

Titre : Le facteur de Boltzmann

Présentée par : Matthis Chapon

Rapport écrit par : Lolita Bucher

Correcteur : Jules Fillette

Date : 9/01/2020

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Éditeur	Année
Physique tout en un MP/MP*		Dunod	
Physique statistique	DIU	Hermann	

Plan détaillé

Niveau : CPGE MP

Pré requis : grandeurs thermodynamique, gaz parfait, probabilité

Plan :

I. Modèle de l'atmosphère isotherme vers une approche statistique

I.1. Calcul de la pression

I.2. Interprétation microscopique

II. Généralisation aux systèmes à spectre discret d'énergie

II.1. Objet de la thermodynamique

II.2. Description probabiliste du système

II.3. Valeurs moyennes

III. Application à un système à deux niveaux d'énergie

III.1. Probabilité et population des niveaux d'énergie

III.2. Énergie du système

Introduction :

L'objectif de cette leçon est de relier certaines propriétés macroscopiques d'un grand nombre de particules avec les propriétés des constituants microscopiques.

I. Modèle de l'atmosphère isotherme vers une approche statistique

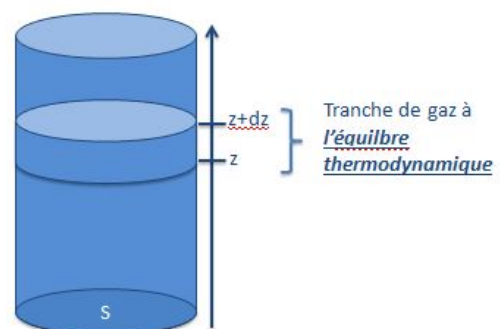
I.1. Calcul de la pression

Calcul de la pression dans l'atmosphère isotherme

Hypothèses:

1. Gaz parfait
2. Température uniforme
3. Accélération de la pesanteur g uniforme.
4. Équilibre thermodynamique local

Modèle: Cylindre vertical fermé, contenant du gaz de masse molaire M en contact avec un thermostat imposant une température uniforme T .



A l'échelle macroscopique, le gaz contenu dans la tranche est à l'équilibre mécanique.

Présentation du modèle et des hypothèses. La tranche de cylindre est un volume **mésoscopique**.

On peut écrire l'équation d'état :

$$P(z)dV = dn(z)RT$$

$$P(z) = \frac{\mu(z)RT}{M}$$

L'équilibre mécanique impose : $\sum \vec{F} = \vec{0}$. Les forces exercées sur la tranche sont :

- le poids
- la force de pression de la partie inférieure du cylindre sur la tranche
- la force de pression de la partie supérieure du cylindre sur la tranche

$$\mu(z)Sdzg + Sdz \frac{\partial P}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{P(z)}{H} = 0$$

avec $H = \frac{Mg}{RT}$ longueur caractéristique.

D'où,

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{z}{H}\right)$$

* OdG :

À 273K, $H=8$ km

Pour une hauteur de $6H$, la pression est quasi nulle.

Toutes les particules sont contenues dans une épaisseur de 0km à 48km.

* Influence de 2 paramètres sur H :

si $T \nearrow$, alors $H \nearrow$, T est un facteur de désordre

si $g \nearrow$, alors $H \searrow$, g est un facteur d'ordre.

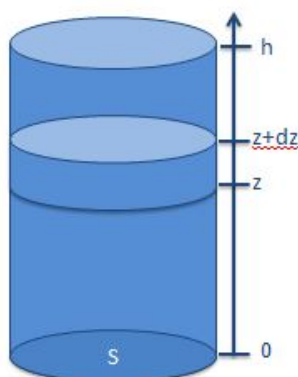
Transition : Peut-on interpréter à partir des phénomènes microscopiques ?

I.2. Interprétation microscopique

Interprétation microscopique

Où se trouvent chaque molécule à un instant donné ?

