

LP-15-Facteur de Boltzman

Guillaume Deplus & Maud Viallet

12 juin 2022

Pré-requis

- Statique des fluide
- Ensemble microcanonique
- Oscillateur harmonique quantique

Niveau

L3

Table des matières

1	Introduction	2
2	Exemple introductif : modèle de l'atmosphère isotherme	2
2.1	Modélisation de l'atmosphère	2
2.2	Interprétation probabiliste	3
3	Ensemble canonique	3
3.1	Système en contact avec un thermostat	3
3.2	Fonction de partition	4
3.3	Interprétation physique de l'énergie d'agitation thermique	5
4	Application : Capacité thermique d'un solide	5
4.1	Approche qualitative	5
4.2	Modèle d'Einstein	6
4.3	Limite classique : théorème d'équirépartition de l'énergie	7
5	Conclusion	7
6	Questions	7
7	Commentaires	8

1 Introduction

Le principe général de la physique statistique consiste à :

- décrire le système d'un point de vue microscopique
- réaliser un traitement statistique pour en déduire des grandeurs macroscopiques

On a fait dans un cours précédent l'étude de l'ensemble microcanonique, description dans laquelle on décrit un système isolé avec les variables (E, V, N) , fixées. Le but ici est d'autoriser les transferts d'énergie, on a donc besoin de fixer une autre grandeur pour décrire entièrement notre système : la température. On va voir dans cette leçon que cette description dans l'ensemble canonique fait naturellement intervenir le facteur de Boltzmann. On va commencer par étudier un exemple simple pour introduire ce facteur (d'où le prérequis sur la statique des fluides). Puis généraliser le propos et faire intervenir un outil fondamental des calculs de quantités moyennes : la fonction de partition. Enfin on passera à une application sur la capacité calorifique des solides qui fera intervenir des oscillateurs harmoniques (cf prérequis).

2 Exemple introductif : modèle de l'atmosphère isotherme

2.1 Modélisation de l'atmosphère

On considère une atmosphère constituée d'un gaz parfait à l'équilibre thermodynamique. Ce qui nous permet de lui adjoindre une température que l'on suppose uniforme : c'est le modèle de l'atmosphère isotherme (faire un schéma d'une colonne cylindrique de section S sur laquelle on définit un axe gradué). On a donc d'une part l'équation d'état d'un gaz parfait (**phénoménologique** ici car on la démontre à partir de la physique statistique) :

$$PV = Nk_B T \quad (1)$$

En appliquant la relation de la statique des fluides (on suppose qu'il existe un référentiel galiléen pour ce faire), on a de plus la relation :

$$\nabla P = \rho \mathbf{g} \quad (2)$$

En définissant $n \equiv N/V$, la densité de particules et $\rho = mn$, on a une équation différentielle vérifiée par n qui s'écrit :

$$\frac{dn}{dz} = -\frac{mg}{k_B T} n \quad (3)$$

Cette équation se résout sous la forme :

$$n = n_0 \underbrace{\exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)}_{\text{Facteur de Boltzmann}} \quad (4)$$

Où n_0 est la densité en gaz au sol.

Cette formule fait intervenir le facteur de Boltzmann pour l'énergie d'une particule de gaz parfait $E = mgz$. Elle fait intervenir deux énergies qui entre en compétition :

- $E_p = -mgz$ l'énergie potentielle de gravité qui tend à faire "tomber" les particules vers le bas
- une énergie $k_B T$ qui tend à homogénéiser le milieu, donc tend vers une densité de particules non nulle à altitude finie.

Application à l'atmosphère terrestre

Le terme en décroissance exponentielle nous permet de définir une taille typique de décroissance H_0 qui s'écrit :

$$H_0 = \frac{k_B T}{mg} = \frac{RT}{Mg} \quad (5)$$

On fait l'application numérique pour de l'air constitué de N_2 et d' O_2 , donc de masse molaire moyenne de 29g/mol pour une température de 288K qui vaut 8.4km. Cela donne une bonne approximation de la valeur de l'épaisseur de l'atmosphère. Si on la définit comme l'altitude pour laquelle on a 99% de la masse d'air totale, on trouve 38 km pour 31 en réalité. *Ce modèle reste très simpliste, proche de la surface terrestre, la température présente une décroissance linéaire avec l'altitude (voir Wikipedia)*

