

LP16 - FACTEUR DE BOLTZMANN

Année : 2019-2020

Passage : Frédéric Caetano

Correcteurs : Eric Brillaux et Léo Mangeolle

Commentaire général

Le plan suivi est classique et difficilement évitable : (I) exemple introductif (II) ensemble canonique + application (III) théorème d'équipartition + application. Le jury insiste sur la contextualisation et les illustrations, c'est donc très bien. Le théorème d'équipartition est plus une conséquence directe du formalisme canonique qu'une réelle application. Il ne saurait convenir seul pour une 3e partie.

Un écueil à éviter peut-être est de trop broder sur le thème "le facteur de Boltzmann est omniprésent en physique" ; ce n'est peut-être pas tant le facteur qui est important, que la physique qu'il permet de décrire (système en contact avec un thermostat), et les problèmes physiques historiques qu'il a permis de résoudre. La leçon de Frédéric présente trois beaux exemples de tels problèmes (expérience de Perrin, paramagnétisme, capacité calorifique des gaz parfaits diatomiques) qu'il pourrait être intéressant de savoir situer chronologiquement.

Commentaires spécifiques

I) Exemple introductif

Ici il y a essentiellement deux choix possibles : l'équilibre de l'atmosphère isotherme, ou l'expérience de Jean Perrin (ou l'électrolyte qui est à peu près équivalent). Dans le cas de l'expérience de Perrin, on parachute la relation d'Einstein $\alpha D = k_B T$ pour conclure, et un commentaire de correction d'une année précédente fait remarquer que cette relation se démontre en utilisant l'ensemble canonique et donc le facteur de Boltzmann, et donc que cet exemple se mord la queue - c'est vrai. Pour autant, contrairement à ce qu'affirme ledit commentaire, on n'est pas débarrassé de ce problème en choisissant l'atmosphère isotherme, puisqu'on y est amené à utiliser $PV = nRT$ qui se démontre en cinétique des gaz en utilisant la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann, dont le nom parle de lui-même. Donc vous pouvez sereinement choisir celle des deux qui vous plaît le plus, dans les deux cas une justification théorique se mord la queue, et dans les deux cas la bonne réponse est que c'est avant tout une loi empirique.

Une spécificité de l'expérience de Jean Perrin

est qu'elle fait appel à une compensation entre le courant de dérive (imposé par le poids) et le courant de diffusion (donné par la loi de Fick) ; la relation $D = k_B T / \alpha$ apparaît en fait comme un cas particulier des relations dites de fluctuation-dissipation (ou fluctuation-réponse), qui sont des relations très générales en théorie de la réponse linéaire. On rencontre cela aussi pour le transport d'électrons pas exemple, où la relation de fluctuation-réponse est alors $\sigma = e^2 \chi_0 D$ où on voit que la conductivité (coefficient de réponse) est proportionnelle à D (coefficient de diffusion). Cette formule est plus parlante dans le cas du modèle de Drude où $\chi_0 D = n\tau/m$. Une fois définie la fonction de partition Z dans la partie II, on peut aussi montrer que les fluctuations d'énergie à l'équilibre sont

$$(\Delta E)^2 = k_B T^2 c_V$$

autrement dit le coefficient de réponse c_V est proportionnel aux fluctuations. Bref, on peut aller très loin avec ça donc c'est une épée à double tranchant. Une question posée dans l'amphi est pertinente : du coup, les colloïdes tombent à la vitesse v_0 , ou pas ? qu'est-ce qui est faux dans le pfd ? Effectivement il y a une subtilité ; pour tenir compte proprement de l'agitation thermique, il faudrait ajouter au pfd une force \vec{f} aléatoire, de type bruit blanc gaussien ; on aboutirait alors à la théorie des processus stochastiques (modèle de Wiener, équation de Langevin...) et ce ne serait pas agréable - ici on écrit un pfd incomplet et on cache la partie difficile dans un courant de diffusion, du coup la démo est un peu fautive mais le résultat est correct. C'est de toute manière ce qu'il faut faire si on veut traiter cet exemple !