Recours à une méthode probabiliste:



1. Nombre de molécules entre z et $z+dz$?

1. Nombre de molécules présentes dans le récipient ?

2. Probabilité qu'une molécule se situe dans la tranche considérée ?

$$1) dN(z) = \frac{SN_a}{M} \mu_0 \exp(-z/H) dz$$

2) On intègre la relation précédente entre 0 et h :

$$N = \frac{SN_a \mu_0}{M} H(1 - \exp(-h/H))$$

$$3) dP(z) = \frac{dN(z)}{N} = cste \times \exp(-\frac{m^*gz}{k_B T}) dz$$

* dP est appelé poids de Boltzmann

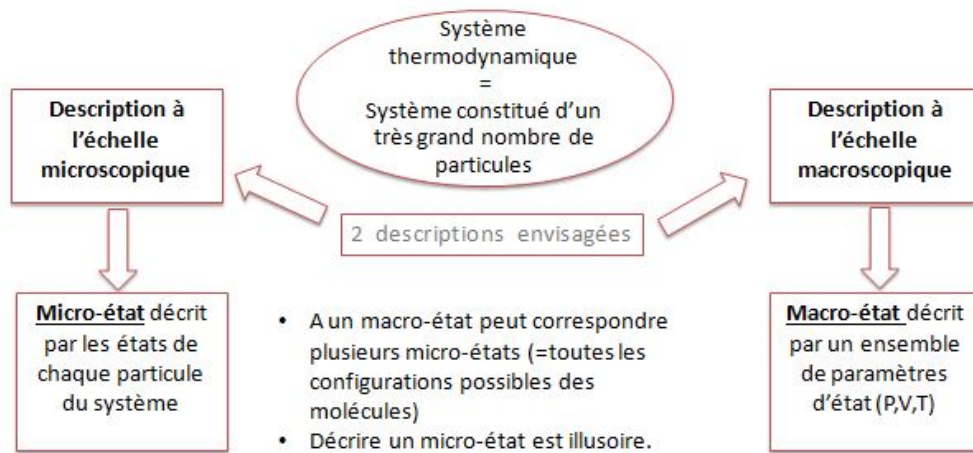
* $\exp(-\frac{m^*gz}{k_B T})$ est le facteur de Boltzmann, il traduit la compétition entre l'énergie d'une particule et l'énergie d'agitation thermique.

Transition : On vient de voir que l'analyse microscopique permettait de faire le lien avec les propriétés macroscopiques du système étudié. Peut-on généraliser cela dans le cadre de la physique statistique ?

II. Généralisation aux systèmes à spectre discret d'énergie

II.1. Objet de la thermodynamique

II. 1-/ Objets de la thermodynamique statistique



On réalise une analyse probabilistique afin de faire un lien entre la description microscopique et l'analyse macroscopique.

Transitions : objectif est de faire le lien entre le macroétat et les microétats qui existent.

II.2. Description probabiliste du système

II. 2-/ Description probabiliste du système

Cadre de l'étude:

- Le système est en équilibre thermique avec un thermostat (T)
- particules indépendantes
- particules ont accès à des niveaux d'énergie non-dégénérés, c'est-à-dire qu'à chaque énergie correspond un seul micro-état

Loi de Boltzmann:

A l'équilibre thermique à T , la probabilité P_i qu'une particule se trouve dans un état (i) d'énergie E_i est proportionnelle au facteur de Boltzmann, on a :

$$p_i = A. \exp(-\frac{E_i}{k_B T})$$

Par ailleurs, la condition de normalisation impose $\sum p_i = 1$.
D'où,

$$A = \frac{1}{Z} = \frac{1}{\sum_i \exp(-E_i/k_B T)}$$

avec Z la fonction de partition.

Transitions : comment relier ces probabilités d'occuper des états aux grandeurs thermodynamiques ?

II.3. Valeurs moyennes

On considère un système composé de N particules pris dans un macroétat donné.

Soit A une grandeur associée à ce système.

Or à un macroétat correspond plusieurs microétats {i}.

$$A = \{A_i, i \text{ un entier}\}$$

II. 3-/ Du microscopique au macroscopique: Valeur moyenne

Principe ergodique :

moyenne statistique = moyenne temporelle

En effet :

p_i = fraction du temps passé par le système dans le micro-état i

et aussi

p_i = probabilité de trouver le système dans le micro-état i à un instant quelconque.

On a donc,

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i A_i$$

On caractérise les fluctuations par l'écart type relatif : $\sigma(A)/\langle A \rangle$.

Exemple : système composé de N particules identiques et indépendantes.

$$\langle E_{\text{système}} \rangle = N \langle E_{\text{particule}} \rangle$$

Fluctuations : $\sigma(E_{\text{système}})/\langle E_{\text{système}} \rangle = \sigma(E_{\text{particule}})/\sqrt{N} \langle E_{\text{particule}} \rangle$.

