Facteur de Boltzmann

Niveau

L3

Commentaires 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.*
— 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.

Bibliographie

— Thermodynamique Bertin, Faroux, Renault.
— Physique statistique, Diu, Guthmann, Lederer, Roulet

Pré-requis

— Relation fondamentale de la statique des fluides

Expériences

—

Table des matières

1 Introduction de 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 . . . 4
2.2 Vers la statistique de Boltzmann . . . 4
2.3 Méthode . . . 5

3 Application **5**
3.1 Théorème d'équipartition de l'énergie . . . 5
3.1.1 Enoncé . . . 5
3.1.2 Démonstration . . . 5
3.2 Capacité calorifique . . . 6
3.2.1 Gaz diatomique . . . 6
3.2.2 Loi de Dulong et Petit . . . 6
3.3 Modèle du gaz parfait . . . 6

Introduction

Cette leçon fait suite à la première partie du cours de physique statistique. Nous avons vu l'ensemble microcanonique, où il n'y a pas de mention de la température. Ce cours à pour but de faire le lien entre la notion de température et la physiques statistique. Pour cela nous allons introduire le facteur de Boltzmann et préciser le cadre dans lequel nous nous plaçons pour faire tout cela.

La constante de Boltzmann : La constante de Boltzmann est une constante fondamentale de la physique : $k_B = 1.380\,649 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$. Cette constante définit, depuis 2019 le Kelvin. (On comprend alors que la définition du Kelvin dépend ainsi aussi de la seconde du mètre et du kilogramme, eux même fixé sur d'autres constantes (c,h...)

Cette leçon sert à introduire le facteur de Boltzmann. L'idée est la suivante : on montre tout d'abord qu'il apparait tout seul, ensuite, on souligne le cadre de son application, enfin on présente des applications plus poussées.

1 Introduction de facteur de Boltzmann

1.1 Atmosphère isotherme

Commençons par illustrer l'apparition du facteur de Boltzmann avec un exemple simple. Pour cela on considère l'exemple de 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 (du coup on se place globalement à 1D)

On part de l'équation fondamentale de la statique des fluides en référentiel galiléen :

$$\boldsymbol{\nabla} p = \rho \vec{g}$$

. *Attention, ici quand on parle de statique des fluides, il faut bien comprendre que c'est un équilibre dynamique*
D'après l'équation d'état du gaz parfait,

$$\rho = \frac{Mp}{RT_0}$$

D'où l'équation différentielle sur la pression, que l'on sait résoudre avec T_0 constante :

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z} = \frac{Mg}{RT_0} p(z)$$

En posant $H = \frac{RT_0}{Mg}$ la hauteur caractéristique d'atténuation, il vient :

$$p(z) = p_0 \exp(-z/H) = p_0 \exp\left(\frac{-Mgz}{RT}\right) = p_0 \exp\left(\frac{-mgz}{k_B T}\right)$$

Ensuite, on peut utiliser le fait que le nombre de particule dans une épaisseur de $\mathrm{d}z$ est en utilisant encore la loi des gaz parfait :

$$\mathrm{d}N = N_a\,\mathrm{d}n = \frac{pS}{RT}\,\mathrm{d}z$$

Donc on a :

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

particules dans le volume compris entre z et $z + dz$. m désigne alors la masse moyenne des molécules de l'air.

Une autre interprétation est possible en termes de flux : on peut modéliser une particule chutant dans l'air sous l'action de la pesanteur, avec une force de frottement et la poussée d'archimède. On aboutit à une vitesse limite de chute, à partir duquel on peut écrire un vecteur densité de flux de particules. Par ailleurs, l'inhomogénéité en concentration de particules donne lieu à un phénomène de diffusion avec un autre vecteur densité de flux. A l'équilibre, ces deux flux se compensent. L'écriture des équations permet de retrouver un modèle analogue.

1.2 Expérience de Jean Perrin

Source Thermodynamique BFR Au début du XX siècel Jean Perrin propose une expérience pour modéliser une "atmosphère isotherme".

