

# LP 16 – FACTEUR DE BOLTZMANN

13 juin 2019

Marc Lagoin & Ramborghi Thomas

## Niveau : L3

### Commentaires du jury

- La conceptualisation est primordiale dans cette leçon
- La théorie doit être illustrée
- Connaitre quelques applications typiques pouvant s'appliquer à l'ensemble canonique
- Il faut connaître la valeur numérique de la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ )

### Bibliographie

- ✦ *Physique statistique*, **Diu** La bible à consommé sans modération
- ✦ *Thermodynamique*, **Bertin, Faroux et Renault** Pour l'équilibre de l'atmosphère isotherme (pages 70 + 97).

### Prérequis

- Gaz parfaits
- Ensemble microcanonique
- Équilibre hydrostatique
- Base de magnétisme dans la matière (paramagnétisme)
- Base de mécanique quantique (quantification)

### Table des matières

<b>1</b>	<b>Exemple de l'équilibre de l'atmosphère isotherme comme introduction au facteur de Boltzmann</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Généralisation à tout système en équilibre avec un thermostat</b>	<b>3</b>
2.1	Notion de thermostat . . . . .	3
2.2	Probabilité canonique . . . . .	4
2.3	Fonction de partition . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Application du formalisme développé à l'étude microscopique du paramagnétisme</b>	<b>6</b>

## Introduction

Dans le cours précédent, nous avons étudié la distribution statistique de micro états d'un système isolé donc à l'équilibre macroscopique. Nous parlions alors d'ensemble microcanonique. Nous allons aujourd'hui étudier l'équilibre macroscopique d'un système en contact avec un thermostat, imposant une température donnée à notre système. Ce système dit thermostaté correspond à une agitation permanente des particules le constituant. L'équilibre a un caractère statistique, régi, comme nous allons le voir, par le facteur de Boltzmann. Nous allons commencer par introduction de ce facteur dans le cadre d'un exemple : l'équilibre de l'atmosphère supposé isotherme. Nous généraliserons ensuite le résultat au cas d'un système en équilibre thermique avec un thermostat.

## 1 Exemple de l'équilibre de l'atmosphère isotherme comme introduction au facteur de Boltzmann

Comme exemple introductif, nous allons nous intéresser à l'équilibre de l'atmosphère terrestre. Considérons une tranche l'air à l'altitude  $z$  et d'épaisseur  $dz$  de masse volumique  $\rho$ . Pour faciliter notre étude, nous allons effectuer quelques approximations :

- Nous faisons l'hypothèse que l'air est un gaz parfait ; ce qui implique que les particules sont ponctuelles et n'interagissent pas. Nous avons vu dans le cours sur les gaz parfaits que cette approximation était en générale une bonne approximation, notamment dans notre cas d'un gaz dilué.
- La seconde hypothèse que nous réalisons consiste à dire que la température est la même dans toute l'atmosphère. Cette hypothèse est beaucoup moins justifier car nous savons que la température diminue d'environ  $6^\circ\text{C}$  par kilomètre dans la troposphère. Le modèle proposé n'est donc pas pertinent pour l'étude des phénomènes de convection engendré par un gradient de température ; ce qui n'est pas notre sujet d'étude ici.

Si nous supposons notre système à l'équilibre, la loi fondamentale de l'hydrostatique permet d'écrire :

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

La loi des gaz parfaits nous donne :

$$PV = nRT \quad \text{d'où :} \quad \rho = \frac{PM}{RT} \quad (2)$$

Nous obtenons ainsi l'équation différentielle :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dz \quad \text{d'où :} \quad P = P_0 e^{-\frac{Mgz}{RT}} \quad (3)$$

Nous obtenons alors que la pression décroît exponentiellement avec l'altitude donc la densité en particule puisqu'elle y est proportionnel. Le rapport dans l'exponentiel exprime une compétition entre 2 phénomènes qui s'oppose : d'une part le poids qui tend les particules à ne pas visiter des zones de trop hautes en altitudes et d'autre part l'agitation thermique, moteur de leur déplacement aléatoire. Nous avons ainsi moins de particules si nous choisissons une tranche haute en altitude qu'une en basse altitude.

