

LP 16: Facteur de Boltzmann

Leçon de Mattéo, retranscrite et modifiée par Paul Remigereau

- Niveau : CPGE MP - Prérequis : Thermodynamique, Echelle mésoscopique, Base de Quantique, Magnétisme (spin)

Remarques du Jury

La contextualisation est primordiale dans cette leçon. 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. Le jury invite les candidats à définir proprement le cadre statistique dans lequel ils se placent, et les variables pertinentes associées. Les conditions d'utilisation du facteur de Boltzmann doivent être précisées. L'atmosphère en équilibre isotherme n'est qu'un exemple parmi d'autres permettant d'introduire le facteur de Boltzmann

Introduction

Ce cours correspond à un cours de physique statistique. Cette discipline émerge à la fin du XIXe siècle, et connaît un nouvel essor vers 1920 avec la physique quantique (on parle de statistiques quantiques). Le but est le suivant : bien souvent en physique, les systèmes étudiés sont composés de nombreuses particules. Par exemple, rien que dans un litre on compte 10^{-2} moles de gaz parfait dans les conditions normales de température et de pression, ce qui représente 10^{20} particules, chacune ayant 6 degrés de libertés (position et vitesse). On a un trop grand nombre de variables, on décide donc de faire une étude statistique de l'ensemble. On commencera cette leçon avec l'exemple de l'atmosphère isotherme, puis on généralisera dans le cas d'un système en contact avec un thermostat.

1 Introduction : l'atmosphère isotherme

Pour commencer, on définit l'atmosphère terrestre comme étant la couche de gaz qui enveloppe la Terre.

1.1 Modèle isotherme

On va considérer le modèle suivant pour décrire l'atmosphère :

- L'atmosphère est composée à 80 % de diazote N_2 et à 20% d'oxygène O_2 . Ces deux gaz sont considérés parfaits.
- L'atmosphère est supposé isotherme à la température $T = 15^\circ C$.

L'objectif va être d'étudier comment la pression évolue avec l'altitude z .

La loi des gaz parfaits s'écrit localement, en prenant n le nombre de moles par unité de volume :

$$P(z) = \frac{\rho(z)RT}{M} \text{ avec } \rho(z) = n(z)M \quad (1)$$

Si on utilise le principe fondamental de la statique des fluides :

$$-\frac{dP}{dz} = \rho g = \frac{PM}{RT}g \quad (2)$$

On retrouve une équation différentielle que l'on sait tout à fait résoudre, on obtient : $P(z) = P_0 e^{-\frac{MG}{RT}z}$. De même, en réutilisant l'équation (1), on trouve $n(z) = n_0 e^{-\frac{MG}{RT}z}$. Si on travaille plus généralement, on peut mettre sous la forme :

$$X(z) = X_0 e^{-\frac{z}{H}} \quad (3)$$

On voit que dimensionnellement $H = \frac{RT}{Mg}$ correspond à une longueur caractéristique, si on la calcule on trouve $H = 8,5 \text{ km}$ ici. Si $z = H$, $P = \frac{P_0}{3}$, si $z = 3H$ $P = \frac{P_0}{20}$. H est une longueur caractéristique de décroissance.

On remarque dans la formule que si g était plus grand, H diminuerait et donc P décroîtrait plus vite : logique car les molécules seraient plus attirées par Terre.

Cette effet de la pesanteur est contrebalancé par T , car T correspond à l'agitation thermique (RT représente l'énergie thermique d'une mole). Ainsi, si T augmente, H augmente et P décroît moins vite.

Le type de terme exponentiel $e^{-\frac{E_p}{E_{th}}}$, où E_p est une énergie du système (donne de l'ordre) et E_{th} est l'énergie thermique (désordre) est ce qu'on appelle le **facteur de Boltzmann**.

