# LP 16 - Facteur de Boltzmann

11 juin 2021
Antoine Chauchat & Valentin Dorel

## Niveau : L3

## Bibliographie

✍ *LP 16 2021*, **Lucas Gey et Sylvio Rossetti** ⟶ Merci

## Prérequis

- Ensemble microcanonique
- Statique des fluides

## Expériences

☕

## Table des matières

**1 Introduction du facteur de Boltzmann** **2**
1.1 Atmosphère isotherme . . . 2
1.2 Expérience de Jean Perrin . . . 3
1.3 Interprétation . . . 3

**2 Ensemble canonique** **3**
2.1 Cadre de l'ensemble canonique . . . 3
2.2 Vers la statistique de Boltzmann . . . 4
2.3 Méthode . . . 4

**3 Applications** **4**
3.1 Théorème d'équipartition de l'énergie . . . 4
3.2 Capacité calorifique . . . 5
3.3 Modèle du gaz parfait . . . 5

**4 Questions et commentaires** **7**
4.1 Questions . . . 7
4.2 Commentaires . . . 7

# Introduction

Cette leçon fait suite à notre dernier cours de physique statistique sur l'ensemble microcanonique. On y a notamment vu le postulat fondamental qui nous resservira aujourd'hui. Dans le dernier cours, la température n'était pas mentionnée. C'est ce que nous allons discuter aujourd'hui, on va tenter de faire le lien entre température et physique statistique et l'on verra que ce lien se fait par l'intermédiaire du *facteur de Boltzmann.*

Avant cela, intéressons nous un peu à la constante de Boltzmann $k_B = 1{,}380\,649 \times 10^{-23}\,\mathrm{J/K}$ qui est fixée depuis 2019 et définit ainsi le Kelvin (on comprends que la définition du Kelvin dépends de celle de la seconde, du mètre et du kilogramme eux même fixés par d'autres constantes $c, h, ...$).

# 1 Introduction du facteur de Boltzmann

## 1.1 Atmosphère isotherme

Commençons par illustrer le facteur de Boltzmann avec un exemple simple. Pour cela on va essayer de modéliser la variation de la pression de l'atmosphère en fonction de la hauteur, en supposant l'atmosphère isotherme.

**Hypothèses :**

- On modélise l'atmosphère par un gaz parfait diatomique de masse molaire $M = 28{,}8\,\mathrm{g/mol}$
- On suppose la température uniforme
- On suppose le champ de gravité homogène (on se place globalement à 1 D).

On part du principe fondamental de la statique des fluides en référentiel galiléen :

$$\boldsymbol{\nabla} P = \rho \vec{\mathbf{g}} \tag{1.1}$$

*Attention même si on parle de statique des fluides c'est un équilibre dynamique.*

D'après l'équation d'état du gaz parfait on a :

$$\rho = \frac{MP}{RT_0} \tag{1.2}$$

D'où l'équation différentielle sur la pression :

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z} = -\frac{Mg}{RT_0} P(z) \tag{1.3}$$

En notant $H = \frac{Mg}{Rt_0}$ la hauteur caractéristique il vient :

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{z}{H}\right) = P_0 \exp\left(-\frac{Mgz}{RT_0}\right) = P_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T_0}\right) \tag{1.4}$$

Ou on a noté $m$ la masse moyenne des molécules d'air.

On voit une décroissance exponentielle de la pression qui fait apparaître le rapport entre deux énergies : l'énergie potentielle de pesanteur $mgz$ et une énergie qu'on peut interpréter comme étant l'énergie d'agitation thermique $k_B T$. On reviendra sur ce point plus tard.

On peut maintenant s'intéresser au nombre $\mathrm{d}N$ de particules occupant une tranche d'épaisseur $\mathrm{d}z$ à une certaine hauteur $z$. En utilisant la loi des gaz parfaits on trouve :

$$\mathrm{d}N = N_A \mathrm{d}n = \frac{PS}{RT}\mathrm{d}z \tag{1.5}$$

Ainsi on a :

$$\mathrm{d}N = A \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)\mathrm{d}z \tag{1.6}$$

particules comprises entre $z$ et $z + \mathrm{d}z$.

