

LP16 - Facteur de Boltzmann

Gauthier Legrand et Francis Pagaud

Résumé

Bibliographie

- Physique statistique, **Diu**, tout le chapitre 3 et certains compléments sont à lire.
- Thermodynamique, 3e édition, **Pérez**, chapitre 3 intéressant aussi
- Physique tout-en-un MP-MP*, 2017, **Salamito**, Très propre, contient les basiques de la leçon.
- Thermodynamique, **BFR**, chapitres 4 et 5
- Thermodynamique statistique, **Le Bellac**, chapitre 3

Pré-requis :

- Mécanique du point : PFD
- Entropie
- Ensemble microcanonique

Table des matières

1	Impact de la température sur un gaz	2
1.1	Atmosphère isotherme	2
1.2	Interprétation probabiliste	3
1.3	Centrifugeuse à gaz	3
2	Description canonique	3
2.1	Cadre d'étude : thermostat	3
2.2	Probabilité et fonction de partition	4
2.3	Passage à la limite continue	4
3	Applications macroscopiques	5
3.1	Théorème d'équipartition	5
3.2	Capacité calorifique d'un gaz diatomique	5
3.3	Le gaz réel : un système continu	6
3.4	Système quantique	6

Rapport 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

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. Jusqu'en 2007, le titre était : *Modèle de l'atmosphère terrestre en équilibre isotherme. Introduction au facteur de Boltzmann. Applications.*

2007 : Les conditions d'utilisation du facteur de Boltzmann doivent être précisées. L'atmosphère en équilibre isotherme est un exemple parmi d'autres permettant d'introduire le facteur de Boltzmann. Il n'est pas le seul et le jury souhaite laisser davantage de liberté aux candidats. Dans la liste 2008, le titre de la leçon correspondante est modifié dans ce sens.

2006 : Les conditions d'utilisation du facteur de Boltzmann doivent être précisées.

2005 : Curieusement, la valeur numérique de la constante de Boltzmann n'est pas connue. D'une manière générale, les leçons présentées pèchent par manque d'ordres de grandeur des énergies mises en jeu.

Introduction

On place la leçon niveau L3, lors d'un cours de physique statistique une fois que l'ensemble micro-canonique a été présenté.

Intuitivement on sait que la température a souvent une influence sur les systèmes physiques. On a omis cette dépendance lors de l'étude des systèmes microcanoniques, c'est ce que l'on va compléter dans cette leçon.

Problématique : Établir le lien entre la température et la statistique

1 Impact de la température sur un gaz

1.1 Atmosphère isotherme

BFR chapitre 5 (p. 71), Salamito p. 925 (vraiment pas mal)

On démontre la relation $P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$ en équilibrant les forces s'appliquant sur un tronçon de gaz entre z et $z + dz$ (pression et poids).

Ordre de grandeur de la distance caractéristique 8.7 km à 300K : on ne voit pas l'effet dans la salle de classe à cause de l'agitation thermique.

C'est un peu subtil parce qu'on considère en fait une molécule de gaz fictive de masse molaire 29 grammes par mol. Sinon il faudrait considérer séparément le dioxygène et le diazote.

Attention ici on utilise $PV = nRT$ qui se démontre en utilisant une description canonique du gaz ou la distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann. Donc ça ne démontre aucunement que c'est "naturel" d'avoir ce facteur de Boltzmann vu qu'ici il était déjà inclu dans le modèle.

1.2 Interprétation probabiliste

BFR page 99

Lien avec la chimie : loi d'Arrhénius correspond à une modélisation des chocs (*Léo Mangeolle : "à ne pas employer si le jury ne vous y invite pas, pour ne pas laisser entendre que vous confondez la thermodynamique avec la cinétique"*)

En chimie on remplit les orbitales atomiques en minimisant l'énergie mais il y a possibilité d'accéder à des niveaux plus énergétiques grâce à l'agitation thermique.

Dans le cadre du gaz isotherme on se ramène à la probabilité d'avoir une particule en z à dz près. Il y a compétition entre l'agitation thermique qui tend vers le désordre (cf troisième principe de la thermodynamique) et l'énergie potentielle de pesanteur.

On en profite pour montrer l'évolution de cette proba en fonction de z pour plusieurs températures (slider).

1.3 Centrifugeuse à gaz

[wikipédia](#), Pérez p. 44

Cette fois on remplace l'énergie potentielle de pesanteur par une énergie cinétique (ou due à la force centrifuge dans le référentiel de la centrifuge). Cette centrifugeuse est utilisée pour trier les gaz selon leur masse.