1.2 Interprétation probabiliste

Cherchons à analyser un peu plus ce qu'on vient de trouver. La densité volumique ρ est une grandeur macroscopique, qui est relié au nombre de particule dans un volume élémentaire dV . On a $dN(z)$ est le nombre de particule contenue dans le volume $dV = Sdz$:

$$dN(z) = \mathcal{N}_a dn(z) = \frac{\mathcal{N}_a \rho(z)}{M} S dz$$

Si on cherche à mesurer la probabilité qu'une particule soit à l'altitude z :

$$dp(z) = \frac{dN(z)}{N} \propto e^{-\frac{m^*gz}{k_B T}} dz$$

où $m^* = \frac{M}{\mathcal{N}_a}$ est la masse pondérée d'une molécule d'air et $k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_a} = 1,381.10^{-23} \text{ J/K}$ est la constante de Boltzmann que l'on va souvent retrouver dans le cadre de cette leçon.

On a encore un facteur de Boltzmann avec un rapport entre l'énergie potentielle de pesanteur d'une molécule et l'énergie thermique. Dans la suite de cette leçon, comme annoncé en introduction, on abandonne la description de la position de chaque particule : on réalise une analyse microscopique probabiliste, qui nous donne ensuite accès aux grandeurs/comportements macroscopiques, comme on vient de le faire.

2 Description statistique d'un système en contact avec un thermostat

2.1 Description d'un système

On va dans la suite de cette leçon étudier un système thermodynamique correspondant à un grand nombre de particules. On va définir la notion de macro-état et la notion de micro-état, et on va illustrer ces notions pas forcément intuitives avec un jeu des dés.

Un macro-état est un état que l'on peut voir de manière macroscopique f(variable d'état, T, P). Un micro état correspond à la description de toutes les particules. Par exemple il est défini par l'ensemble des positions des particules. Un macro-état peut donc être un ensemble de micro-états

Prenons un jeu avec deux dés pour faire simple, et considérons la variable "somme des deux dés". On peut considérer "la somme des deux dés vaut 7 comme un macro état". On a alors plusieurs microétats possibles qui donne ce macro état : 6 et 1, 5 et 2, 4 et 3, 3 et 4, 2 et 5 et enfin 1 et 6. La macro état "la somme vaut deux", alors on a 1 seul état possible : 1 et 1. Tous les macroétats ne sont donc pas composé d'autant de microétats.

Si on considère maintenant 10^{23} dés, il est trop compliqué de chercher à décrire un micro-état, et c'est pareil dans le cas des particules... Néanmoins il suffira de connaître l'ensemble des micro-états accessibles, et d'utiliser ensuite les lois de probabilités correspondantes pour remonter aux observations macroscopiques !

2.2 Loi de Boltzmann

Dans le cadre de ce cours, on va étudier les systèmes fermés de particules (donc pas d'échange de particule), comportant N particules indépendantes, occupant un volume V fixé, en contact avec un thermostat à la température T. (Pour rappel un thermostat est un système physique dont on considère la capacité calorifique infinie, ce qui fait qu'il peut donner et recevoir de l'énergie thermique sans pour autant voir sa température changer). Les seules échanges possibles avec le thermostat sont donc des échanges d'énergie thermique.

Si on considère un spectre **discret** et non dégénéré d'énergies (c'est à dire qu'à une énergie correspond seulement un état), la probabilité pour une particule d'avoir effectivement une énergie E_i suit la loi de Boltzmann :

$$p(E_i) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \text{ avec } Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (4)$$

En fait la loi de Boltzmann dit que la probabilité d'être dans un état d'énergie E_i est proportionnelle au facteur de Boltzmann correspondant $e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$. Le terme en $1/Z$ permet la normalisation de cette loi (si on somme la probabilité de tous les états i possibles, on doit avoir 1 car la particule est forcément dans l'un des états). Ce Z s'appelle **fonction de partition**.

Dans la suite on posera $\beta = \frac{1}{k_B T}$ pour simplifier les notations. A température ambiante, on a $\beta \simeq 40 \text{ eV}^{-1}$.

Etudions un exemple simple : On prend un système à 2 niveau d'énergie E_1 (population N_1) et E_2 (population N_2) tels que $E_2 > E_1$. Si on fait le calcul en utilisant la loi de Boltzmann, on trouve que :

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\beta(E_2 - E_1)}$$

On peut faire un schéma des 3 situations :

- Si $k_B T \ll (E_2 - E_1)$, on a le rapport qui tend vers 0, donc toutes les particules sont dans l'état de plus faible énergie E_1 .
- Si $k_B T \sim (E_2 - E_1)$, alors N_1 et N_2 sont de même ordre de grandeur, N_1 restant plus grand.
- Si $k_B T \gg (E_2 - E_1)$ alors on a $N_1 \simeq N_2$.

