}(E = E_0) = S(E_0) - \frac{E_l}{T_0^*} \quad (7)$$

Avec  $T_0^*$  la température micro-canonique du thermostat. D'où :

$$p(E_S = E_l) = \frac{\Omega_R(E_0 - E_l)}{\Omega_{tot}} = \frac{e^{\ln(\Omega_R(E_0)) - \frac{E_l}{k_B T_0^*}}}{\Omega_{tot}} = Ae^{-\frac{E_l}{k_B T_0^*}} \quad (8)$$

On retrouve ici le facteur de Boltzmann et une constante qui n'est qu'une constante de normalisation. Le facteur de boltzmann compare toujours une energie de stabilisation du système à l'énergie de l'agitation thermique. Sans agitation thermique ( $T=0$ ) seuls les état les plus bas en energie seraient peuplés.

### 3.3 Fonction de partition

On trouve la constante A avec normalisation :  $\sum p(E_S = E_l) = 1$  (somme sur les micro-états) d'où :

$$A = \frac{1}{\sum e^{-\frac{E_l}{k_B T_0^*}}} \quad (9)$$

On notera donc  $Z = \sum e^{-\frac{E_l}{k_B T_0^*}}$  la fonction de partition de l'ensemble canonique qui permet de calculer  $p = \frac{e^{-\frac{E_l}{k_B T_0^*}}}{Z}$

On peut également réécrire Z on en ne sommant que sur les états d'énergie différente mais en prenant en compte la dégénérescence due aux multiples micro-états correspondant à cette énergie :

$$Z = \sum g_r(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad \text{avec } g_r \text{ la dégénérescence} \quad (10)$$

Cette fonction va nous permettre de retrouver très rapidement un bon nombre de grandeur caractérisant notre système très rapidement (on note  $K_B T = \beta$ ) :

$$p(E_l) = \frac{e^{-\beta E_l}}{Z} \quad \text{la probabilité d'être dans un micro-état d'énergie } E_l \quad (11)$$

$$\langle E \rangle = \sum E_l p(E_l) = \sum E_l \frac{e^{-\beta E_l}}{Z} = \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \quad \text{Energie moyenne du système} \quad (12)$$

$$S = -k_B \sum \frac{e^{-\beta E_l}}{Z} (-\beta E_l - \ln(Z)) = \frac{\langle E \rangle}{T} + k_B \ln(Z) \quad \text{Entropie du système} \quad (13)$$

## 4 Application

### 4.1 Parramagnétisme

Un matériau paramagnétique est un matériau avec une aimantation spontanée nulle mais non nulle en présence d'un champ magnétique extérieur. Dans ce cas l'aimantation  $\vec{M}$  est colinéaire et dans le même sens que  $\vec{B}$ .

On va donc considérer un système constitué de N particule avec un moment magnétique  $m_0$  à l'équilibre avec un thermostat à la température T. A l'équilibre  $\vec{M}$  et  $\vec{B}$  sont colinéaire, chaque atome n'a que deux états possible :  $\vec{M}$  et  $\vec{B}$  dans le même sens ( $E_+ = -m_0 B$ ) ou opposés ( $E_- = m_0 B$ ). On a donc la fonction de partition pour un atome :

$$Z_1 = e^{-\frac{m_0 B}{k_B T}} + e^{\frac{m_0 B}{k_B T}} \quad (14)$$

De plus on peut exprimer la fonction de partition d'un système composé de N particule identique et indépendante en fonction de celle d'une particule :

$$Z_n = \sum e^{-\frac{E_1 + E_2 + \dots + E_N}{k_B T}} = (Z_1)^N \quad (15)$$

donc

$$Z_N = \sum e^{-\frac{M B}{k_B T}} = (2 \operatorname{ch}(\frac{m_0 B}{k_B T}))^N \quad (16)$$

On peut calculer la moyenne de l'aimantation a partir de cette fonction de partition :

$$\langle M \rangle = \sum M \frac{e^{-\frac{M B}{k_B T}}}{Z} = k_B T \frac{\partial Z}{\partial B} \frac{1}{Z} \quad (17)$$

d'où

$$\langle M \rangle = N m_0 \operatorname{th}(\frac{m_0 B}{k_B T}) \quad (18)$$

Ce modèle permet entre autre de confirmer la loi de Curie ( $\langle M \rangle$  proportionnelle à  $\frac{1}{T}$  à haute température) et la saturation pour les milieux paramagnétiques.