Transition : On a compris l'impact de la température via l'agitation thermique sur un exemple particulier, formalisons ça plus généralement pour l'appliquer dans d'autres domaines de la physique.

2 Description canonique

Slide pour expliquer différence avec microcanonique

2.1 Cadre d'étude : thermostat

Du chapitre 3

On considère que notre système d'étude $\mathcal{S}$ est en contact avec un autre système beaucoup plus gros $\mathcal{R}$. Ce dernier se comporte comme un réservoir d'entropie qui impose sa température au système $\mathcal{S}$. La réunion de $\mathcal{S}$ et $\mathcal{R}$ est isolée.

La température microcanonique est définie par $\mathcal{R} \frac{1}{T_{\mathcal{R}}^*} \equiv \frac{\partial S^*}{\partial E_{\mathcal{R}}}(E_{\mathcal{R}})$

Critère du thermostat : Sa température fluctue peu au cours de l'évolution du système. En faisant un DL de $T_{\mathcal{R}}^*(E_{tot} - E_{\mathcal{S}}) = T_{\mathcal{R}}^*(E_{tot}) - \frac{\partial T_{\mathcal{R}}^*}{\partial E_{tot}} E_{\mathcal{S}}$, on obtient que $\mathcal{R}$ est un thermostat si l'ordre 1 est négligeable devant l'ordre 0. Or, la dérivée du terme

d'ordre 1 est $C_{v,\mathcal{R}}$, donc c'est bon si $\boxed{E_S} \ll C_{v,\mathcal{R}}T_{\mathcal{R}}^*$ (c'est là qu'on voit en quoi un thermostat peut être à température fixée pour un système $\mathcal{S}$ et pas un autre).

On peut maintenant écrire par condition d'équilibre thermique que la température (quel adjectif microcanonique, canonique? Diu : A l'équilibre thermique, la température canonique est définie comme la température microcanonique du thermostat) du système $\mathcal{S}$ est $T_{\mathcal{R}}^*$. On voit que l'énergie du système $\mathcal{S}$ n'est plus un paramètre extérieur imposé mais une variable interne, c'est la température qui est imposée par le thermostat.

2.2 Probabilité et fonction de partition

Diu page 257

Tout vient du fait que le système total $\mathcal{SUR}$ est isolé, on lui applique donc le postulat fondamental. Pour ça, on dénombre le nombre d'états donnant une énergie E_l via **l'hypothèse de couplage faible (disposition de $\mathcal{S}$ n'influe pas sur $\mathcal{R}$)** : $\Omega = \underbrace{\Omega_S}_{=1} \times \Omega_{\mathcal{R}}(E_{tot} - E_l)$. On obtient alors l'expression de la probabilité d'être dans un état (l) pour le système $\mathcal{S}$. **Permet d'avoir comme seul degré de liberté interne T, et la contrainte externe imposée ne se manifeste que par T dans l'exponentielle.**

La condition de normalisation donne alors la fonction de partition. Elle s'exprime en sommant sur tous les états et non pas sur toutes les énergies (on prend en compte la dégénérescence). On peut aussi faire comme sur wikipédia en maximisant l'entropie connaissant les contraintes [\(page wiki "Ensemble canonique"\)](#).

Pour bien montrer que la répartition privilégie très largement les basses énergies on donne des ordg pour les rapports de probabilité : $\frac{P_1}{P_2} = e^{-\beta(E_2 - E_1)}$ (aux dégénérescences près). Ordg différence d'énergie de 1eV (transition électronique) : il faudrait que $T = 12\,000\text{K}$ pour avoir un rapport 3.

On peut éventuellement détailler l'expression de l'énergie moyenne, de l'énergie libre etc.

Exemple concret : inversion de population pour les lasers.

2.3 Passage à la limite continue

Diu page 262

Souvent on fait une description microscopique de systèmes macroscopiques qui peuvent passer par un continuum d'états. Il est alors très important de savoir comment les décrire correctement.

On ne considère plus la probabilité qu'un état ait une énergie E (cette proba serait nulle) mais qu'il ait une énergie E à dE près.

$$\sum_{(l)} g(E) e^{-\beta E_l} \rightarrow \int \rho(E) dE e^{-\beta E}$$

C'est notamment ce genre de formalisme qu'on utilise lorsque les degrés de liberté sont continus.

Transition : On a réussi à développer un cadre formel pour décrire efficacement la répartition des états pour un système thermostaté, voyons ceci en pratique.