2.3 Valeur moyennes et liens avec le macroscopique

La valeur de l'énergie d'une particule (et les autres grandeurs physiques caractérisant la particules) peuvent fluctuer au cours du temps. Comme on a de nombreuses particules, on raisonne en terme de valeur moyenne? L'énergie moyenne d'une particule est :

$$\langle E_{1p} \rangle = \sum_i E_i p(E_i) = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

Si l'on considère le système des N particules, cette énergie moyenne sera la même pour toutes les particules puisque nous les avons supposées indépendantes et que le système total est à l'équilibre thermique à la température T . On aura donc :

$$\langle E_{syst} \rangle = N \langle E_{1p} \rangle$$

On peut aussi, comme en statistiques mathématiques, parler d'écart quadratique moyen. Cela nous permet d'évaluer à quelle point la distribution des énergies est étroite autour de la valeur moyenne. On va le noter ΔE et il correspond à l'écart type mathématiques. Pour rappel, l'écart type est la racine carrée de la variance, définie comme :

$$V_{1p} = \langle (E_i - \langle E_{1p} \rangle)^2 \rangle = \sum_i p_i (E_i - \langle E \rangle)^2$$

De même la variance de N particules indépendantes est $V_{syst} = N V_{1p}$, et donc l'écart type est :

$$\Delta E_{syst} = \sqrt{N V_{1p}} = \sqrt{N} \sigma_{1p} \quad (5)$$

On voit donc que l'écart type évolue moins vite que le nombre de particules. Calculons ce qu'on appelle les fluctuations relatives de l'énergie :

$$\frac{\Delta E_{syst}}{\langle E_{syst} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sigma_{1p}}{\langle E_{1p} \rangle}$$

Ce résultat est important, notamment si on travaille à grand nombre particule : si on prend $N = N_a$, le rapport $\frac{1}{\sqrt{N}}$ vaut 10^{-11} : même si les fluctuations d'énergie sont importantes au niveau d'une particule individuelle, elles sont complètement gommées au niveau macroscopique.

Ainsi, à l'équilibre thermodynamique, on $U \sim \langle E_{syst} \rangle$.

3 Exemple d'un système à deux niveaux : le cristal paramagnétique

On va maintenant étudier le cas d'un système à deux niveaux : le cristal paramagnétique parfait. On rappelle que sous l'action d'un champ \vec{B} , un solide paramagnétique acquiert une aimantation M .

3.1 Description du modèle

On représente notre système par N spins $1/2$ fixés aux noeuds du réseau et placé dans un champ \vec{B} uniforme. Il faudrait environ 10000 K pour passer dans un état excité : on considère donc que chaque électron ne peut avoir qu'un des deux états suivants : spin up ou spin down. Le moment magnétique de spin de l'électron est défini par $\vec{\mu} = -g_s \mu_B \vec{S}$ avec $g_s \simeq 2$ le facteur de Landé, et $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ le magnéton de Bohr. Dans ce modèle, on ne considère pas l'interaction entre spins.

L'énergie d'un moment magnétique de spin dans un champ B est donnée par (car $s = \pm 1/2$) : $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \pm \mu_B B$. L'énergie la plus basse (négative) correspond au moment spin aligné avec le champ B , la plus haute à un moment de spin opposé au champ B . On a donc bien un système à deux niveaux.

