

LP16 - Facteur de Boltzmann

Cléments (COLLÉAUX et DE LA SALLE)

3 mai 2020

Niveau : L3

Bibliographie

- ↗ *Thermo Stat*, **DGLRB** → Évidemment
- ↗ *Thermodynamique*, **BFR** → Solide

Prérequis

- Hydrostatique
- Ensemble microcanonique
- Énergie quantique
- Postulat de la physique statistique

Expériences



Table des matières

Table des matières	1
1 Atmosphère isotherme	2
1.1 Première approche et modélisation	2
1.2 Interprétation statistique	3
2 Ensemble canonique	3
2.1 Notion de thermostat	3
2.2 Probabilité d'un micro-état	4
2.3 Fonction de partition	5
2.4 Paramagnétisme	5
3 Modèle statistique du gaz parfait monoatomique	6
3.1 Fonction de partition à une particule	6
3.2 Fonction de partition à N particules	7
3.3 Loi des gaz parfaits	8

1 Atmosphère isotherme

Trois possibilités :

- Atmosphère isotherme
- Particules chargées dans un champ électrique
- Expérience de Jean PERRIN

1.1 Première approche et modélisation

♣ *BFR p.70 + p.90* Calcul et discussion

♣ *LP18 - Phénomènes de transport*

♣ *DGLRB p.693* pour aller plus loin dans une vision grand canonique

Les particules de fluide dans l'atmosphère sont toutes soumises à la force de pesanteur, qui devrait les coller toutes au sol, or ce n'est pas ce qu'on observe (no way!?). En fait il doit exister quelque chose qui les remonte : l'excitation thermique leur donne un mouvement aléatoire qui se traduit macroscopiquement par un phénomène de diffusion...

En fait l'énergie thermique d'une mole de gaz est $U_{th} = Nk_B T \sim 1/40 \text{ eV}$ donc pour acquérir autant d'énergie potentielle, il faudrait qu'elle soit située à

$$Nmg h = Nk_B T \implies h = \frac{k_B T}{mg} = \frac{RT}{Mg} = \frac{8.314 \cdot 300}{(0.8 \cdot 28 + 0.2 \cdot 32) \cdot 10^{-3} \times 9.81} = 8.8 \text{ km}$$

Donc en fait l'énergie thermique est largement dominante à notre échelle, ainsi une particule ne va quasiment pas voir le potentiel dans lequel elle se trouve car son énergie cinétique est trop grande !

On peut insister sur l'ordre de grandeur $k_B T \sim 1/40 \text{ eV}$. Ça peut-être le moment de rappeler la valeur de la constante de BOLTZMANN

Hypothèses

En vrai l'atmosphère est bien plus haute que 8.8 km, mais là c'est juste un calcul d'ordre de grandeur en supposant notamment une atmosphère isotherme. On note que l'on a fait le calcul pour 1 mole de fluide... On aurait pu faire pour une molécule et pas une mole, mais là ça nous permet de faire le lien avec la limite thermodynamique.

Passons maintenant aux choses sérieuses, et tentons de modéliser clairement ce qu'il se passe. On fait les hypothèses suivantes :

- Atmosphère isotherme, ce qui implique notamment l'équilibre thermodynamique local (sinon température nous définissable)
- On suppose l'existence d'une échelle mésoscopique (nécessaire pour supposer un équilibre local)
- On modélise l'air par un gaz parfait

Les calculs sont pas compliqués, on obtient

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}} = n_0 e^{-z/h}$$

On retrouve une loi faisant intervenir un échelle caractéristique h définie précédemment. Ainsi on peut supposer qu'à notre échelle, l'atmosphère est uniforme en densité. Les grandeurs comparées sont **des énergies** (potentielle et thermique ici).

Définition : Facteur de BOLTZMANN

Le facteur exponentiel est appelé **facteur de BOLTZMANN**. Il compare les poids relatifs d'une certaine énergie (ici l'énergie potentielle de pesanteur) avec l'énergie thermique. Pour il est petit, plus la température joue un rôle dominant dans le mouvement des particules.

$$\exp -\frac{E}{k_B T}$$

1.2 Interprétation statistique

↪ *BFR p.99*

La densité $n(z)$ nous donne accès au nombre $dN(z)$ de particules contenus dans une tranche $[z, z + dz]$ de l'atmosphère (de section S).

$$dN(z) = S n(z) dz$$

Donc la probabilité, en prenant au hasard une molécule, que celle-ci se situe entre z et $z + dz$ est

$$dP(z) = \frac{dN(z)}{N_{tot}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

Avec le nombre total de molécule FIXÉ (ensemble canonique! donc ne pas intégrer jusqu'à l'infini!) donc l'atmosphère s'élève à une hauteur $H(N_{tot}, T)$ telle que

$$N_{tot} = S \int_0^H n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}} dz$$

Cette dernière équation équivaut à une normalisation des probabilités. Le facteur $1/Z$ sera détaillé plus tard...