Il utilise des particules assez grosses (2 µm) pour être visibles au microscope et assez petites pour pour qu'elles soient 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 particule à une auteur z à $\mathrm{d}z$ près est :

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

Jean Perrin a alors identifié le résultat précédent de l'atmosphère isotherme à son expérience (en modifiant la masse m pour prendre en compte la poussée d'archimède : $m = \frac{4}{3}\pi a^3(\rho - \rho_0)$). Il remonte ainsi à la valeur du nombre d'Avogadro. C'est une expérience historique (Livre "Des atomes" 1913). Il a mesuré la cste d'avogadro N_A à 6% près, ce qui lui a valu le prix nobel de 1926 ("pour avoir validé scientifiquement l'hypothèse atomiste, mettant un terme définitif à la longue bataille concernant l'existence réelle des molécules." *en vrai c'est vnr de dire qu'un modèle est définitivement validé, c'est tout un ensemble de preuves qui permettent d'appuyer la chose...* wiki).

1.3 Interprétation

Les atomes de l'atmosphère ne s'écroulent pas sur nous, pourtant ils sont soumis à l'attraction de la pesanteur. Ce que nous avons mis en mullume ici, c'est que la répartition des molécules est donnée en comparant le terme d'énergie potentielle de pesanteur avec un terme lié à la température, également homogène à une énergie : $k_BT \simeq 10^{-21}J = 1/40\mathrm{eV}$. On peut alors interpréter de la manière suivante : si une molécule peut s'élever jusqu'à une altitude z, c'est grâce à son énergie thermique. On sens ici, que c'est un équilibre dynamique et donc "statistique" (ça veut dire que les choses ne sont pas figées mais qu'en moyenne les grandeurs fluctuent peu). Il faut donc comparer l'énergie thermique à celle de potentiel de pesanteur pour savoir si grâce à des chocs successif, les particules vont pouvoir monter jusqu'à une hauteur z. *On retrouve le lien avec la diffusion : l'agitation thermique permet aux particules de monter.*

On peut alors donner quelques ordre de grandeurs :

— $M = 28.8\mathrm{g/mol}$

— $R = 8.31\mathrm{J/K/mol}$

— $g = 9.8\mathrm{m/s^2}$

$H = 8.5\mathrm{km}$ à 15°C On a alors à $3H$: $N = N_0 \times 0.05$. Donc il a uniquement 5% de molécules à $3H$ qu'il y a à au sol.

et $H = 9.5\mathrm{km}$ à 50°C. Donc la hauteur typique où les particules montent dépend de la température.

On a trouvé une dépendance exponentiel 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 statistique : probabilité de présence, et la température.

Attention a ce que l'on dit : le facteur de Boltzmann ne sort pas miraculeusement, il a en fait était introduit via la modélisation en prenant un gaz parfait. Cependant ce modèle date du XVIII siècle (et est formalisé au XIX) il sert à modéliser le les gaz réel dans la limite des basses pressions. Aussi le facteur de Boltzmann peut être vu comme contenu dans les lois phénoménologique que nous utilisons pour décrire le monde, et en ce sens, il "sort tout seul".

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

2 Ensemble Canonique

Le facteur de Boltzmann décrit d'autres phénomènes : on peut citer la loi d'Eyring (équivalent de la loi d'Arrehinus mais issue d'une modélisation de physique statistique et non pas seulement phénoménologique).
Le facteur de Boltzmann est en fait caractéristique des systèmes en équilibre avec un thermostat. Et c'est ce que nous allons montrer maintenant.

2.1 Cadre de l'ensemble canonique

On considère un système (Σ) en contact thermique avec un autre système (R). On suppose que R est beaucoup plus gros que Σ. De plus on suppose l'ensemble isolé. On a alors

$$E_{tot} = E_\Sigma + E_R$$

Faire un schéma d'une grosse et petite boite

On définit un thermostat en supposant que

$$E_\Sigma \ll E_R \quad \text{et} \quad E_\Sigma \frac{\partial^2 S_R^\star}{\partial E_R^2}(E_R = E_{tot}) \ll \frac{\partial S_R^\star}{\partial E_R}(E_R = E_{tot})$$

Avec $S_R^\star$ l'entropie microcanonique du thermostat. Ce que cela signifie c'est que l'on peut négligé les variation de température du thermostat vis à vis de l'énergie de Σ. (*Détail au Diu page 256*)
On peut retraduire la dernière condition :

$$\frac{1}{T_R^\star} = \frac{\partial S_R^\star}{\partial E_R}(E_R) \gg < E_\Sigma > \frac{\partial^2 S_R^\star}{\partial E_R^2}(E_R = E_{tot}) = \frac{E_\Sigma}{C_{v,R} T^2}$$

Donc cela correspond à avoir R avec une grande capacité calorifique.