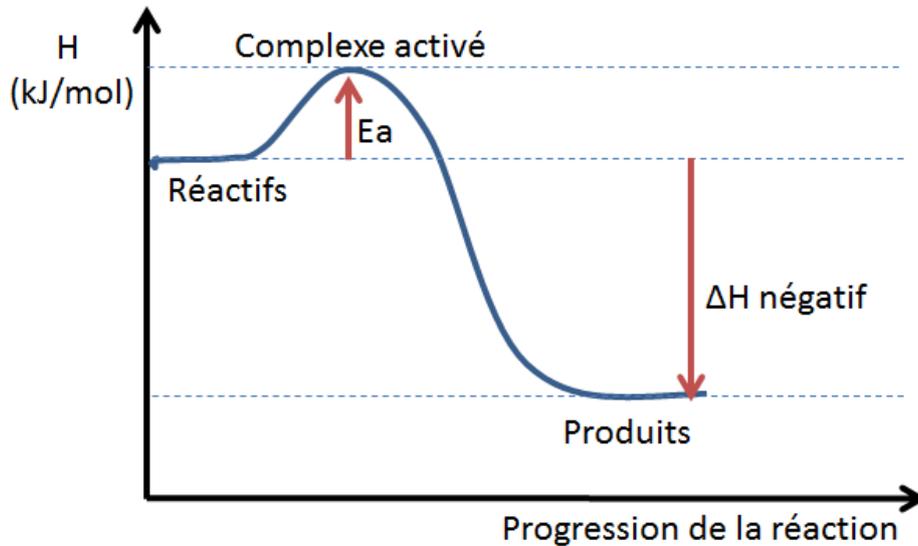


FIGURE 2 – Energie des différent états du système au en fonction de l'avancement de la réaction

## 4.2 Cinétique chimique

On s'intéresse ici à la cinétique d'une réaction chimique simple : un acte élémentaire soit une réaction qui se déroule en une seul étapt au niveau moléculaire.

Exemple : A donne B en passant par un complexe activé C

On peut décrire la réaction par le graphique suivant Si on considère comme système un groupe de molécule de réactif qui vont réagir ensemble, lorsque celui-ci l'état de complexe activé, pour minimiser l'énergie il va se transformer en produit. Si on définit la vitesse de la réaction comme la dérivé de la concentration en produit, celle ci sera proportionnel à la concentration en complexe activé :  $v = A[C_a]$ . D'autre part on peut déterminer cette concentration avec les outils mentionné dans cette leçon, en effet d'après ce qui précède on peut considérer l'état de complexe activé comme un micro-état du système considéré d'énergie  $E_{Ca}$  et la probabilité d'être dans cette état pour le système est  $p(Ca) = be^{-\frac{E_{Ca}}{k_B T}}$ . On peut trouver b la constante de normalisation, ici on va considérer qu'il n'y a que deux état possible : réactif ou état de transition. Dans ce cas  $b(e^{-\frac{E_R}{k_B T}} + e^{-\frac{E_{Ca}}{k_B T}}) = 1$ . Comme  $E_{Ca} > E_R$  on a  $b = e^{\frac{E_R}{k_B T}}$  et  $p(Ca) = e^{-\frac{E_{Ca} - E_R}{k_B T}}$ . On peut donc en déduire la cinétique d'un acte élémentaire avec une constante cinétique de la réaction qui vérifie la loi d'arrhénius :

$$v = Ae^{-\frac{E_a}{k_B T}} \cdot [R] \quad (19)$$

## 4.3 Caractéristique d'une diode

On retrouve aussi un facteur de Boltzmann dans la courbe caractéristique d'une diode :

$$I = I_s(e^{\frac{eU}{k_B T}} - 1) \quad (20)$$

voir ELECTRONIQUE. Tome 1 Les composants discret non linéaires- S Coeurdacier. Explication avec les main du fonctionnement d'une diode avec de beau schéma mais peu de détails calculatoire.

## 5 Conclusion

Les facteurs de boltzmann sont à la base de la description d'un ensemble canonique, ensemble statistique permettant de décrire un système à l'équilibre avec un thermostat. Ce facteur fait intervenir le rapport entre l'énergie des différents état du système et l'agitation thermique pour tout type de système dans différents domaines de la physique, comme le matière est composé d'un très grand nombre de particule il y a très souvent une interprétation statistique des phénomènes est bien souvent possibles, c'est pourquoi on retrouve toutes sorte des facteurs de Boltzmann sous différentes forme et dans divers problème.

## 6 Remarque

Donner plusieurs exemple a la fin du I. Traiter une/deux applications plus en détails plus pousser! Reprendre la physique du calcul du II. Tracer  $P(z)$ !