Il est important de se rappeler ici qu'une étude sur un ensemble macroscopique est statistique. La répartition reste celle du profil déterminé mais si nous traquons une particule unique, il n'y a aucune raison que cette dernière reste dans notre tranche d'étude (elle à plutôt toutes les raisons d'en sortir). Afin d'étudier en détail cette distribution de densité de particule, choisissons notre tranche fini, de forme cylindrique de base  $S$ .

Le nombre de particules contenu dans cette tranche  $dN$  est relié à la pression par :

$$P S dz = \frac{dN}{N_A} RT \quad (4)$$

D'où :

$$dN = \frac{P_0 S N_A}{RT} e^{-\frac{Mgz}{RT}} dz \quad (5)$$

$$= \frac{P_0 S N_A}{RT} e^{-\frac{mgz}{k_B T}} dz \quad \text{avec :} \quad k_B = \frac{R}{N_A} \quad (6)$$

La constante  $k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$  est appelée constante de Boltzmann.

**Nota Bene :** Cette constante devient en 2018 une valeur figée comme l'est le célérité de la lumière dans le vide. Elle permet ainsi de définir le kelvin qui était jusqu'ici défini grâce au point triple de l'eau. Les valeurs de  $k_B$  étaient obtenues via celle de  $\mathcal{N}_A$  et  $R$ .

Le facteur  $e^{-\frac{mgz}{k_B T}} = e^{-\frac{E}{k_B T}}$  contrôlant la distribution statistique des molécules à l'équilibre est appelé facteur de Boltzmann.

### ♪ Transition :

IL intervient dans de nombreux phénomènes, comme dans le cas de la répartition des charges dans un électrolyte soumis à une différence de potentiel, ou encore la loi d'Arrhénius permettant la détermination de constantes de vitesse en cinétique chimique. Tous ces systèmes ont un point commun : ils sont de température fixée. Le facteur de Boltzmann est en fait caractéristique des systèmes en équilibre thermique avec un thermostat, comme nous allons le voir en détail dans la prochaine section.

## 2 Généralisation à tout système en équilibre avec un thermostat

### 2.1 Notion de thermostat

Le système considéré que nous noterons  $\mathcal{S}$  d'énergie  $\mathcal{E}$  et à la température  $\mathcal{T}$  est en contact avec un autre système  $S_{thermo}$  beaucoup plus gros que  $\mathcal{S}$  d'énergie  $E_{thermo}$  et de température  $T_{thermo}$ . La réunion des 2 systèmes forme un système isolé d'énergie  $E_{tot} = \mathcal{E} + E_{thermo}$ .

De part la taille de  $S_{thermo}$  par rapport à celle de  $\mathcal{S}$ , nous considérons que l'état de ce système varie de manière négligeable. Nous pourrions, par conséquent, négliger également les variations de l'énergie  $E_{thermo}$ . Nous disons que  $S_{thermo}$  joue le rôle de réservoir d'énergie ou de température pour  $\mathcal{S}$ . Comment traduire mathématiquement cette propriété ?

Nous rappelons que lors de l'étude des systèmes isolés, nous définissons la température microcanonique d'un système  $T^*$  grâce à la dérivée de l'entropie  $S^*$  par rapport à l'énergie  $E^*$  à volume et nombre de particule fixé. Ceci se traduit pour  $S_{thermo}$  par :

$$\frac{1}{T_{thermo}^*} = \left. \frac{\partial S_{thermo}^*}{\partial E_{thermo}^*} \right|_{V,N} (E_{thermo} = E_{tot} - \mathcal{E}) \quad (7)$$