On suppose l'équilibre thermique donc :

$$T_\Sigma(< E_\Sigma >) = T_R(< E_R >) \simeq T_R^\star(E_{tot}) = T$$

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

2.2 Vers la statistique de Boltzmann

Objectif : déterminer la probabilité que le système se trouve dans un état l caractérisé par une énergie E_l.

Le système totale est isolé donc on peut lui appliqué le postulat d'équiprobabilité. Ainsi, 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 $E_R = E_{tot} - E_l$. Or une fois que l'on fixe l compter les état dans le système total ou dans le réservoir c'est la même chose donc :

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

On sait que $\Omega_R(E_{tot} - E_l) = A \exp\Big(\frac{1}{k_B} S_R^\star(E_{tot} - E_l)\Big)$, car $S = k_B \ln(\Omega)$. Donc

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

Car le premier terme dans l'exponentiel est constant et dans le second on voir apparaître la définition de la température.

De plus comme c'est une loi de probabilité on a

$$\sum_l P_l = 1$$

Donc

$$P_l = \frac{\exp\Big(\frac{-E_l}{k_B T}\Big)}{Z}$$

Avec Z la fonction de partition :

$$Z = \sum_l \exp\left(\frac{-E_l}{k_B T}\right)$$

On a trouvé le facteur de Boltzmann !!! houra. Et d'après tout le déroulé de nos calcul, il s'applique dans le cas d'un système en équilibre thermique avec un thermostat. **Notation :** 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 Maxwell Boltzmann (en canonique, c'est à dire en équilibre avec un thermostat) on doit :

— Trouver l'énergie associées aux état (par exemple E = -$\vec{\mathrm{m}}\vec{\mathrm{B}}$ 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.

Energie Moyenne :

$$< E >= \sum_l E_l P_l = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$$

Entropie :

$$S = -k_B \sum_l P_l \ln(P_l) = k_B \left(\ln(Z) + \beta < E >\right)$$

3 Application

3.1 Théorème d'équipartition de l'énergie

Diu p. 299... Etre clair sur les hypothèses.

3.1.1 Enoncé

Soit un système thermodynamique macroscopique (≡ classique) à l'équilibre. On considère une coordonnée p_1^x indépendante des autres et en laquelle l'énergie du système est quadratique :

$$H(\vec{r}_1, ..., \vec{p}_1, ...) = a(p_1^x)^2 + f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., p_1^y, p_1^z, \vec{p}_2, ...)$$

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

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

Alors la valeur moyenne du terme quadratique $a(p_1^x)^2$ est $\frac{k_B T}{2}$.

On en déduit l'énoncé suivant : pour un système classique à l'équilibre thermodynamique, la valeur moyenne de toute énergie quadratique et indépendante est $k_B T/2$.

3.1.2 Démonstration

Ben faut calculer...

$$\begin{aligned}
< a(p_1^x)^2 > &= \frac{\int \mathrm{d}^N\vec{r}\mathrm{d}^N\vec{p} a(p_1^x)^2 e^{-\beta(a(p_1^x)^2)+f(...)}}{\int \mathrm{d}^N\vec{r}\mathrm{d}^N\vec{p} e^{-\beta(a(p_1^x)^2)+f(...))}} \\
&= \frac{\int \mathrm{d}p_1^x a(p_1^x)^2 e^{-\beta(a(p_1^x)^2)} \int \mathrm{d}^N\vec{r}\mathrm{d}p_1^y\mathrm{d}p_1^z\mathrm{d}^{N-1}\vec{p} e^{-\beta f(...)}}{\int \mathrm{d}p_1^x e^{-\beta a(p_1^x)^2} \int ...} \\
&= \frac{a\int \mathrm{d}p p^2 e^{-\beta a p^2}}{\int \mathrm{d}p e^{-\beta a p^2}} \\
&= a \times \frac{1}{2} \times \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3 a^3}} \times \sqrt{\frac{\beta a}{\pi}} \\
&= \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2}
\end{aligned}$$

Avec $\int_{\mathbb{R}} e^{-\alpha x^2}\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ et $\int_{\mathbb{R}} x^2 e^{-\alpha x^2}\mathrm{d}x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$

Le théorème d'équipartition de l'énergie donne immédiatement la valeur moyenne de l 'énergie cinétique d'un système classique quelconque maintenu à la température T, à l'équilibre thermodynamique, ou d'une de ses parties. Ainsi, l'énergie cinétique de translation d'une particule se déplaçant dans l'espace à trois dimensions vaut en moyenne $3k_B T/2$; on obtient de même $k_B T/2$, pour l'énergie cinétique moyenne de rotation d'un système autour d'un axe donné.