Remarque

On aurait pu aussi raisonner sur un volume de particules à la cote z : avec un flux ascendant de particules lié à la diffusion et un flux descendant lié au poids (on calcule une vitesse limite en introduisant un terme de friction *ad hoc*) qui s'égalisent. Voir \clubsuit le compte-rendu de la leçon 2011 sur les phénomènes de sédimentation

2.2 Interprétation probabiliste

À partir de la densité de particules, on peut calculer la probabilité dp de trouver une particule entre les côtes z et $z + dz$. Elle s'écrit :

$$dp = \frac{Sdz n(z)}{N_{\text{tot}}} \quad (6)$$

où la quantité totale de particules dans la colonne vaut :

$$N_{\text{tot}} = \int_0^{+\infty} dz S n(z) \quad (7)$$

On aboutit simplement à la relation :

$$dp = \frac{1}{H_0} \exp\left[\frac{-mgz}{k_B T}\right] dz \quad (8)$$

On comprend donc à travers cet exemple que la probabilité de trouver une particule à une énergie fixée est proportionnelle au facteur de Boltzmann.

Transition

Maintenant que l'on a vu sur un exemple que, dans le cas où un système est en contact avec un thermostat, le facteur de Boltzmann apparaissait naturellement et que l'on pouvait lui donner une interprétation probabiliste, on va généraliser le propos en considérant un système quelconque en contact avec un thermostat. Nous allons alors passer d'une description microcanonique avec les variables (E, V, N) fixées à un système pour lequel on autorise les échanges thermiques que l'on décrit alors avec (T, V, N) , dans ce que l'on définit comme l'**ensemble canonique**.

3 Ensemble canonique

3.1 Système en contact avec un thermostat

On considère un système Σ en contact avec un thermostat R , commençons par décrire le système $\Sigma \cup R$. On le considère **isolé** et à l'**équilibre thermodynamique**. Donc on peut donc le décrire dans l'ensemble microcanonique. On fait aussi l'hypothèse que nos deux systèmes sont faiblement couplés. L'énergie totale s'écrit donc par additivité :

$$E_{\text{tot}} = E + E_R \quad (9)$$

elle est constante. On suppose enfin qu'il n'y a pas d'échanges de matière ou de changements de volume des deux systèmes qui peuvent échanger de l'énergie par transferts thermiques uniquement.

Notre **thermostat** est un réservoir d'entropie (d'énergie de fait, plus intuitif) et donc de **grande taille** (par extensivité) : $E_R \gg E$. On peut donc considérer qu'il a une énergie à peu près constante (ses variations, au plus de l'ordre de E sont très faibles devant E_R) et alors le décrire dans l'ensemble microcanonique et lui définir une **température microcanonique** :

$$\frac{1}{T_R^*} \equiv \frac{\partial S_R^*}{\partial E_R}(E_R, V_R, N_R) \approx \frac{\partial S_R^*}{\partial E_R}(E_{\text{tot}}) \quad (10)$$

Enfin, l'équilibre thermique entre les deux systèmes nous permet de définir une température **canonique** pour le système Σ sous la forme :

$$T \equiv T_R^* \quad (11)$$

Transition

Nous venons formellement de passer de la description microcanonique d'un système à une distribution canonique de notre système d'étude. Nous voulons maintenant décrire la répartition statistique de ses états pour accéder à des grandeurs comme son énergie moyenne.

3.2 Fonction de partition

La discussion qui va suivre concerne un système décrit par des niveaux d'énergie discrets, donc pour lequel on dispose d'un hamiltonien dont on a extrait un spectre discret d'énergies E_l pour des états l , a priori dégénéré. On utilise le fait que l'on peut décrire le système global $\Sigma \cup R$ dans l'ensemble microcanonique. En fixant, l'état l du système, on dénombre le nombre d'états globaux accessibles : $\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_l)$. Le postulat d'équiprobabilité en phase donne alors directement la probabilité que Σ soit dans l'état l :

$$\mathbb{P}_l = \frac{\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_l)}{\Omega_{\Sigma \cup R}(E_{\text{tot}})} \quad (12)$$