L'inégalité  $\mathcal{E} \ll E_{thermo}$  nous permet d'effectuer un développement limité :

$$\left. \frac{\partial S_{thermo}^*}{\partial E_{thermo}^*} \right|_{V,N} (E_{thermo} = E_{tot} - \mathcal{E}) = \left. \frac{\partial S_{thermo}^*}{\partial E_{thermo}^*} \right|_{V,N} (E_{thermo} = E_{tot}) - \mathcal{E} \left. \frac{\partial^2 S_{thermo}^*}{\partial^2 E_{thermo}^*} \right|_{V,N} (E_{thermo} = E_{tot}) + O(\mathcal{E}) \quad (8)$$

Pour que nous puissions parler de thermostat, il faut que la température  $T_{thermo}^*$  soit quasiment indépendante de l'énergie du système  $\mathcal{S}$  ; ce qui revient à ce que le terme d'ordre 1 soit négligeable devant celui d'ordre 0.

**Nota Bene :** Notons l'aspect relatif de cette définition. Un récipient contenant 5 ou 6 litres d'eau peut être un bon thermostat pour un échantillon de quelques  $\text{cm}^3$  de gaz mais pas pour l'air contenu dans une pièce entière. De plus la pertinence de cette considération dépend de la manip, sous entendu de la précision du thermomètre utilisé.

Nous pouvons alors définir la température canonique  $\mathcal{T}$  de notre système  $\mathcal{S}$  par :

$$\mathcal{T} \equiv T_{thermo}^* \quad (9)$$

Cette température traduit à elle seul l'influence du thermostat.

**Nota Bene :** Notons que nous retrouvons cette valeur de température en écrivant que l'équilibre entre les 2 systèmes (macroscopique) est établi.

Faisons un petit point entre le système microcanonique et un système canonique tel que nous venons de le définir : dans le premier cas l'énergie est fixée et ne peut donc pas fluctuer alors que dans le second cas elle peut fluctuer librement (et ne s'en prive pas!). Dans ce nouveau cas, l'énergie est donc ici une variable interne et c'est la température qui se retrouve fixée par le milieu extérieur.

### ♪ Transition :

Maintenant que l'ensemble d'étude est correctement posé, établissons de nouveau la distribution de probabilités des différents états microcanoniques pour voir si le facteur de Boltzmann réapparaît.

## 2.2 Probabilité canonique

Pour calculer cette distribution, nous pouvons appliquer le postulat fondamental de la physique statistique au système total puisque ce dernier est isolé. Pour rappel ce postulat nous dit que tous les états accessibles par le système sont équiprobables à l'équilibre. Pour obtenir la probabilité que notre système  $\mathcal{S}$  soit dans un état d'énergie  $\mathcal{E}_i$  donné il nous suffit de compter le nombre d'états du système global pour lesquels l'énergie du système  $\mathcal{S}$  soit bien celle recherchée (que nous noterons  $\Omega_{S_{thermo}}(E_{thermo} = E_{tot} - \mathcal{E}_i)$   $\Omega_{\mathcal{S}}(\mathcal{E}_i) = \Omega_{S_{thermo}}(E_{thermo} = E_{tot} - \mathcal{E}_i) \times 1$ ) et le diviser par le nombre total de microétats accessibles par le système global (que nous noterons  $\Omega_{S_{thermo} \cup \mathcal{S}}(E_{tot})$ ). Cette probabilité s'écrit alors :

$$\mathcal{P}_i = \frac{\Omega_{S_{thermo}}(E_{thermo} = E_{tot} - \mathcal{E}_i)}{\Omega_{S_{thermo} \cup \mathcal{S}}(E_{tot})} \quad (10)$$