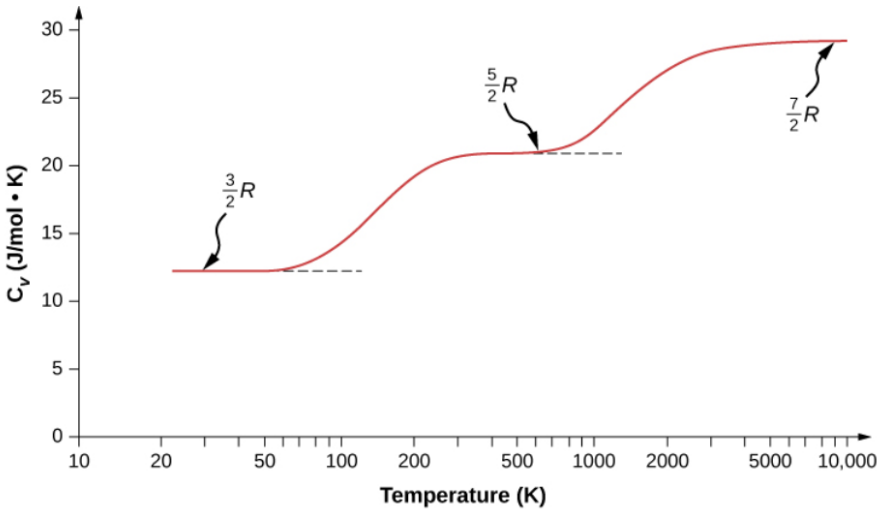

FIGURE 1 – *Capacité thermique des gaz diatomiques en fonction de la tepérature.*

3.2 Capacité calorifique

On définit la capacité calorifique d'un matériau par :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$$

(il existe une autre définiton avec l'entropie...).

3.2.1 Gaz diatomique

L'application du théorème d'équipartition à un système classique de N particules à d degrés de liberté quadratiques et indépendants donne : $U_{\text{tot}} = Nd\frac{k_B T}{2}$, soit une capacité thermique $C_V = \frac{Ndk_B}{2}$. On en déduit la capacité thermique molaire : $c_V = \frac{dR}{2}$.

On distingue 3 domaines sur le graphe :

— 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 la liaison).

— à haute température, on active aussi les degrés de liberté de rotation : on modélise la liaison par un oscillateur harmonique, l'énergie contient un terme quadratique de vitesse et un terme quadratique de potentiel supplémentaires.

3.2.2 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. A 3D, on a une vitesse et une raideur par direction : au total, 6 termes quadratiques qui comptent pour $3/2k_B T$ chacun, soit une capacité thermique molaire de $c_V = 3R$

3.3 Modèle du gaz parfait

On va s'intéresser au modèle du gaz parfait. On considère alors une boite contenant un gaz parfait en équilibre avec un thermostat.

Commençons par montrer que l'on peut se ramener au cas d'une particule, comme les particules sont indépendantes on a

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

On considère qu'il n'y a qu'une particule, ceci est possible sans problème car comme le modèle du gaz parfait suppose qu'il n'y pas d'interaction entre particule, la fonction de partition à N particule peut se factoriser.

Ainsi une particule seule est régie par le hamiltonien :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right)$$

Les conditions aux limites imposent une quantification de $\vec{k}$ dans les trois direction. Donc l'énergie de la particule sera donnée par :

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^3}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) = \frac{\hbar^2\vec{k}^2_{n_x,n_y,n_z}}{2m}$$

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

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

On peut alors intégrer en utilisant la valeur pour l'intégrale gaussienne et on trouve :

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

On a alors

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

Ici on a utiliser la limite continue qui correspond à considérer $\frac{N}{V} = Cst$ mais que N et V tendent vers l'infini.

Avec cette fonction de partition on peut alors déduire $F = -k_BT\ln(Z) = -Nk_BT\ln(V) + k_BT\ln\left(\frac{\lambda^{3N}}{N!}\right)$. Donc on peut déduire la pression :

$$P = \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_BT}{V}$$

On retrouve les gaz parfait. C'est en fait ce que nous avons utilisé au tout début, et c'est de là que sort la statistique de Boltzmann dans l'exemple introductif.

Conclusion

Le facteur de Boltzmann est omniprésent en physique statistique des systèmes classiques ; il représente la probabilité qu'un micro-état soit occupé.