Pour revenir sur des questions plus pragmatiques, attention à soigner la transition avec la partie II qui n'est pas évidente. Ne pas dire que le facteur de Boltzmann s'écrit $e^{-E_p/k_B T}$ car ce n'est pas toujours une énergie potentielle (cf Maxwell-Boltzmann). Le lien entre la densité de particules $n(z)$ et les probabilités qu'on attaque sèchement en partie II est certes évidente ($n(z) = Np(z)$) mais il faut au moins le mentionner en transition.

II) Ensemble canonique

Il n'est pas suffisant de dire qu'un thermostat est un « gros » système. Il faut effectivement préciser que $E_S \ll E_T$. Une définition encore plus rigoureuse est de dire que la température microcanonique T_T du thermostat est indépendante de l'énergie du système E_S . On peut définir la température canonique du système, qui est égale à T_T . De même qu'un pressostat impose sa pression parce que c'est un réservoir de volume, un thermostat impose sa température parce que c'est un réservoir d'entropie. C'est d'ailleurs un point à ne pas manquer quand on fait le développement limité de l'entropie pour montrer $p_i \propto e^{-\beta E_i}$! Il faut aussi bien être au point sur les différences entre les ensemble microcanonique et canonique ($S_c(T, V, N)$ vs $S(E, V, N)$), et garder en tête la notion de limite thermodynamique et d'équivalence d'ensembles (d'ailleurs uniquement valable en l'absence d'interactions à longue portée !). L'énergie libre est $F = k_B T \ln Z$, et c'est une grandeur auto-moyennante. Il n'est donc pas pertinent d'écrire $\langle F \rangle$, qui est trivialement égal à F .

L'application choisie ici (paramagnétisme) est un bon choix car elle permet de faire des calculs complets sans trop souffrir. Il faut en revanche faire attention au vocabulaire employé : parler de spin est probablement une mauvaise idée. Déjà, parce que le paramagnétisme est tout à fait possible avec autre chose que le spin (il y a certes \vec{S} , mais aussi \vec{L} , ou encore $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \dots$). Et puis, parce qu'historiquement ce modèle du paramagnétisme (ca. 1900) est bien antérieur à la découverte du spin (ca. 1925). Enfin, parce qu'on peut se dispenser de mettre "spin" dans les prérequis en utilisant simplement l'expression "moment magnétique".

Une question évoquée pendant l'entretien est l'impossibilité du magnétisme dans un cadre purement classique. Voir le complément III.A du DGLR. Il existe un théorème très élémentaire et général (théorème de Van Leeuwen) qui interdit toute forme de magnétisme dans la matière dans un cadre purement classique, qu'il s'agisse de diamagnétisme, de paramagnétisme ou de ferromagnétisme. Le fait est qu'historiquement, les modèles classiques (avec des électrons qui tournent) permettaient de rendre compte d'un éventuel diamagnétisme ; c'est donc à des modèles de diamagnétisme que Van Leeuwen a dit de revoir leur copie, historiquement. Mais si des gens avaient

élaboré un modèle classique pour expliquer le paramagnétisme (ou le ferro-), ils seraient également tombés sous le coup du théorème. Notez que cela ne justifie aucunement d'utiliser le mot "spin" pour parler de magnétisme : le moment orbital \vec{L} d'un atome, bien que sans rapport avec le spin, n'a rien de classique lui non plus, il est donc possible d'échapper au théorème de Van Leeuwen sans recourir à l'existence du spin !

Plus basiquement, il est important à la fin de cette partie de bien discuter "avec les mains" ce qui se joue, la compétition entre l'énergie potentielle et l'agitation thermique, et le peuplement du niveau supérieur en suivant une loi "type Arrhénius" (mot 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). C'est précisément ce phénomène que décrit le facteur de Boltzmann, il serait donc déraisonnable de ne pas faire cette discussion alors qu'elle est au coeur de la leçon.

III) Théorème d'équipartition

C'est un théorème très subtil où toutes les hypothèses sont importantes, il est important de bien connaître les limites de chacune d'entre elles. Par exemple, 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 $r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi$). 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 !

Concernant l'exposé du théorème, le choix de mettre la démonstration sur transparent est justifié. On peut néanmoins attendre que le hamiltonien quadratique $H = \sum_i a_i \xi_i^2$ soit écrit proprement et en entier, et qu'on discute bien ce que

signifie “ddl indépendants” : le fait que H s’écrive comme une somme est crucial :

$$e^{-\beta \sum_i a_i \xi_i^2} = \prod_i e^{-\beta a_i \xi_i^2}$$

et on peut séparer les intégrales.