Nous remarquons que le dénominateur est indépendant du micro état  $i$ . Il s'agit d'un simple facteur de normalisation. Par définition de l'entropie microcanonique, nous pouvons écrire :

$$S_{thermo}^*(E_{tot} - \mathcal{E}_i) = k_B \ln(\Omega_{S_{thermo}}) \quad (11)$$

$$\approx S_{thermo}^*(E_{tot}) - \mathcal{E}_i \frac{\partial S_{thermo}^*}{\partial E_{thermo}}(E_{thermo}) \quad (12)$$

$$\approx S_{thermo}^*(E_{tot}) - \frac{1}{T} \mathcal{E}_i \quad (13)$$

La probabilité s'écrit donc :

$$\mathcal{P}_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}} \quad (14)$$

où la constante  $Z$  est appelée fonction de partition. Elle peut être déterminée facilement grâce à la condition de normalisation :  $\sum_i \mathcal{P}_i = 1$ . Nous obtenons alors :

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}} \quad (15)$$

Nous retrouvons ici le facteur de Boltzmann, qui quantifie encore la probabilité d'occupation d'un état donné, ainsi que la compétition entre son énergie  $\mathcal{E}_i$  et l'agitation thermique  $k_B T$ .

La probabilité que le système  $\mathcal{S}$  soit dans un état d'énergie  $\mathcal{E}$  est donnée par :

$$\mathcal{P}_i = \frac{g(\mathcal{E})}{Z} e^{-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}} \quad (16)$$

où  $g(\mathcal{E})$  représente la dégénérescence du niveau d'énergie  $\mathcal{E}$ .

Notons que, contrairement à l'ensemble microcanonique où l'énergie était fixée, ici tous les microétats ont une probabilité non nulle d'être observés. En effet par définition du thermostat, ce dernier pourra toujours fournir l'énergie nécessaire pour que l'énergie totale  $E_{tot}$  (qui est fixée) soit égale à  $\mathcal{E}_i + E_{thermo}$ . Cependant la probabilité associée dépend grandement du poids associé au facteur de Boltzmann.

Si 2 états possèdent la même dégénérescence, le rapport de leur probabilité s'écrit :

$$\frac{\mathcal{P}_1}{\mathcal{P}_2} = e^{-\frac{\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2}{k_B T}} \quad (17)$$

Ainsi leur probabilité respective seront pratiquement égale si la différence de leur énergie est faible devant l'agitation thermique alors que le niveau de plus basse énergie sera beaucoup plus probable dans le cas contraire.

*Nota Bene :* Notons que les états d'énergie de plus basse énergie ne sont pas nécessairement les plus probable puisqu'il faut également tenir compte de la dégénérescence des niveaux.

Pour donner un ordre d'idée sur la valeur caractéristique de l'énergie thermique, calculons sa valeur pour une température de 298K. Nous trouvons  $k_B T \approx 4,1 \cdot 10^{-21} \text{J} \approx 0.025 \text{eV}$ . Rien d'étonnant puisque cette agitation possède une origine microscopique.

## 2.3 Fonction de partition

La fonction de partition  $Z(T, V, N)$  est d'une importance fondamentale en physique statistique. Elle permet, comme on va le voir, de déterminer toutes les grandeurs thermodynamiques du système. Considérons dans un premier temps l'énergie moyenne  $\langle \mathcal{E} \rangle$  de  $\mathcal{S}$ . Par définition nous avons :

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \sum_i \mathcal{E}_i \mathcal{P}_i = \sum_i \frac{\mathcal{E}_i}{Z} e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}} \quad (18)$$

En adoptant la notation  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  nous pouvons réécrire ce résultat sous forme compact :

$$\langle \mathcal{E} \rangle = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \quad (19)$$

Nous avons également vu que l'entropie du système s'écrivait de manière générale :

$$\mathcal{S} = -k_B \sum_i \mathcal{P}_i \ln(\mathcal{P}_i) = -k_B \sum_i \frac{1}{Z} e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}} \ln\left(\frac{1}{Z} e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}}\right) \quad (20)$$

$$= -k_B \sum_i \frac{1}{Z} e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}} \left(-\ln(Z) - \frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}\right) \quad (21)$$

$$= \frac{\langle \mathcal{E} \rangle}{T} + k_B \ln(Z) \quad (22)$$

Nous en déduisons l'énergie libre définie par :

$$\mathcal{F}(T, V, N) = \langle \mathcal{E} \rangle - T \mathcal{S} = -k_B T \ln(Z) \quad (23)$$