Quand N devient très grand, les fluctuations autour de la valeur moyenne sont négligeables, alors $\langle E_{\text{système}} \rangle = U$, avec U l'énergie interne du système.

Transition : application à un système à deux niveaux

III. Application à un système à deux niveaux d'énergie

On considère un système à deux niveaux d'énergie composé de N particules.

Etat E1 à l'énergie $-\varepsilon$ et l'état E2 à l'énergie $+\varepsilon$.

III.1. Probabilité et population des niveaux d'énergie

Probabilité que la particule soit dans l'état E1 : $p(E1) = \frac{1}{Z} \exp(\frac{-\epsilon}{k_B T})$

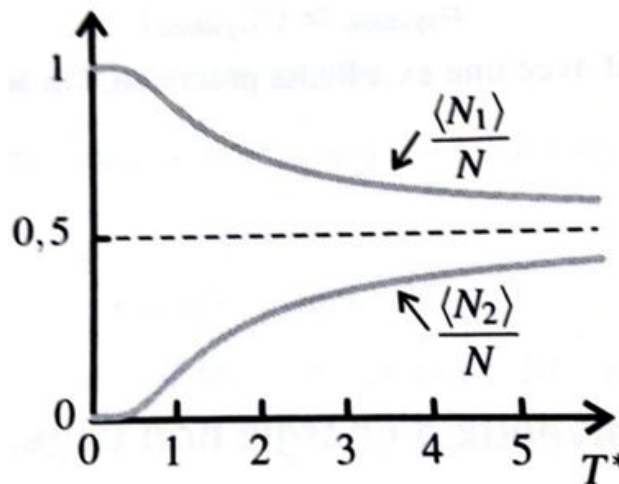
Probabilité que la particule soit dans l'état E2 : $p(E2) = \frac{1}{Z} \exp(\frac{+\epsilon}{k_B T})$

avec la fonction de partition $Z = 2 \cosh(\frac{\epsilon}{k_B T})$

Les populations sont données par : $\langle N1 \rangle = N.p(E1)$ et $\langle N2 \rangle = N.p(E2)$

Tracer des population en fonction de la température adimensionnée : $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$

III. 1-/ Population d'un système à deux niveaux



Agrégation - Facteur de Boltzmann

6

Interprétation des courbes :

- haute température, les deux niveaux sont identiquement peuplés
- basse température, seul le niveau E1 est peuplé. Les particules n'ont pas assez d'énergie pour passer de E1 à E2.

III.2. Énergie du système

L'énergie d'une particule :

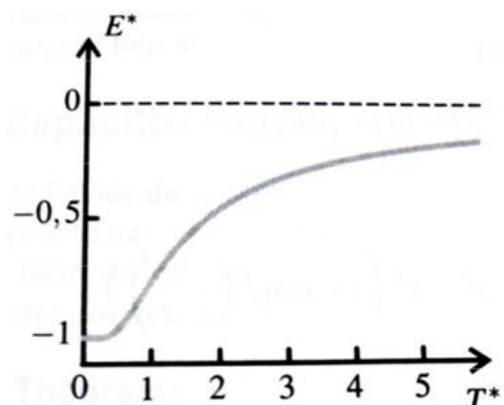
$$\langle E_{particule} \rangle = -\epsilon \tanh(\frac{\epsilon}{k_B T})$$

L'énergie du système :

$$\langle E_{système} \rangle = N \langle E_{particule} \rangle$$

Tracer de l'énergie adimensionnée $E^* = \frac{\langle E_{système} \rangle}{N\epsilon}$ en fonction de la température.

III. 2-/ Energie du système



Agrégation - Facteur de Boltzmann

7

Interprétation :

- à basse température, l'énergie du système vaut $-N\epsilon$ car seul E_1 est peuplé
- à haute température l'énergie du système est nulle, car les deux niveaux sont identiquement peuplés.

Conclusion :

Exemple de système à deux niveaux : paramagnétisme

Questions posées par l'enseignant

❖ Que se passe-t-il si le système n'est plus en contact avec un thermostat ?

Le but de cette question et des suivantes était de discuter les probabilités d'occupation des états dans les différents ensembles statistiques à commencer par le microcanonique.

❖ Quelles sont les trois variables primitives d'un système thermodynamique ?

L'énergie E , le volume V , et le nombre de particules N . – Il faut penser grandeur primitive = ne varie pas pour un système isolé.

❖ Si on prend un système isolé ? Quelle valeur va être constante à la place de T ?