3 Applications macroscopiques

3.1 Théorème d'équipartition

Le Bellac page 123 et Diu page 299

Il faudrait détailler la limite classique qu'on utilise ici, dans Le Bellac on y montre que les facteurs quantiques $\hbar$ et $N!$ (indiscernabilité) se simplifient. C'est ce qui permet d'interpréter le facteur de Boltzmann comme un poids statistique. Dans le cas quantique la valeur moyenne de l'opérateur $\hat{A}$ s'écrit $\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}[\hat{A}e^{-\beta\hat{H}}]$.

En réalité c'est plutôt du semi-classique puisqu'on utilise $\hbar$ et $N!$ dans $Z_{\text{classique}} = \frac{1}{h^{3N}N!} \int dp dq e^{-\beta H(p,q)}$

Slide pour introduire les notations et les hypothèses (système classique, à l'équilibre, ddl quadratiques et indépendants), on fait le calcul au tableau.

Dans la démo il faut insister sur le fait que même si l'énergie n'est quadratique que proche de 0 (ou autre par translation) ça marche quand même puisque l'exponentielle tend très vite vers 0, ce qui explique pourquoi ça marche si bien en pratique alors que les potentiels ne sont jamais parfaitement quadratique loin du puits (plasticité d'un élastique par exemple).

Si le système n'est pas classique alors on a des contre-exemples : oscillateur harmonique quantique (cf Diu page 307 et complément III B).

Léo Mangeolle : " il y a deux conditions pour qu'on puisse considérer qu'un ddl est classique : $\Delta E \ll k_B T$ et $\delta x \delta p \gg \hbar$; peut-on vérifier l'une et pas l'autre ? (oui, par ex. un gaz d'électrons vérifie la première et pas la deuxième) Laquelle est responsable du gel/dégel des degrés de liberté ? (généralement la première) etc. De même, si on considère une énergie potentielle élastique $\frac{1}{2}kr^2 = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2)$, y a-t-il 1 ddl (r) ou 3 (x,y,z), et quelle hypothèse du théorème nous permet de choisir ? La bonne réponse est 3, et l'hypothèse importante est que les ddl doivent être indépendants, ce qui ne se lit pas dans l'énergie potentielle mais dans l'énergie cinétique ($\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2$ versus $\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + \dots$) et dans la mesure d'intégration ($dx dy dz$ versus $r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi$). C'est donc subtil : le nombre de ddl à compter dans l'énergie potentielle ne peut se voir qu'en regardant aussi l'énergie cinétique et la mesure d'intégration !"

3.2 Capacité calorifique d'un gaz diatomique

Diu page 329 et Le Bellac page 128

Il faudrait en soit parler de l'approximation de Maxwell-Boltzmann, c'est assez long de tout détailler et faire la distinction fermions / bosons (et on s'éloigne pas mal du sujet). C'est probablement mieux de donner la formule $Z = \frac{1}{N!} z^N$ en la justifiant, puis en expliquant que le cas général sera vu en TD.

On fait d'abord le calcul avec les mains comme dans le Diu : à basse température on a le même comportement que pour un gaz parfait monoatomique car la température est trop basse et dans la fonction de partition interne seule le terme de plus basse énergie est à prendre en compte, ce qui fait disparaître sa présence dans la capacité calorifique. Dans les ddl internes on prend en compte les ddl électroniques (excitation des niveaux odg 12 000 K, ou structure fine odg 200K mais dans le cas où $T \gg T_{\text{fine}}$ on peut considérer les différents états de la structure fine comme un seul dégénéré pour simplifier), vibration (odg 2000K pour O_2) et rotation (odg 2K pour O_2).

On a $z = z_{\text{GPM}} \cdot \xi_{\text{interne}}$ avec $\xi_{\text{interne}} = g_0 e^{-\beta E_0} + g_1 e^{-\beta E_1} + \dots$

Puis $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = N \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_{\text{GPM}} + \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \xi_{\text{interne}} \right)$

Et enfin $C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B + \frac{N}{k_B T^2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \xi_{\text{interne}}$

Où on utilisé la formule de Stirling et le résultat connu de PCSI $C_v = \frac{3}{2}Nk_B$ pour le GPM.

On montre les graphes $C_v(T)$ et on donne les odg des températures de dégel telles que $\beta(E_1 - E_0) = 1$.

On peut détailler le calcul pour la vibration (page 335 Diu), c'est juste pour avoir l'odg de la température de dégel, et ensuite appliquer le théorème d'équirépartition. La discussion sur le graphe permet de montrer les limites de ce théorème : on ne peut pas expliquer les transitions entre les régimes car c'est quantique.

Pour la rotation c'est un peu plus subtil parce que les trois rotations ne sont pas équivalentes pour le dioxygène (molécule linéaire).