Nous retrouvons au passage :

$$\mathcal{S} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \quad (24)$$

### 🎵 Transition :

Résoudre un problème de physique statistique va donc se réduire à calculer  $Z$  et d'en déduire les caractéristiques du système. Nous allons appliquer la théorie exposée précédemment à un exemple concret : l'étude microscopique du paramagnétisme.

### 3 Application du formalisme développé à l'étude microscopique du paramagnétisme

Nous allons étudier le magnétisme des électrons localisés (nous rappelons qu'il y a 2 types de paramagnétisme<sup>1</sup>), pour cela nous considérons des moments magnétiques permanents, c'est à dire des espèces possédant des électrons non-appareillés. Nous supposons que les interactions entre les différents spin sont négligeables.

Nous considérons alors un ensemble de  $N$  électrons sans interactions dans un volume  $V$ , en contact avec un thermostat à température  $T$ . Nous nous plaçons donc dans l'ensemble canonique précédemment introduit. L'énergie d'interaction s'écrit :

$$U = -\vec{M} \cdot \vec{B} = g m_j \mu_B B = \pm \mu_B B \quad (25)$$

Nous avons négligé les interactions entre les électrons en négligeant les interactions spin-spin et en considérant  $l = 0$ . Par conséquent la fonction de partition se factorise et l'aimantation totale est la somme de toutes les contributions individuelles.

Un électron est un fermion de spin  $\frac{1}{2}$ . Il possède en conséquence 2 états propres que nous noterons  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$ . Nous choisirons la direction du champ comme axe de quantification. Le premier état est choisit aligné avec le champ magnétique  $\vec{B}$  et possède l'énergie  $E_\uparrow = \mu_B B$  (et  $M_\uparrow = -\mu_B$ ) et le second possède donc un spin opposé au champ magnétique et une énergie  $E_\downarrow = -\mu_B B$  (et  $M_\downarrow = \mu_B$ ). la fonction de partition à une particule est alors :

$$Z = e^{-\frac{E_\downarrow}{k_B T}} + e^{-\frac{E_\uparrow}{k_B T}} = 2 \cosh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \quad (26)$$

Nous pouvons alors calculer l'aimantation moyenne  $\mathcal{M}$  pour un électron :

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \frac{M_\uparrow e^{-\frac{E_\uparrow}{k_B T}} + M_\downarrow e^{-\frac{E_\downarrow}{k_B T}}}{Z} = \mu_B \frac{-e^{-\frac{\mu_B B}{k_B T}} + e^{-\frac{-\mu_B B}{k_B T}}}{2 \cosh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)} = \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \quad (27)$$

Nous avons donc pour l'ensemble de nos électrons :

$$\langle M \rangle = \frac{N}{V} \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \quad (28)$$

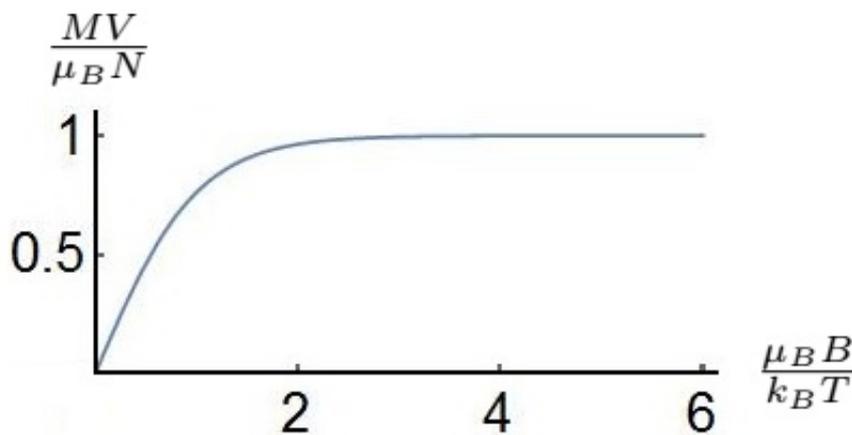


FIGURE 1 – Schéma donnant l'évolution de l'aimantation avec le champ.