Ce qu'il faut retenir c'est que

$$dP \propto e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

Donc le facteur de BOLTZMANN acquiert un sens statistique profond, que l'on va développer dans la suite. Dans un champ de potentiel énergétique, la probabilité de trouver une particule à une certaine position est d'autant plus élevée que l'énergie y est faible, ce qui va bien dans le sens de la minimisation de l'énergie.

2 Ensemble canonique

2.1 Notion de thermostat

↪ *Diu, p.255* encore une fois à lire avec attention

Notations

Toutes les grandeurs relatives à l'ensemble micro-canonique (température, entropie) sont notés x^* .

Comme nous l'avons discuté en introduction, la description microcanonique qui permet de définir les postulats de base de la physique statistique ne s'applique que pour des systèmes isolés donc d'énergie constante (ensemble canonique), ce qui n'est en fait jamais le cas. On peut commencer par étudier la situation où le système à étudier est en contact avec un seul autre système qui est bien plus gros que lui, l'ensemble des deux systèmes étant isolés. C'est ce qu'on appelle la **situation canonique**.

On considère un système Σ d'énergie E et un système \mathcal{T} d'énergie E_T , l'énergie totale $E_{tot} = E_T + E$ étant constante. Le thermostat est beaucoup plus gros que Σ , on a $E \ll E_T$. Ainsi, l'énergie E de Σ n'est plus constante, et ses fluctuations s'accompagnent d'un échange d'énergie entre Σ et \mathcal{T} , ces fluctuations restant négligeables à l'échelle de \mathcal{T} . Le thermostat est un système presque isolé, on peut lui appliquer la définition de la température microcanonique :

Fait dans le [☛ Diu, p.256](#), c'est juste un développement limité en E mais bien montrer où l'hypothèse du thermostat (ie sa température microcanonique $T_{mathcal{T}}^*$ indépendante de E) intervient dans le calcul (discuter de la physique de l'approximation ? Ah oui mais si y a le temps!).

NB

La discussion sur pourquoi on s'arrête à cet ordre est intéressante mais on ne la fait pas (un peu long)

On définit alors la température canonique de notre système Σ comme $T = T_{\mathcal{T}}^*$. Le système \mathcal{T} réservoir d'énergie est un thermostat, ie qui maintient le système Σ à la température T . Pour le système Σ dans la situation canonique, l'énergie n'est plus un paramètre extérieur imposé mais une variable interne, c'est la température qui est imposée par le thermostat.

Microcanonique/Canonique

§3 du [☛ Diu, p.257](#), important de bien montrer les différences entre les deux.

Maintenant que l'on a décrit la situation canonique, et définit la température, on va chercher à calculer la probabilité de trouver le système dans un micro-état. On a l'intuition de notre première partie qu'elle est reliée au facteur de Boltzmann.

2.2 Probabilité d'un micro-état

[☛ DGLRB, p.258](#)

[☛ Callen, p.350](#) be careful it's in english (à lire avec l'accent du CAE)

Le système total $\{\mathcal{S} + \mathcal{T}\}$ est un système à l'équilibre macroscopique isolé, on peut donc lui appliquer le postulat de la physique statistique (tous les micro-états sont équiprobables). On décrit le système total par un couple de micro-état (l, L) : le micro-état (l) d'énergie $E(l)$ est un micro-état du système \mathcal{S} et le micro-état (L) d'énergie $E_{\mathcal{T}}(L)$ est un micro-état du système \mathcal{T} . Le couple de micro-état (l, L) correspond donc bien à un micro-état du système total.

On a toujours $E(l) + E_{\mathcal{T}}(L) = E_{tot}$. En notant Ω le nombre d'état vérifiant une condition, on a $P(l, L) = \frac{1}{\Omega(E_{tot})}$. Nous cherchons la probabilité d'un micro-état de Σ donc on somme sur les micro-états de \mathcal{T} :

$$P(l) = \frac{\Omega_{\mathcal{T}}(E_{\mathcal{T}} = E_{tot} - E)}{\Omega(E_{tot})}$$