On utilise ensuite la définition de l'entropie microcanonique du réservoir $S_R^* = k_B \ln \Omega_R$

$$\mathbb{P}_l \propto \exp\left\{\frac{1}{k_B} S_R^*(E_{\text{tot}} - E_l)\right\} \approx \exp\left\{\frac{1}{k_B} \left(S_R^*(E_{\text{tot}}) - E_l \frac{\partial S_R^*}{\partial E_R}(E_{\text{tot}})\right)\right\} \quad (13)$$

En utilisant la définition de la température du thermostat, on aboutit finalement à :

$$\mathbb{P}_l \propto \exp\left\{-\frac{E_l}{k_B T}\right\} \quad (14)$$

On retrouve ainsi le facteur de Boltzmann tel que $\mathbb{P}_l \propto \exp[-E_l/(k_B T)]$. Pour normaliser les probabilités, on définit la fonction de partition :

$$Z(T, V, N) \equiv \sum_l \exp\left\{-\frac{E_l}{k_B T}\right\} \quad (15)$$

On somme ici sur les états et pas les énergies accessibles, on introduira la dégénérescence $g(E_l)$ pour écrire cette somme sur les énergies. On exprime ainsi les probabilités sous la forme :

$$\mathbb{P}_l = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\frac{E_l}{k_B T}\right\} \quad (16)$$

Remarque

Des discussions plus précises sont faites dans le chap III du Diu de physique statistique, notamment sur les critères pour pouvoir considérer qu'on a bien un thermostat. On pourra aussi se référer à la page Wikipedia sur [l'Ensemble canonique](#), il y est détaillé un postulat fondamental plus général qui permet de décrire l'ensemble canonique sans passer par une description micro canonique, c'est basé sur la détermination de la distribution de probabilité qui maximise l'entropie statistique sous contraintes.

Cette fonction de partition constitue un outil très puissant de calcul de grandeurs thermodynamiques. En effet, en définissant $\beta \equiv 1/K_B T$, on immédiatement les relations suivantes :

- L'énergie moyenne :

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

- Les variations quadratiques de l'énergie :

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z$$

Transition

Avant de passer à une application du formalisme développé, on peut essayer de donner une intuition sur la distribution de probabilité que l'on vient de trouver pour comprendre ce que représente $K_B T$ à l'échelle du système d'étude.

3.3 Interprétation physique de l'énergie d'agitation thermique

Le terme $k_B T$ correspond à l'énergie typique fournie par le thermostat au système, on peut le relier plus précisément au système et la distribution statistique de ses énergies. On considère un système à deux niveaux d'énergie $E_0 < E_1$ (sans dégénérescence) au contact d'un thermostat. La statistique de Boltzmann nous donne :

$$\frac{\mathbb{P}_1}{\mathbb{P}_0} = \exp\left\{-\frac{\Delta E}{k_B T}\right\} \quad (17)$$

où on a défini $\Delta E \equiv E_1 - E_0 > 0$. On peut alors faire deux schémas pour distinguer les cas où $k_B T$ est négligeable devant l'écart en énergie ou pas :

- $k_B T = \Delta E/10$: $\mathbb{P}_1 \approx 4 \times 10^{-5} \mathbb{P}_0$: le système se situe avec une grande probabilité dans son état fondamental
- $k_B T = \Delta E$: la probabilité de trouver le système dans un état excité devient non nulle.

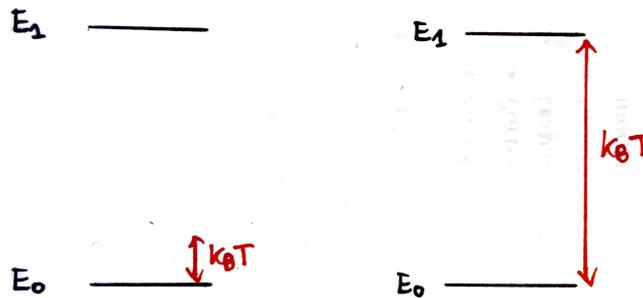


FIGURE 1 – Comparaison de l'énergie thermique au delta d'énergie du système à deux niveaux

On comprend à l'aide de cet exemple que $k_B T$ correspond à la plage typique d'énergie au dessus du fondamental pour laquelle on a une probabilité non nulle de trouver le système.