Concernant l’application, le choix de parler de la capacité calorifique des gaz parfaits était pertinent, notamment parce qu’il permet de discuter en détail l’hypothèse “ddl classique”, ce que ne permet pas le modèle de Dulong-Petit pour les solides cristallins (on se lancerait alors dans le modèle d’Einstein et ce n’est pas le but dans une partie où justement on essaie de faire les choses classiquement). Attention, la loi de Dulong-Petit ne concerne que les solides cristallins ! La discussion faite sur la valeur de C_v en fonction du nombre de DdL était pertinente, mais il ne s’agit de la loi de Dulong et Petit ! Le dénombrement des ddl mériterait des explications claires avec de schémas, et il faut bien avoir en tête l’odg des températures de dégel (notamment, la rotation dégèle avant la vibration).

Conclusion

La conclusion est correcte, mais il faudrait faire plus que résumer ce qui a été fait. L’ouverture sur l’ensemble grand canonique est naturelle et pertinente. Il faut alors s’attendre à des questions sur les statistiques quantiques. On peut aussi ouvrir sur les propriétés du GP classique (formule de Sackur-tétrode).

Questions posées

- La dénomination « constante de gravité » est-elle adaptée pour g ? *Non, g est l’intensité de la pesanteur, qui est la somme de la force de gravité de surface et de la force centrifuge due à la rotation terrestre.*
- Un exemple de facteur de Boltzmann où c’est une énergie cinétique qui intervient?

Distribution de Maxwell-Boltzmann $f(v) \propto e^{-mv^2/2k_B T}$.

- La force de Stokes, quelle année? (en gros) *Se rappeler Navier-Stokes = 1845, la force de Stokes c’est donc environ 1850.*
- Comment justifier le signe et le gradient dans la loi de Fick? *Gradient car on est en théorie de la réponse linéaire, on ne garde donc que la première dérivée (l’hypothèse est que les variations spatiales sont assez lisses), et le signe - pour l’homogénéisation aux temps longs.*
- L’équivalent de l’expérience de Perrin pour les électrolytes, c’est ..? *Le modèle de Debye.*
- Qu’est-ce que la loi de Curie? *Comportement à haute T de la susceptibilité magnétique $\chi \propto 1/T$.*
- On a les températures T_{rot} et T_{vib} en K et en eV, ça donnerait quoi en termes de fréquence/longueur d’onde? *C’est de l’infrarouge; se rappeler les spectres IR en chimie.*
- Quelle loi de la cinétique chimique est directement liée au facteur de Boltzmann? *Loi d’Arrhénius, $k \propto e^{-E_{\text{act}}/k_B T}$ avec k la constante de la vitesse de réaction et E_{act} l’énergie d’activation (pas valable pour les réactions enzymatiques).*
- Est-il pertinent de parler du diamagnétisme dans cette leçon? *Non, car le diamagnétisme à température ambiante ne résulte pas d’une compétition énergie magnétique/agitation thermique. La susceptibilité $\chi \sim -\mu_0 e^2 \langle r^2 \rangle / m$ ne dépend pas de T . Seul le niveau fondamental de Landau est occupé.*
- Quelle force de Van der Waals fait intervenir une compétition avec l’agitation thermique? *Keesom (dipôle permanent - dipôle permanent), $F \propto (\mu_1 \mu_2)^2 / (\epsilon^2 r^7 k_B T)$.*

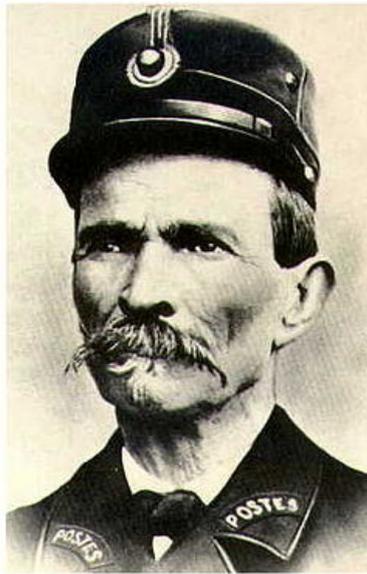


FIGURE 1 – Le facteur de Boltzmann