On peut retrouver ce résultat en équilibrant deux flux : un flux convectif du à la pesanteur et à la chute des particules (qui tend à une distribution inhomogène = toutes les particules en $z = 0$) et un flux diffusif (qui tend à une distribution homogène).

## 1.2 Expérience de Jean Perrin

Au début du XXème siècle Jean Perrin propose une expérience permettant de modéliser ce modèle de l'atmosphère isotherme. Il utilise des particules assez grosses (2 µm) pour être visibles au microscope et assez petites pour être sensibles à l'agitation thermique (compromis possible cf. mouvement Brownien).

Il observe la répartition des particules un grand nombre de fois et il observe que le nombre de particules à une hauteur $z$ à $\mathrm{d}z$ près est :

$$\mathrm{d}N = A\exp(-\alpha z)\mathrm{d}z \tag{1.7}$$

Jean Perrin a alors identifié le résultat précédent à celui de l'atmosphère isotherme. Il a corrigé la masse pour prendre en compte la poussée d'archimède et en a déduit une estimation du nombre d'Avogadro (à 6 % près !), ce qui lui a valu le prix Nobel de 1926.

## 1.3 Interprétation

Ce que ce résultat met en lumière, c'est que la répartition des molécules découle de la compétition entre le terme d'énergie potentielle de pesanteur et $k_BT$. Ainsi si une molécule peut s'élever jusqu'à l'altitude $z$ c'est grâce à son énergie thermique. C'est un équilibre dynamique et donc *statistique* (le système n'est pas fixé mais les grandeurs observables fluctuent peu).

On peut donner quelques ordres de grandeur : en prenant $M = 28{,}8\,\mathrm{g/mol}$, $R = 8{,}314\,\mathrm{J/K/mol}$, $g = 9{,}81\,\mathrm{m/s^2}$.

On trouve ainsi $H = 8{,}5\,\mathrm{km}$ à $15\,°\mathrm{C}$. On a alors à $z = 3H$, $N = 0.05 \times N_0$, seulement 5 % des particules à une hauteur de $3H$.

On trouve $H = 9{,}5\,\mathrm{km}$ à $T_0 = 50\,°\mathrm{C}$. La hauteur typique dépend de la température.

On a trouvé une dépendance exponentielle du nombre de particule en le rapport de l'énergie du système sur l'énergie thermique. *C'est le facteur de Boltzmann.* Il vient faire le lien entre les propriétés statistiques (probabilité de présence) et la température.

↓ *Mais quel est le lien avec la physique statistique et l'ensemble microcanonique présenté jusqu'à présent ?*

# 2 Ensemble canonique

Le facteur décrit de nombreux phénomènes, on peut citer la loi d'Eyring (équivalente à la loi d'Arrhenius mais issue d'une modélisation de physique statistique alors que la loi d'Arrhenius est phénoménologique. Le facteur de Boltzmann est en fait caractéristique des systèmes en équilibre avec un thermostat. C'est ce qu'on nous allons montrer maintenant.

## 2.1 Cadre de l'ensemble canonique

On considère un système $\Sigma$ en contact thermique avec un autre système $R$. On suppose que $R$ est bien plus grand que $\Sigma$. On suppose l'ensemble isolé, dans ce cas

$$E_{\mathrm{tot}} = E_\Sigma + E_R = cste \tag{2.1}$$

On fait le schéma avec une grosse boite et une petite boite.

On définit un thermostat en supposant que

$$E_\Sigma \ll E_R \quad \text{et} \quad E_\Sigma \frac{\partial^2 S_R^\star}{\partial E_R^2} \ll \frac{\partial^2 S_R^\star}{\partial E_R^2}, \tag{2.2}$$

avec $S_R^\star$ l'entropie microcanonique du thermostat. Ce que cela signifie c'est que l'on peut négliger les variations de température du thermostat vis à vis de l'énergie de $\Sigma$. On peut retraduire la dernière condition :

$$\frac{1}{T_R^\star} = \frac{\partial S_R^\star}{\partial E_R} \gg \langle E_\Sigma \rangle \frac{\partial^2 S_R^\star}{\partial E_R^2} = \frac{E_\Sigma}{C_{v,R}T^2} \tag{2.3}$$

Un thermostat est un système qui possède une grande capacité calorifique.