4 Application : Capacité thermique d'un solide

4.1 Approche qualitative

Nous cherchons à déterminer la variation de la capacité calorifique d'un solide cristallin en fonction de la température. On rappelle la définition :

$$C_V \equiv \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \quad (18)$$

On considère un solide cristallin idéal, c'est à dire un réseau cristallin périodique de pas a , constitué de N atomes qui oscillent autour de leur position d'équilibre. Le cristal est supposé assez grand pour l'environnement de chaque atome puisse être considéré comme identique. Ainsi, la dynamique de chaque atome est régie par un même hamiltonien : ils occupent donc les mêmes niveaux d'énergie et pour chaque atome i d'énergie E_i , la distribution de probabilité en énergie est la même.

On peut donc raisonner sur l'énergie totale du système qui s'écrit comme la somme des énergies de chaque particule :

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \quad (19)$$

On s'intéresse alors à deux cas :

- $T = 0$: tous les atomes sont dans leur état fondamental donc l'énergie totale moyenne est minimale.
- $k_B T \ll \Delta E$: la plupart des atomes sont encore dans leur état fondamental, donc l'énergie moyenne du cristal est proche de l'énergie minimale.

De fait, on attend une capacité calorifique qui tend vers 0 quand T est très faible. La loi de Dulong et Petit prévoit une capacité thermique de $3Nk_B$ à haute température. Nous allons donc passer par une description microscopique du cristal et utiliser la description canonique pour exprimer sa capacité calorifique en fonction de la température et vérifier ces résultats préliminaires.

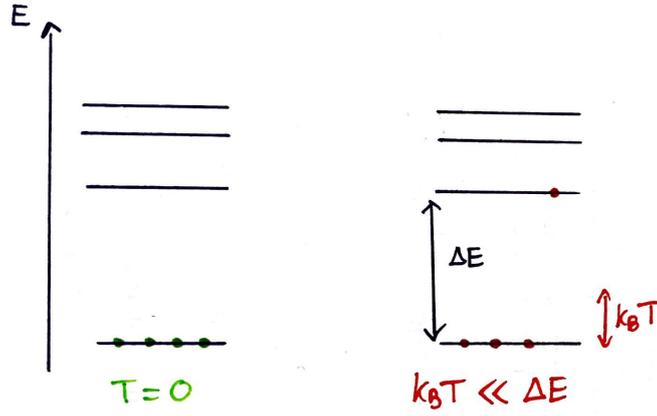


FIGURE 2 – Occupation des niveaux d'énergie des atomes du cristal en fonction de la température

4.2 Modèle d'Einstein

Les oscillations de chaque atome autour de leur position d'équilibre sont dues aux interactions électrostatiques qu'ils exercent les uns sur les autres. On se place dans une approximation de **champ moyen** *i.e.* on considère que le potentiel ressenti par chaque atome ne dépend pas de la position des autres atomes qui exercent une force sur lui. On suppose aussi que ce potentiel est isotrope, donc que la portée des interactions est grande devant le pas du réseau. Elle doit toutefois rester assez faible pour que l'on puisse considérer que le cristal et le thermostat sont faiblement couplés. Pour un atome de position d'équilibre $\vec{r}_{i,eq}$, le potentiel moyen qu'il ressent s'écrit :

$$U(|\vec{r}_i - \vec{r}_{i,eq}|) \approx U_0 + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}(0)}_{k>0} \vec{s}_i^2 \quad (20)$$

avec $\vec{s}_i \equiv \vec{r}_i - \vec{r}_{i,eq}$. Cette forme de développement limité vient du fait que l'on a supposé que $\vec{r}_{i,eq}$ était une position d'équilibre **stable**, donc une dérivée première nulle et une dérivée seconde positive.