3.2 Calcul des grandeurs macroscopiques

Pour un seul électron, d'après ce qu'on a dit, la fonction de partition est :

$$z = e^{\beta \mu_B B} + e^{-\beta \mu_B B} = 2ch(\beta \mu_B B) \quad (6)$$

Les probabilité d'être dans un état up + ou down - sont donc :

$$p_{\pm} = \frac{e^{\mp \beta \mu_B B}}{2ch(\beta \mu_B B)}$$

On suppose une grand nombre de particule comme précédemment, ce qui nous permet de calculer l'énergie interne de notre cristal :

$$U = \langle E_s \rangle = N(p_+ E_+ + p_- E_-) = -N \mu_B B th(\beta \mu_B B)$$

Par définition de la capacité thermique :

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{N \mu_B^2 B^2}{k_B T^2} (1 - th^2(\frac{\mu_B B}{k_B T})) \quad (7)$$

3.3 Analyse des résultats

Pour la répartition de la population, on peut remarquer que :

- En l'absence de champ B , on a équiprobabilité des 2 états.
- Si $B > 0$ et T assez faible alors c'est l'état "aligné au champ B " qui devient majoritaire.

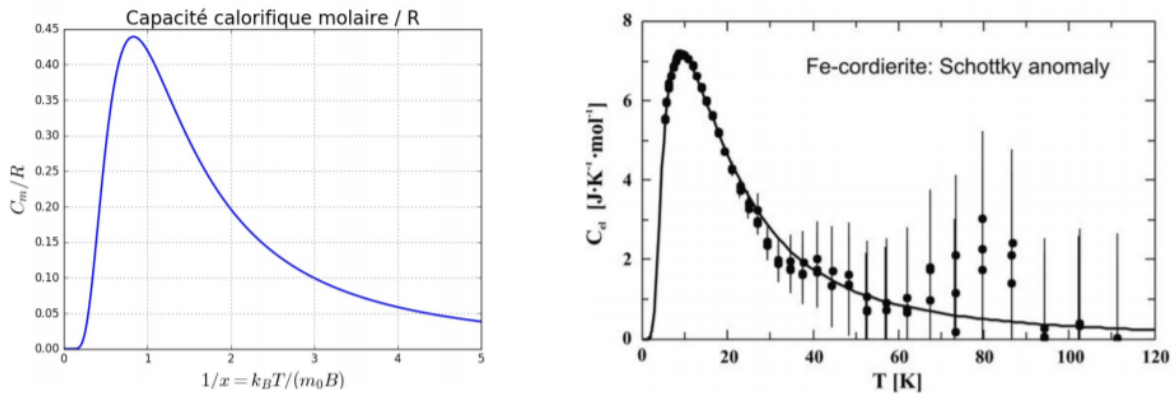
- En revanche, même si $B > 0$, si T est grand alors on retend vers une équipartition des deux niveaux

On a donc bien une compétition entre l'énergie d'interaction champ B /moment magnétique de spin et l'agitation thermique. On peut éventuellement faire des A.N.

Pour la capacité thermique, en posant $x = \frac{\mu_B B}{k_B T}$, on a $C = N k_B x^2 (1 - th(x)^2)$. Si on veut passer en molaire, on pose $N = N_a$, et sachant $R = N_a k_B$, on obtient :

$$C_m = R x^2 (1 - th(x)^2) \quad (8)$$

Si on compare avec l'expérience pour un solide paramagnétique appelé Fe-cordierite :



Le maximum que l'on observe s'appelle anomalie de Schottky.

Conclusion

On a pu étudier de manière statistique les systèmes fermés en contact avec un thermostat. Ce sont les seuls que l'on étudie vraiment en prépa, mais il peut exister d'autres systèmes que l'on décrirait de manière différente (système isolé, échange de matière, particules quantiques...). Néanmoins cette situation, que l'on qualifie de canoniques, peut permettre de décrire de nombreuses situations physiques (ex : bouteille dans la mer, ballon dans l'air...). En classe préparatoire on insiste pas trop dessus mais en réalité le fonction de partition nous permet de calculer la plupart des grandeurs de notre système. (Dans le cas canonique, on a par exemple $\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$ à T constant)

Question/Réponses

- Pourquoi avoir choisi un système non dégénéré ?

Ca n'est pas une hypothèse nécessaire, mais elle simplifie la suite des calculs, et c'est suffisant dans le cadre d'une leçon de classe préparatoire.

- Condition sur la taille du système en statistique de Boltzmann ?

Le système doit être plus petit que le thermostat

-la distribution de Maxwell-Boltzmann est-elle différent de l'ensemble canonique ?