Or on sait relier le nombre de micro-états à l'entropie microcanonique : $\Omega_T(E_T = E_{tot} - E) = e^{\frac{1}{k_B} S_{T^*}(E_T)}$ et on peut faire un développement limité (avec toutes les précautions de [DGLRB, p.259 note 6](#)) :

$$S_{T^*}(E_T = E_{tot} - E) = S_{T^*}(E_{tot}) - E \frac{\partial S_{T^*}}{\partial E_T}(E_{tot}) = S_{T^*}(E_{tot}) - \frac{E}{T_{T^*}} = S_{T^*}(E_{tot}) - \frac{E}{T}$$

On obtient finalement, en ne gardant que les termes dépendant de E :

$$P(l) = C e^{-\frac{E_l}{k_B T}}$$

On retrouve donc que pour un système en contact avec un thermostat, la probabilité de trouver le système dans un micro-état est proportionnelle au facteur de Boltzmann. Comme c'est ouf !

2.3 Fonction de partition

[DGLRB, p.267](#)

On écrit la condition de normalisation sur la probabilité : $1 = C \sum_l e^{-\frac{E_l}{k_B T}}$, on note $Z = 1/\sum P_l$ la **fonction de partition canonique** du système, on a finalement :

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

Or à partir de la probabilité, on peut calculer la valeur moyenne de n'importe quelle variable interne : $\langle E \rangle = \sum_l E_l P_l$ ou même l'entropie : $S = -k_B \sum_l P_l \ln P_l$. Cette probabilité est donc l'objet central d'étude de la physique statistique, et elle contient deux termes : le facteur de Boltzmann et la fonction de partition qui est une somme de facteurs de Boltzmann.

On peut réécrire, en notant $\beta = \frac{1}{k_B T}$

$$\langle E \rangle = \sum_l E_l P_l = \frac{1}{Z} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} = -\frac{1}{Z} \sum_l \frac{\partial e^{-\beta E_l}}{\partial \beta}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$S = -k_B \sum_l \frac{e^{-\beta E_l}}{Z} \ln \left(\frac{e^{-\beta E_l}}{Z} \right)$$

$$S = k_B \beta \sum_l e^{\beta E_l} E_l + k_B \ln Z \sum_l e^{\beta E_l}$$

$$S = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle)$$

On peut finalement calculer l'énergie libre $F = U - TS = -k_B T \ln Z$ Pourquoi avoir calculé F ? C'est $F(T, V, N)$ qui sont les variables de notre système, on peut ensuite déduire $P = \frac{\partial F}{\partial V}$ et μ .

2.4 Paramagnétisme

Justifier que c'est bien un ensemble canonique.

Si on a le temps ça peut être sympa... [LP45 - Paramagnétisme, ferromagnétisme : approximation du champ moyen](#). Dans ce cas, faut pas présenter les choses de la même façon que dans la [LP45](#) en traitant z pour trouver l'aimantation moyenne d'un moment magnétique puis juste multiplier par N . Faire plutôt avec les dérivées partielles de $\frac{\partial z}{\partial \beta}$.

3 Modèle statistique du gaz parfait monoatomique

Trois possibilités :

- Théorème d'équipartition et capacités thermique des gaz parfaits
- Théorème d'équipartition et capacités thermique des solides
- Modèle statistique des gaz parfaits

3.1 Fonction de partition à une particule

♣ DGLRB p.295

Justifier que c'est bien un ensemble canonique.

Considérons une molécule de gaz piégée dans une boîte de volume $V = L^3$. Puisque le gaz est monoatomique, la seule contribution au hamiltonien est la partie cinétique :

$$h = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Ainsi un état possible pour cette particule correspond à un triplet (n_x, n_y, n_z) ... On peut représenter cet état dans l'espace des phases (k_x, k_y, k_z) . **Faire un quadrillage 2D et montrer que les noeuds sont autant d'états accessibles.** Alors la fonction de partition est donnée par :

$$z = \sum_{n_x=1}^{+\infty} \sum_{n_y=1}^{+\infty} \sum_{n_z=1}^{+\infty} e^{-\beta h} = \left(\sum_{n=1}^{+\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2} \right)^3$$

À la limite classique, cette somme devient une intégrale car les états ne sont plus quantifiés, l'impulsion peut prendre n'importe quelle valeur dans un continuum

$$\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \ll 1 \implies \begin{cases} z = \left(\int_0^{+\infty} e^{-\frac{\hbar^2}{8mL^2} x^2} dx \right)^3 \\ z = \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{8\pi mL^2}{h^2}} \right)^3 \\ z = \frac{V}{\Lambda^3} \end{cases}$$

Où Λ est appelée **longueur thermique de DE BROGLIE** et sa valeur ne dépend que de la masse des particules et de la température :