3.3 Le gaz réel : un système continu

Diu complément III G page 415

En bonus si le temps le permet

3.4 Système quantique

Ngô Physique statistique : 6.6 APPLICATIONS DE LA FONCTION DE PARTITION (page 124)

Système à deux niveaux

Conclusion

Omniprésence du facteur de Boltzmann dans les phénomènes statistiques : il représente la probabilité qu'un micro état existe. On le trouve aussi dans d'autres situations même si le nombre de particules n'est pas fixée, comme dans la loi de Planck (ensemble grand canonique).

Aures ouvertures possibles : transition ferro-para, modèle viscosité fluide (Guyon Hulin Petit)

Commentaire prépa oraux

Se rappeler qu'on est tout le temps à l'équilibre.

Température microcanonique vs canonique ? → On regarde la température microcanonique du thermostat, celle-ci dépend très peu de l'énergie du système (réservoir très grand) donc on identifie ça à la température canonique

Faudrait sûrement sélectionner ou faire des choses plus rapidement. Les choses que l'on peut retirer par ordre de moindre importance à mon avis : centrifugeuse, Théorème de van Leeuwen (page 327 Diu) : l'aimantation d'un système classique est nulle (démonstration en faisant un changement de variable $p' = p + eA$ dans l'expression de Z qui dépend de $H(p + eA, q)$).

Il faudrait caser quelque part l'expérience de Jean Perrin vu son importance historique

Lire le paragraphe sur la limite thermo dans le Diu ch. 3, c'est intéressant.

Question

- Donner l'énergie d'un oscillateur harmonique quantique. Donner la dépendance en température de la capacité calorifique dans le modèle d'Einstein.
- Dans le modèle de l'atmosphère isotherme, pourquoi toutes les particules ne sont-elles pas collées au sol ?
- On imagine un modèle de plasma le plus simple possible. Quelle est la probabilité de trouver une charge q en r immergée dans ce plasma ? Pourquoi deux valeurs de la projection d'un moment magnétique (dans le modèle du cristal paramagnétique) ?
- **Quelle est la différence entre la distribution de Maxwell-Boltzmann et la distribution canonique ?** Maxwell-Boltzmann pour un état microscopique, c'est ça non ? Il y a notamment l'importance de l'indiscernabilité.
- Quel système peut-on décrire si on remplace l'énergie potentielle de pesanteur par une énergie potentielle électrique ? Quelle longueur caractéristique apparaît dans ce cas ? Physique des plasmas, électrolytes. Longueur de Debye.
- Quelles sont les variables des fonctions thermodynamiques considérées ?
- Lien entre la théorie de l'information et la thermostatistique ?
- Discussion validité hypothèses atmosphère isotherme. Il faudrait prendre en compte les variations de température + Equilibre thermo local.
- Finalement quelle est ta conclusion sur l'interprétation statistique de l'atmosphère isotherme ? Les probabilités associées aux hautes énergies et donc hautes altitudes sont très faibles donc une particule d'air sera plutôt à basse altitude.
- Comment définit-on la température microcanonique ? Il faut se donner l'énergie et l'entropie, il faut donc pouvoir compter les microétats du système.
- Comment est-ce qu'on définit la température canonique alors ? On ne peut pas définir l'énergie de chaque système R et S , mais il faut se placer à une certaine répartition d'énergie donnée.
- Exemples de thermostats ? Atmosphère.
- Que faire si on veut un système à énergie constante ? Approche la plus naturelle en physique canonique ou microcanonique ?
- Paramagnétisme : détails sur le développement (système considéré, énergie...) Spin, axe de quantification du champ magnétique (spin up, spin down), magnéton de Bohr.

- Autres domaines/exemples avec facteur de Boltzman ? Capacité calorifique des solides
- Comment mesure-t-on k_B ? Valeur ? Mouvement brownien. Aujourd'hui avec thermométrie (précision à 5 ou 6 chiffres après la virgule).
- Qu'est-ce qui historiquement a permis les gens d'adhérer à l'hypothèse d'agitation thermique ? Jean Perrin : mesure de N_A et k_B qui a validé l'hypothèse atomique qui est liée à l'agitation thermique.
- Théorème d'équipartition de l'énergie ? Degrés de liberté quadratiques indépendants et classiques. Marche à haute température mais pas à basse température.
- Pourquoi le théorème d'équipartition marche bien à haute température mais pas à basse température ? Explication avec le facteur de Boltzman ? A basse température, description quantique avec distribution de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein.
- Que représente k_B ? Quantum d'information, physique statistique.
Différence entre état et micro-état ?
Dans le poids de Boltzmann est-ce que c'est toujours une énergie potentielle ?