On suppose l'équilibre thermique donc :

$$T_\Sigma(\langle E_\Sigma \rangle) = T_R(\langle E_\Sigma \rangle) \simeq T_R^\star(E_{\mathrm{tot}}) = T, \tag{2.4}$$

avec $T_R^\star(E)$ la température microcanonique (la température qu'aurait le réservoir s'il était seul à l'énergie $E$)

## 2.2 Vers la statistique de Boltzmann

On souhaite déterminer la probabilité que le système se trouve dans un état $l$ caractérisé par une énergie $E_l$.

Le système total est isolé donc on peut lui appliquer le postulat d'équiprobabilité. Pour trouver la probabilité que le système se trouve dans un état $l$ caractérisé par une énergie $E_l$, il faut compter les états du système totale qui vérifient cette propriété. C'est-à-dire les états tels que $E_R = E_{\text{tot}} - E_l$. Or une fois que l'on fixe $l$, on compte les états dans le système total.

$$P_l = \frac{\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_l)}{\Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})} \tag{2.5}$$

On sait que $\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_l) = A \exp\left(\frac{1}{k_B} S_R^\star(E_{\text{tot}} - E_l)\right)$ car $S = k_B \ln(\Omega)$. On a alors que

$$\begin{aligned} P_l &\propto \exp\left\{ \frac{1}{k_B} S_R^\star(E_{\text{tot}}) - E_l \frac{\partial S_R^\star}{\partial E_R} \right\} \\ &\propto \exp\left\{ -\frac{E_l}{k_B T} \right\}, \end{aligned}$$

car le premier terme dans l'exponentielle est constant et dans le second on voit apparaître la définition de la température. De plus, c'est une loi de probabilité donc $\sum_l P_l = 1$ donc

$$P_l = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{-E_l}{k_B T}\right) \qquad\qquad Z = \sum_l \exp\left(\frac{-E_l}{k_B T}\right) \tag{2.6}$$

On a trouvé le facteur de Boltzmann ! Il s'applique dans le cas d'un système en équilibre thermique avec un thermostat. On notera souvent $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

## 2.3 Méthode

Quand on est dans le cadre de l'application de la statistique de Maxwelle Boltzmann (en canonique, c'est-à-dire en équilibre avec un thermostat) on doit :

- Trouver l'énergie associée aux états (par exemple $E = -\vec{\mathbf{M}} \cdot \vec{\mathbf{B}}$ pour un moment)
- Calculer la fonction de partition et c'est gagné car la fonction de partition contient la plupart des informations dont on a besoin

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_l E_l P_l = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ S &= -k_B \sum_l P_l \ln P_l = k_B (\ln(Z) + \beta \langle E \rangle) \end{aligned}$$

# 3 Applications

## 3.1 Théorème d'équipartition de l'énergie

on considère un système thermodynamique macroscopique (classique) à l'équilibre. on considère une coordonnée $q$ indépendante des autres et en laquelle l'énergie du système est quadratique

$$H(\vec{\mathbf{r}}_1, \dots, \vec{\mathbf{p}}_1, \dots) = a q^2 + f(\{\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}}\} \setminus \{q\}) \tag{3.1}$$

Si le système est constitué de $N$ particules repérées par leurs coordonnées dans l'espace des phase $(\vec{\mathbf{r}}_i, \vec{\mathbf{p}}_i)$, l'énergie s'écrit

$$E = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + V(\{\vec{\mathbf{r}}_i\}). \tag{3.2}$$

Dans le cas général, la valeur moyenne du terme quadratique $aq^2$ est $\frac{1}{2} k_B T$.