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Sans quantification

On peut faire différemment, en se plaçant directement en classique. Mais dans ce cas, la densité d'état dans l'espace de phase $1/h^3$ doit être en pré-requis donc autant le redémontrer avec la méthode précédente puisque ça découle de la quantification... La particule peut aller n'importe où dans ce volume, mais pas à l'extérieur. Elle est confinée

dans un puits de potentiel infini

$$U(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{si } x, y, z \in [0, L] \\ +\infty & \text{sinon} \end{cases}$$

Autrement, la particule peut prendre n'importe quelle impulsion dans un continuum donc son hamiltonien est

$$h(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = U(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad \text{avec } \mathbf{p} \in \mathbb{R}^3$$

Ainsi sa fonction de partition est

$$\begin{aligned} z &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \frac{1}{h^3} e^{-\beta h(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \\ z &= \frac{1}{h^3} \left(\int_0^L dr \int_0^{+\infty} dp e^{-\beta p^2/2m} \right)^3 \\ z &= \frac{1}{h^3} \left(L \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_x^2/(2mk_B T)} dp_x \right)^3 \\ z &= \frac{V}{h^3} \left(\sqrt{2\pi mk_B T} \right)^3 \\ z &= \frac{V}{\Lambda^3} \end{aligned}$$

3.2 Fonction de partition à N particules

Mais dans un gaz, il n'y a pas qu'une molécule :) Alors un micro-état du système est la donnée de N micro-états c'est à dire de N jeux d'impulsion (p_x, p_y, p_z) :

$$(l) = \{\mathbf{p}_1 \dots, \mathbf{p}_N\}$$

Et l'énergie associée à ce micro-état est

$$E_l = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$$

Or macroscopiquement, les particules sont **indiscernables**, ce qui fait qu'en permutant les éléments de cet ensemble, on doit retomber sur le même micro-état. Les particules d'un gaz parfait sont, par définition, sans interaction entre elles. Ainsi la fonction de partition s'écrit

$$\begin{aligned}
Z_N &= \sum_{(l)} e^{-\beta E_l} \\
Z_N &= \sum_{\{\mathbf{p}_i\}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 / 2m} \\
Z_N &= \sum_{\{\mathbf{p}_i\}} \prod_{i=1}^N e^{-\beta \mathbf{p}_i^2 / 2m} \\
Z_N &= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{p}_1} \dots \sum_{\mathbf{p}_N} \prod_{i=1}^N e^{-\beta \mathbf{p}_i^2 / 2m} \\
Z_N &= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{p}_1} e^{-\beta \mathbf{p}_1^2 / 2m} \dots \sum_{\mathbf{p}_N} e^{-\beta \mathbf{p}_N^2 / 2m} \\
Z_N &= \frac{1}{N!} z^N
\end{aligned}$$

Le facteur $1/N!$ intervient pour ne pas compter deux fois les mêmes micro-états : toute permutation des impulsions (il y en a $N!$) ne doit pas changer le micro-état.

On dégage une propriété importante : pour un système composé de N particules **indiscernables identiques** la fonction de partition s'écrit

$$Z_N = \frac{1}{N!} z^N$$

Si ces particules sont **discernables**, on doit bien prendre en compte que toute permutation donne effectivement un nouveau micro-état :

$$Z_N = z^N$$

Retour sur une particule

On a vu que la fonction de partition pour une molécule pouvait se mettre sous la forme

$$z = \left(\frac{L}{\Lambda}\right)^3 = \ddagger^3$$

Donc d'après ce qu'on vient de dire, tout se passe comme si les degrés de liberté agissaient comme des particules **indépendantes et discernables** de fonction de partition \ddagger .

3.3 Loi des gaz parfaits

↪ *DGLRB, p296*

La fonction de partition Z d'un gaz parfait monoatomique de N particules dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann est (↪ *DGLRB, p.296*) :

$$Z_0 = \frac{1}{N!} \left[\frac{L}{\Lambda} \right]^3$$

$$Z_0 = \frac{V^N}{N!^N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}$$

Pour calculer l'énergie libre $F_0 = -k_B T \ln Z_0$ de ce GP, on utilise la formule de Stirling $\ln N! = N \ln N - N$ pour un N très grand, donc dans la limite thermodynamique. On trouve :

$$F_0 = -Nk_B T \left[1 + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right]$$

Tiens, et si on calculait le pression canonique p^c de ce gaz parfait ?

$$p^c = -\frac{\partial F_0}{\partial V}$$

$$p^c = \frac{Nk_B T}{V}$$

On retombe sur l'équation des GP, c'est pas magique ? (Non c'est de la Physique)

Questions

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 l'ensemble canonique ?

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.

Enfin 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.