Pour un système isolé, T évolue. *(Contrairement au cas du contact avec un thermostat)*

On remplace T par l'énergie E .

système isolé = système E, V, N .

❖ Probabilité pour que le système soit dans le microétat $\{i\}$? Quelle grandeur peut faire la différence entre les différents microétats ?

Pour un système isolé, tous les micro états sont équivalents du point de vue macroscopique (en particulier du point de vue de l'énergie du système) il n'est pas possible a priori de les différencier et d'estimer que l'un d'entre eux est plus probable que les autres. C'est l'objet du postulat fondamental de la physique statistique : on considère que, pour un système isolé, tous les microétats sont équiprobables.

❖ Que doivent retenir les élèves ? Est-ce que vous avez assez insisté sur ce point ?

Le point important de la leçon : la loi de Boltzmann. Il faut écrire la loi au tableau au lieu de la projeter sur un slide. – *L'objet de cette question était de questionner la longueur de la partie sur l'atmosphère isotherme.*

❖ Que compare le facteur de Boltzmann ?

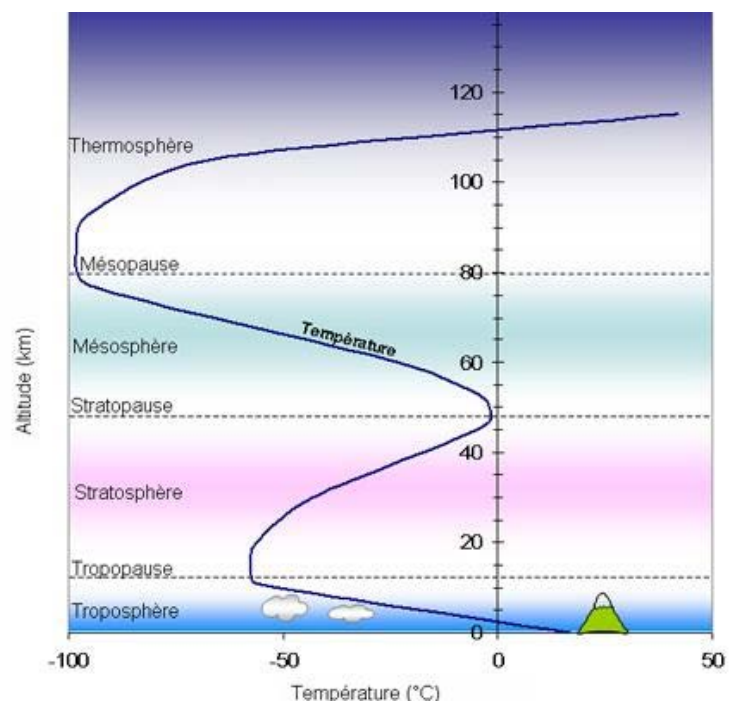
Il compare l'énergie d'une particule et l'énergie d'agitation thermique.

❖ Dans la réalité que se passe-t-il dans l'atmosphère ? Comment corriger le modèle de l'atmosphère isotherme ?

Ce qui chauffe la troposphère est le sol terrestre. La température augmente dans la stratosphère à cause de l'ozone.

Pour plus de détail (ça peut être utile) vous pouvez consulter la page wikipédia

https://fr.wikipedia.org/wiki/Atmosph%C3%A8re_terrestre



❖ Est-ce que c'est vraiment illusoire de décrire un microétat ? Est-ce une défaite de ne pas pouvoir le décrire ?

Ce n'est pas une défaite, car on utilise une autre méthode : l'analyse probabiliste. – *C'est effectivement tout à fait illusoire (vous pouvez quantifier le nombre d'octets nécessaires à encoder toutes les caractéristiques du micro état à chaque instant) mais ça n'est en rien une défaite : il faut comprendre que décrire le micro-état est inutile étant données les mesures que nous sommes capables de faire ! La limite thermodynamique assurant la présence dans le système d'un grand nombre de particules, les fluctuations relatives seront systématiquement négligeables et les valeurs mesurées rigoureusement égales aux valeurs moyennes prévues par la phy stat à l'équilibre.*

❖ Que vaut k_B ? Est-ce une valeur fixée ou avec une incertitude ?