Pour un système classique à l'équilibre thermodynamique avec un thermostat, chaque degré de liberté quadratique indépendante contribue à hauteur de $\frac{1}{2}k_BT$ à l'énergie moyenne.

$$\langle aq^2\rangle = \frac{1}{\int \mathrm{d}^N\vec{\mathbf{r}}\,\mathrm{d}^N\vec{\mathbf{p}}\exp\{-\beta(aq^2+f)\}}\int \mathrm{d}^N\vec{\mathbf{r}}\,\mathrm{d}^N\vec{\mathbf{p}}\,aq^2\exp\{-\beta(aq^2+f)\} \tag{3.3}$$

$$= \frac{\int \mathrm{d}q\,aq^2\exp\{-\beta aq^2\}}{\int \mathrm{d}q\exp\{-\beta aq^2\}}\frac{\int \mathrm{d}^N\vec{\mathbf{r}}\,\mathrm{d}^{N-1}\vec{\mathbf{p}}\exp\{-\beta f\}}{\int \mathrm{d}^N\vec{\mathbf{r}}\,\mathrm{d}^{N-1}\vec{\mathbf{p}}\exp\{-\beta f\}} \tag{3.4}$$

$$= a\frac{\int \mathrm{d}q\,q^2\exp\{-\beta aq^2\}}{\int \mathrm{d}q\exp\{-\beta aq^2\}} \tag{3.5}$$

$$= \frac{a}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta^3a^3}}\sqrt{\frac{\beta a}{\pi}} \tag{3.6}$$

$$= \frac{1}{2\beta} \tag{3.7}$$

$$\langle aq^2\rangle = \frac{1}{2}k_BT \tag{3.8}$$

On a utilisé les résultats sur les intégrales gaussiennes

$$\int_{\mathbb{R}}\exp\{-\alpha x^2\}\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad \int_{\mathbb{R}}x^2\exp\{-\alpha x^2\}\,\mathrm{d}x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \tag{3.9}$$

Le théorème d'équipartition de l'énergie donne la valeur moyenne de l'énergie cinétique d'un sytème classique quelconque maintenue à la température $T$, à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, l'énergie cinétique de translation d'une particule se déplaçant dans l'espace à trois dimensions vaut en moyenne $\frac{3}{2}k_BT$, on obtient de même $\frac{1}{2}k_BT$ pour l'énergie cinétique moyenne de rotation d'un système autour d'un axe donné.

## 3.2 Capacité calorifique

On définit la capacité calorifique d'un matériau par

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}. \tag{3.10}$$

**Gaz diatomique** L'application du théorème d'équipartition à un système classique de $N$ particules à $d$ degrés de liberté quadratiques indépendants donne $U_{\text{tot}} = Nd\frac{1}{2}k_BT$, soit une capacité thermique $C_V = \frac{1}{2}Ndk_B$. On en déduit la capacité thermique molaire : $c_V = \frac{1}{2}dR$. On représente cette capacité thermique molaire en Figure 1.

On y distingue 3 domaines.

- À basse température, seuls les degrés de liberté de translation sont excités, il y en a 3
- En augmentant la température, on excite les degrés de liberté de rotation (il y en a 2 principalement, on néglige la rotation autour de l'axe de liaison).
- À haute température, on active aussi les degrés de liberté de vibration : on modélise la liaison par un oscillateur harmonique, l'énergie contient un terme quadratique de vitesse et un terme quadratique de potentiel supplémentaires.

**Loi de Dulong et Petit** Cette loi donne une approximation de la capacité thermique de bon nombre de matériaux solides. Il s'agit d'assimiler les atomes du solide à des petites masses retenues à leurs positions d'équilibre par des ressorts. À 3D, on a une vitesse et une raideur par direction, au total, 6 termes quadratiques qui comptent pour $\frac{3}{2}k_BT$ chacun, soit une capacité thermique molaire de $c_V = 3R$.

## 3.3 Modèle du gaz parfait

On va maintenant s'intéresser à une modélisation statistique d'un gaz parfait. On considère une boîte contenant un gaz parfait en équilibre avec un thermostat. Commençons par montrer que l'on peut se ramener au cas d'une particule.