- Tout d'abord, nous remarquons que l'aimantation induite est bien le résultat d'une compétition entre un gain d'énergie à aligner tous les moments donné par le terme en  $\mu_B B$  et l'agitation thermique qui tend à homogénéifier les orientations possibles des moments magnétiques représentés par le terme en  $k_B T$ .

1. Voir leçon LP45 en bas de la page 2

- À fort champ ou basse température ( $\mu_B B \gg k_B T$ ), nous tendons vers une saturation de  $\langle M \rangle \rightarrow n \mu_B$  correspondant à la même orientation pour tous les spin.
- À faible champ ou haute température ( $\mu_B B \ll k_B T$ ), nous pouvons effectuer un développement limité de la tangente hyperbolique :

$$\langle M \rangle = \frac{n \mu_B^2 B}{k_B T} = \frac{n \mu_0 \mu_B^2 H}{k_B T} \quad (29)$$

Nous retombons bien à cette limite à une réponse linéaire en l'excitation. De plus la loi de Curie y est vérifiée :  $\chi_m \propto \frac{1}{T}$ .

Effectuons pour finir un ordre de grandeur pour une étude à température ambiante sous un champ  $B = 1\text{T}$ . Nous trouvons :  $\frac{\mu_B B}{k_B T} = 0,002$  par conséquent nous sommes dans la partie linéaire de la courbe. Par ailleurs, nous trouvons  $\chi_m \approx 2,2 \cdot 10^{-3} \text{m}^{-3}$ .

## Conclusion

Au cours de cette leçon, nous avons vu que le facteur de Boltzmann engendre une statistique qui permet de décrire des systèmes en contact avec un thermostat. Il complète ainsi la description microcanonique de la matière en introduisant l'ensemble canonique. Cependant, il existe des systèmes à nombre de particules fixé qui nécessitent encore un autre formalisme que nous appelons statistique grand canonique. Il permet, par exemple, de décrire les phénomènes d'adsorption.

*Nota Bene* : Avec une perte de 10 minutes par rapport aux autres années, nous ne pouvons pas traiter autant d'application. Il est cependant important de lire les points suivants qui, je pense, pourront être abordés par le jury pendant la séance de question :

- Le théorème de l'équipartition de l'énergie. La démonstration statistique est présente dans le Diu phy stat p 304.
- La capacité calorifique dans les solides. Pour plus d'information, il faut lire le début du complément III.E page 378 du même livre.

## Annexe

### Mesure de $\mathcal{N}_A$ et de $R$ :

- Mesure de : La mesure de  $\mathcal{N}_A$  a suivi deux voies :
  - La mesure du nombre d'atomes dans un cristal de silicium le plus pur possible (réalisé, mais le prix est très onéreux et peu d'États pourraient payer un tel étalon secondaire).
  - Les balances du watt donnent maintenant des résultats performants et concordants en exactitude (c'est-à-dire que l'on craint moins les erreurs systématiques car les barres d'erreur se recouvrent).
- la mesure de la vitesse du son dans un gaz (Moldover), situé dans un résonateur sphérique rempli d'argon, étudiée en fonction de la pression (corrections du viriel) est un exploit technologique assez délicat (variation du volume avec la pression, absorption, désorption). Laurent Pitre opère avec de l'hélium.
- la mesure relative d'une capacité à gaz comparée à celle à vide permet de mesurer la constante diélectrique du gaz et de remonter via la relation de Clausius-Mossotti à  $k_B T$ .