$k_B = 1,380\,648\,52\,10^{-23}\text{J/K}$ cette valeur est fixée depuis 2018 *par le bureau international des poids et mesure. Je vous engage d'ailleurs à visiter le site dédié au nouveau système d'unité : <https://www.bipm.org/fr/measurement-units/>*

❖ Expérience pour déterminer N_A à partir de k_B , son nom, la décrire ?

Il faut en connaître au moins une, par exemple l'expérience de J. Perrin – cf. exo corrigé du poly.

❖ Taille des particules dans cette expérience ?

De l'ordre de $1\mu\text{m}$ (échelle mésoscopique)

❖ Échelle du cylindre dans l'étude de l'atmosphère isotherme ?

Cylindre : échelle macroscopique *(C'est la colonne complète d'atmosphère, du sol à « l'infini »)*

Tranche étudiée : volume mésoscopique – *cf. question suivante*

❖ Définir l'échelle mésoscopique ?

Échelle intermédiaire entre l'échelle macro et l'échelle micro. Un volume mésoscopique est suffisamment grand pour contenir beaucoup de particules afin de pouvoir définir des grandeurs sans que les fluctuations ne soient importantes et sans être gêné par l'aspect discontinu de la matière. Mais il est suffisamment petit pour avoir une description locale et continue du milieu étudié.

❖ En quoi est-ce important d'être à l'échelle mésoscopique ?

À cette échelle on peut réaliser l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique local (ETL). – *C'est le point crucial pour le modèle de l'atmosphère isotherme et il doit être rigoureusement souligné dans la leçon : vous devez travailler à une échelle suffisamment grande pour pouvoir définir pour votre système une température / pression / masse volumique, etc... mais à une échelle suffisamment petite pour que malgré le fait que la pression etc varie avec l'altitude, dans un volume suffisamment petit vous pouvez considérer ces grandeurs à peu près constante.*

❖ II.2 à propos des hypothèses : Que se passe-t-il si les particules interagissent ou si les niveaux d'énergies sont dégénérés ?

La dégénérescence d'un niveau influence la probabilité d'une particule d'être dans un niveau d'énergie :

$$p(E) = \frac{1}{Z} g(E) e^{-\beta E}$$

Attention à ne pas faire intervenir $g(E)$ dans la probabilité d'un état donné ! C'est une faute que le jury aurait du mal à vous pardonner.

❖ Que signifie niveau d'énergie non dégénérés ?

Un niveau d'énergie est dit non dégénéré si à chaque niveau d'énergie correspond un seul état.

❖ III pour le paramagnétisme : les particules sont indépendantes ou en interaction ? et dans le ferromagnétisme ?

Paramagnétisme : particules indépendantes - Ferromagnétisme : particules en interaction

❖ Si on veut prolonger la loi de Boltzmann au système continu ?

On remplace l'énergie de la particule par l'énergie du système (hamiltonien).

❖ Exemples de systèmes à deux niveaux ?

Je vous conseille de distinguer trois grands types de systèmes à deux niveaux :

Système réellement à deux niveaux : type paramagnétisme – *Le terme paramagnétisme est hors programme en CPGE (comprenez - : vous ne pouvez pas le mettre en prérequis) en revanche l'énergie d'interaction entre un moment magnétique et un champ B , elle, est tout à fait exigible (elle relève du cours de méca Q). Vous pouvez donc traiter d'un système paramagnétique, mais sans le dire ! bien sûr, la question viendra.*

Système possédant de nombreux niveau d'énergie mais dont seul les deux premiers sont accessibles : type structure hyperfine de l'atome d'hydrogène.

Système n'ayant pas a priori de niveau d'énergie clair mais que l'on ramène à un système à deux niveaux par décomposition de leur état sur une base d'états propres : cas de la molécule d'ammoniac NH_3 – cf. Cohen de méca Q.

❖ Hypothèse : états discrets : pourquoi être resté dans ce type de système ? Que se passe-t-il si continu ? Comment écrire la loi de Boltzmann ?

❖ Préciser la limite thermodynamique ?

La limite thermodynamique consiste à faire tendre N vers l'infini avec la précaution de garder les rapports E/N et V/N constants.

❖ Si la température tend vers 0, que se passe-t-il ? Est-ce que la phys. statistique reste vraie ?