Le hamiltonien qui décrit le système s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \vec{s}_i^2 + \mathcal{H}_0 \quad (21)$$

avec $\omega \equiv \sqrt{k/m}$. Il s'agit d'une somme de $3N$ oscillateurs harmoniques quantiques **indépendants** de même pulsation ω . Or le spectre d'un tel système est bien connu et s'écrit sous la forme :

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n \in \mathbb{N} \quad (22)$$

Une propriété importante de la fonction de partition stipule que quand un hamiltonien s'écrit comme une somme de hamiltoniens indépendants, elle s'écrit comme le produit des fonctions de partitions obtenue pour chaque hamiltonien. On calcule alors la fonction de partition :

$$Z = z^{3N} \quad \text{où} \quad z \equiv \sum_{n=0}^{+\infty} \exp \left\{ -\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right\} = \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2)} \quad (23)$$

Donc on calcule simplement l'énergie moyenne :

$$\bar{E} = 3N \frac{\hbar \omega}{2} \coth(\beta \hbar \omega / 2) \quad (24)$$

Et on conclut sur la forme que prend C_V :

$$C_V = 3N k_B \left(\frac{T_E}{2T} \right)^2 \sinh^2 \left(\frac{T_E}{2T} \right) \quad (25)$$

où on a défini la température d'Einstein $T_E \equiv \hbar \omega / k_B$. On retrouve les cas limites suivants :

- $T \ll T_E$:

$$C_V \sim 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-T_E/T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

- $T \gg T_E$:

$$C_V \sim 3Nk_B$$

On retrouve donc les comportements que l'on avait prédits qualitativement.

4.3 Limite classique : théorème d'équipartition de l'énergie

Si le temps le permet

Pour réaliser un traitement classique d'un système quantique, il y a deux conditions sur le degré de liberté considéré :

- $\delta x \delta p_x \gg \hbar$: on se place loin de la limite quantique et on autorise d'importantes fluctuations du degré de liberté
- $\Delta E \ll k_B T$: l'écart entre deux niveaux d'énergie est très faible devant l'agitation thermique. Le spectre du hamiltonien apparaît alors comme continu.

On peut alors appliquer le **théorème d'équipartition de l'énergie** qui stipule que pour un système classique au contact avec un thermostat, chaque terme quadratique indépendant avec une assez grande liberté de variations (autour de la valeur moyenne) contribue à l'énergie moyenne pour $k_B T/2$.

Appliquer ce théorème au cristal redonne immédiatement la loi de Dulong et Petit.

5 Conclusion

Nous venons dans cette leçon de construire une description d'un système en contact avec un thermostat, donc décrit avec les variables (T, V, N) . Elle fait naturellement apparaître le facteur de Boltzmann et la fonction de partition que l'on introduit pour décrire les grandeurs statistiques relatives au système comme l'énergie moyenne.

6 Questions

- Statique des fluides, c'est quoi les hypothèses pour utiliser cette équation ? d'où vient cette équation ? comment l'utiliser ? *il faut faire un bilan de forces sur une particules de fluide. On peut commencer par une géométrie simple.*
- est ce que tu peux commenter la température que tu prends ? et la hauteur de l'atmosphère ? *température augmente linéairement, c'est cohérent on trouve avec un modèle plus poussé une hauteur de 30km*
- la température est donnée en quelle unité ?
- est ce qu'une interprétation statistique et probabiliste ? que signifie cette probabilité ? *probabilité de trouver une particule* donc, est ce que c'est statistique ?
- partie interprétation statistique : pourquoi tu mets un dp ? *volume infinitésimal*
- c'est quoi le message de cette section ? *on voit le facteur de boltzman qui apparait naturellement*
- bilan sur une petite tranche, mais est ce que par un bilan de matière on peut retrouver le facteur de boltzman ? *oui ? comment traduire la compétition entre la pesanteur et l'agitation thermique dans un bilan de quantité de matière ? quels sont les flux en présence ? flux de particules ou flux de chaleur ?*
- à partir de combien le réservoir est-il assez grand ?
- comment définir un réservoir d'entropie ? pour des élèves, comment leur présenter plus clairement ? qu'est ce que fourni le thermostat ? *réservoir d'énergie, échange d'énergie entre le thermostat et le système*
- comment on peut assurer qu'un système est un réservoir d'entropie ? *beaucoup de degré de liberté*
- est ce que c'est toujours vrai que $E_{tot} = E + E_R$? *si on néglige les interactions à longue portée, donc cela ne fonctionne pas pour les étoiles. comment cela fonctionne pour les étoiles ?*
- le thermostat est isolé mais il a des échanges avec le système, c'est pas contradictoires ? *l'énergie du thermostat est fixée, il faudrait peut-être un peu plus insisté*