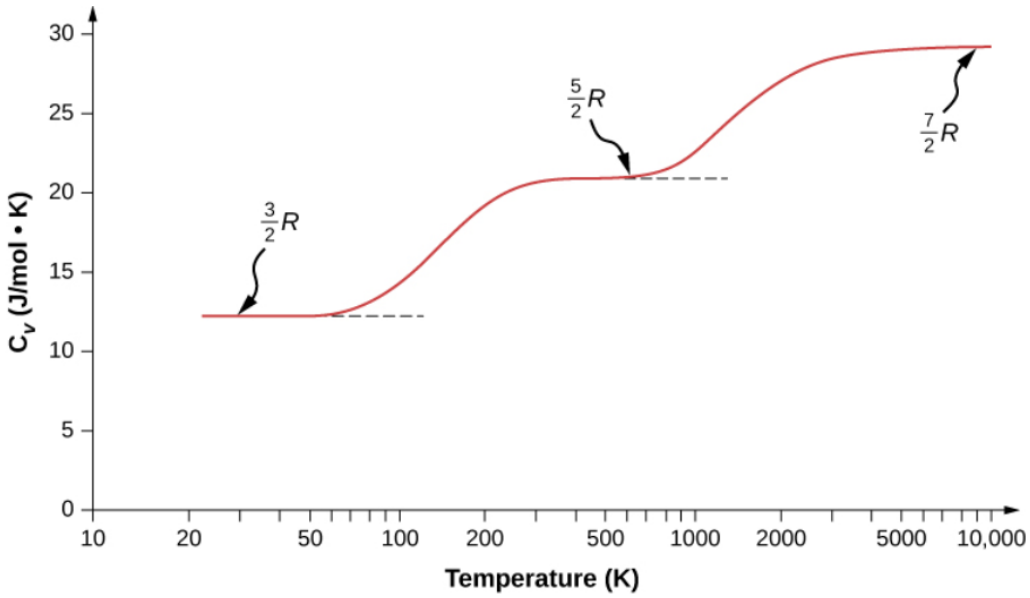


Fig. 1 : Capacité thermique des gaz diatomiques en fonction de la température

On note $l$ les micro états accessibles au système, $l_1$ les micro états accessibles à la particule 1 etc. Comme les particules sont indépendantes entre elles (gaz parfait = pas d'interactions), on a :

$$Z = \sum_l \exp(-\beta E_l) = \sum_{l_1} \exp(-\beta E_{l_1}) \sum_{l_2} \exp(-\beta E_{l_2}) ... \sum_{l_N} \exp(-\beta E_{l_N}) = \left( \sum_{l_1} \exp(-\beta E_{l_1}) \right)^N \tag{3.11}$$

Ainsi sans interaction entre les particules la fonction de partition à $N$ particules peut se factoriser.

Une particule seule est régie par le Hamiltonien :

$$H = \frac{\vec{\mathbf{p}}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \tag{3.12}$$

Les conditions aux limites imposent une quantification de $\vec{\mathbf{k}}$ dans les trois directions. Ainsi l'énergie de la particule est donnée par :

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^3}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \tag{3.13}$$

On peut alors trouver la fonction de partition à une particule :

$$z = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp\left(-\beta E_{n_x,n_y,n_z}\right) \underset{\text{limite continue}}{\rightarrow} \frac{V}{(2\pi)^3} \left( \int_0^\infty \exp\left( \frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m} \right) \mathrm{d}k \right)^3 \tag{3.14}$$

En utilisant la valeur de l'intégrale gaussienne on peut intégrer et on trouve :

$$z = \frac{V}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \tag{3.15}$$

On a alors :

$$Z = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \tag{3.16}$$

Ici on a utilisé la limite continue qui correspond à considérer $N/V =$ constante mais $N \to \infty$ et $V \to \infty$. Avec cette fonction de partition on peut alors déduire $F = k_B \ln(Z)$ et on en déduit la pression :

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V} \tag{3.17}$$

On retrouve la loi du gaz parfait ! C'est en fait ce que nous avons utilisé au tout début et c'est pour cela que le facteur de Boltzmann est apparu dans le modèle de l'atmosphère isotherme.

## Conclusion

Le facteur de Boltzmann est donc universel en physique car il intervient lors de l'équilibre d'un système avec un thermostat.

Dans un prochain cours on verra l'importance du facteur de Boltzmann dans les systèmes à deux niveaux, par exemple dans la compréhension du *LASER* où il y a nécessité de pompage optique pour vaincre la distribution de Boltzmann.

# 4 Questions et commentaires

## 4.1 Questions

-

## 4.2 Commentaires

-