En fait, la distribution de Maxwell-Boltzmann correspond à l'ensemble canonique pour lequel on peut factoriser la fonction de partition globale en un produit de fonctions de partitions à une particule. Il s'agit de la limite des états individuels peu peuplés de l'ensemble canonique.

- On parle d'un spectre d'énergie discret, est ce toujours vrai ? Ou au contraire jamais vraiment ?

Dans le cadre de la physique quantique, on a bien une quantification de l'énergie, ne serait-ce que l'atome de Bohr. Mais en classique, on a plutôt un continuum. Il faut alors remplacer les sommes par des intégrales, et ça n'a plus de sens de dire qu'une particule "a une énergie de X", mais il faut dire qu'elle a "une énergie comprises entre X et Y".

- Pourquoi $T = 15^\circ\text{C}$? Valeur moyenne sur l'atmosphère.

- Expérience historique de mesure du nombre d'Avogadro en lien avec la physique statistique ?

Expérience de Jean Perrin au XXème siècle, distribution de petites sphères dans de l'eau, répartition statistique qui correspond à celle de Boltzmann, R est déjà connu, on peut mesurer k_B et donc remonter à Na.

- Vous avez parlé de population d'un état, ça veut dire qu'il peut y avoir plusieurs particules dans le même état, est-ce que c'est toujours vrai ? Exemple d'utilisation de la statistique de Fermi-Dirac ?

Pour les fermions, le principe de Pauli interdit d'avoir 2 fermions dans le même état quantique (spin compris). On l'applique souvent aux électrons, et ça sert en physique du solide (Notamment pour expliquer les semi conducteurs, idées du niveau de Fermi...)

- Exemple d'utilisation de la statistique de Bose-Einstein ?

Utile pour le condensat de Bose Einstein.

- Validité du modèle d'atmosphère isotherme ? Variations de la température avec l'altitude ? Pourquoi elle décroît puis croît à nouveau ? Quel type de rayonnement est absorbé ? Par quels gaz ?

Modèle pas vrai, très simplifié. D'abord diminue car on s'éloigne du sol qui chauffe, puis elle recroît car on arrive au niveau de la couche d'Ozone, où l'ozone intercepte plus 97% des rayons UV, ce qui explique la hausse de température.

- On peut démontrer qu'un moment magnétique en présence d'un champ B se met à tourner de façon gyroscopique, ça paraît incompatible avec le modèle ? Justement ici ce n'est qu'un modèle. Idéalement le moment magnétique devrait s'aligner avec le champ B afin de minimiser l'énergie. Cela est vrai à $T=0$, mais à T différent de zero, il y a les fluctuations thermiques qui font que du fait du facteur de Boltzmann, un moment magnétique a une probabilité non nulle d'être aligné avec B. Dans ce cas là, si on suppose l'angle θ fixe, il tourne en précession par rapport à Oz...

- Expérience pour déterminer k_B ? Kappler : miroir dans un gaz à température T monté sur un fil de quartz \rightarrow choc des particules crée une force de rappel au niveau du fil avec un angle θ moyen que l'on relie à $1/2 k_B T$ (théorème d'équipartition de l'énergie) en analysant l'évolution de l'angle du miroir (par réflexion LASER) on obtient k_B)

- Remarque ; dans le cas du GP, on peut aussi utiliser cette statistique pour démontrer le théorème d'équipartition de l'énergie.

Bonus : Rappel Magnétisme

Le magnétisme est dû à la présence de moments magnétiques, influencés par un champ B/H. Ils sont caractérisés par leur susceptibilité magnétique :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \Big|_{H \rightarrow 0} \quad (9)$$

On définit l'aimantation comme

$$\vec{M} = \frac{\sum m_i}{V}$$

où m_i sont les petits moments magnétiques composant notre solide. L'expression de μ avec le facteur de Landé s'obtient par des considérations d'interactions spin/orbite entre le moment de spin et le moment du noyau.

Bibliographie

- https://lewebpedagogique.com/physiquempmantes/files/2017/04/DM_phys_stat.pdf (la partie III se base sur ça)

- Diu Statistique

- DUNOD MP

- <http://www.seigne.free.fr/Cours/PhyStat.pdf>