- que se passe-t-il si on autorise les échanges de matière? *On passe dans l'ensemble grand canonique et il faut que notre réservoir soit aussi un réservoir de particules* A quel point cela change quelques choses dans les équations? *dans le développement, il y a un terme qui apparaît en plus*
- on travaille en thermodynamique avec des systèmes macroscopiques qui ne sont plus confinés donc on a une sorte de contradiction avec les considérations quantiques de l'on fait pour obtenir la fonctions de partition, comment l'expliquer?
- interprétation de $k_B T$ mais je sais toujours pas ce que c'est? quelque chose de plus physique? *c'est l'énergie thermique fournie par le réservoir à une particule*
- Précisions sur le premier schéma partie 3. Qu'entends-tu par énergie nulle et presque nulle?
- que signifie un cristal idéal? *On néglige les défauts* c'est quoi les différents défauts dans les solides et la validité en fonction de la température?
- a haute température, la loi de Dulong-Petit est ce qu'elle est vraiment phénoménologie? *expérimentale* est ce que nous on peut encore dire qu'il s'agit d'une loi phénoménologique? *non plus maintenant car on peut le démontrer par le théorème d'équipartition de l'énergie.*
- pourquoi on prend un potentiel isotrope alors qu'il y a les directions privilégiées du réseau? pourquoi on a le droit de prendre un potentiel isotrope?
- quelle est la nature des interactions entre les atomes de la maille? *interactions électrostatiques, interaction de London (dipole induit - dipole induit)* pas que?
- quel est l'autre modèle exactement pareil mais qui n'est pas la capacité thermique? *la loi du corps noir, oscillateurs harmoniques quantiques, paramagnétisme de Langevin*
- est ce que tu penses que l'on peut descendre à 0K? Que se passe-t-il pour la capacité calorifique à $T=0$ K? si tu veux avoir 0K alors la capacité aussi, plus tu veux la réduire plus c'est compliqué de faire des échanges thermiques avec le système parce que la capacité est nulle. cela est relié au troisième principe de la thermodynamique
- la capacité varie en T^3 , est ce que c'est vrai pour tous les solides? exemple dont la dépendance est linéaire? autre exemple?
- est ce que tu peux énoncer le théorème de l'équipartition?

7 Commentaires

- c'est bien d'insister sur le but de chaque partie, il faut plus insister sur des petites conclusions entre chaque partie
- **TRES BONNE LECON** il y a tout ce qu'il faut. Ça a commencé très propre et à la fin il y avait de plus en plus de petites erreurs (ça reste très bien quand même <3), la couleur, les schémas sont biens, les calculs sans regarder les notes (c'est parfait)
- modèle de l'atmosphère : il faut préciser le référentiel, il faut un schéma pour donner les axes
- pas "échange de chaleur" : soit "échange d'énergie", soit "chaleur"
- il faut échanger l'ordre dans les hypothèses de l'atmosphère isotherme, parler d'équilibre avant de température
- il faut bien préciser quand est ce qu'on est dans un système quantique ou classique au début de chaque partie?
- choix d'introduction : atmosphère isotherme est vu et revue et rerevue. autre exemple : électrolyte en présence d'un champ magnétique, la position des anions et des cations. On peut faire l'équilibre entre le flux de convection (champ électrique) flux de diffusion il faut une autre hypothèse pour la friction du fluide (hypothèse d'Einstein, pression osmotique ou ???)
- flux advectif/convectif qui va vers le bas, vitesse de chute qui vient de l'équilibre entre le terme de friction et la pesanteur
- stat/proba : une particule c'est statistique : on prend une photo de la répartition à un instant t ? proba c'est 1000 photos d'une particules
- les défauts : les défauts interstitiels (conductivité thermique à hautes températures), les défauts dislocations, les disclinaisons (hautes énergies aussi)

- les verres stables ou pas stables avec une dépendance en T , défauts localisés
- quand est ce qu'on devient sensible à l'asymétrie du potentiel ? ca donne une borne supérieur pour la température
- fermi dirac c'est une limite