Oui la physique statistique reste parfaitement vraie mais il faut lui adjoindre le comportement quantique des particules ! On obtient :

Statistique de Bose Einstein pour les bosons

Statistique de Fermi Dirac pour les fermions

Commentaires donnés par l'enseignant

➤ Dans cette leçon, faire le programme de MP. – *Attention, je nuance un peu : une leçon intitulée « facteur de Boltzmann » ou « introduction de la physique statistique par le modèle de l'atmosphère isotherme » inviterait nettement à travailler sur la base du programme de MP dans le sens où elle restreint le champ de la phy stat au cadre dudit programme. I en revanche cette leçon vous est donnée sous le titre « probabilité canonique » ou « Mécanique statistique des systèmes à l'équilibre avec un thermostat » vous serez probablement contrainte d'ouvrir un peu le champ des possible et d'opter pour une leçon relevant plutôt de la L3. C'est à vous de juger !*

➤ Ne pas annoncer le plan en intro.

➤ Les notions de physique statistique sont arrivées trop tard. Il faut montrer son intérêt dès la première partie de la leçon en faisant le lien entre la description macro et micro. Il faut insister sur le facteur exponentiel (sans pour autant dire que c'est le facteur de Boltzmann). – *Surtout, le contenu purement « physique statistique » de cette leçon réside quasi intégralement dans l'étude d'un système à deux niveaux... qui a été menée, à mon sens, un peu trop rapidement ici. D'où ma frustration.*

➤ Il faut insister sur l'hypothèse mésoscopique.

➤ L'application numérique sur H est bien, il ne faut cependant pas la faire à 273K. La température de l'atmosphère est d'environ 15°C. – *Précision : les 15°C évoqués correspondent à la température du sol moyennée sur l'ensemble de la surface terrestre et sur une année. Elle ne correspond en rien à la température de l'atmosphère. Je n'ai pas trouvé de donnée probante sur celle-ci mais les courbe laisse a pensé que la température moyenne de l'atmosphère est négative, peut-être de l'ordre de -40°C...*

Ne pas commenter sur ce qui se passe réellement dans l'atmosphère, mais il faut le savoir pour les questions. – *Vous pouvez avoir une slide en back-up à sortir (avec l'autorisation du jury) en question.*

- Le principe ergodique n'est pas au programme de MP. Ne pas en parler. – *En témoigne les longues discussions que nous avons eu en cours, le principe ergodique, s'il est essentiel à l'application de la physique statistique aux systèmes réels, est un outil très subtil et assez casse gueule. En ce sens, je vous conseille tant que possible d'éviter d'aborder le sujet (sauf si le titre laisse penser que c'est inévitable mais cela m'étonnerait franchement).*
- Il faut traiter le système à deux niveaux avec un vrai exemple. – *De manière générale c'est un enseignement pour toute vos leçons : le jury (en particulier l'inspection) n'aime pas trop voir des raisonnements développés de manière complètement abstraites : appuyer vous systématiquement sur un exemple réel, concret, qui aide à saisir l'utilité immédiate de ce que vous faites.*
- Pour l'interprétation des graphes, il faut quantifier les termes hauts et basse température.
- Donnez la valeur de $k_B T$ aux températures auxquelles vous travaillez.

Partie réservée au correcteur

Avis général sur la leçon (plan, contenu, etc.)

Commençons déjà par dire que sur la forme cette leçon a été remarquable (bonne aisance à l'oral, tableau bien tenu, couleurs judicieusement utilisées). Et le jour J **la forme, ça compte !** Excepté pour la loi de Boltzmann qui aurait dû être écrite au tableau, l'utilisation des diapositives était raisonnée et à mon sens justifiée.

Sur le fond, je pense que globalement il y a une certaine frustration à n'avoir pas vu suffisamment de physique statistique. Ce qui est extrêmement important ici c'est le cadre du programme de MP : on peut regretter d'avoir vu apparaître dans la leçon la notion d'hypothèse ergodique (qui n'est pas au programme, et qui ouvre nombre de questions auxquelles personne ne veut avoir à répondre le jour J) et ce alors que des notions du programme comme la capacité thermique ou le théorème d'équipartition en étaient absentes. **[Je ne dis pas que ces notions doivent forcément apparaître, mais que, si elles n'apparaissent pas, ça ne peut pas être à la faveur de notions hors programme...]** On peut gagner du temps en sautant quelques détails dans la première partie et en allant plus directement aux résultats qui nous intéressent : Le jury peut résoudre une équation de tête, de même que projeter un bilan des forces ou faire le lien entre masse molaire et masse d'une particule, masse volumique et pression d'un gaz parfait... **ATTENTION CEPENDANT** : Sauter des étapes de calcul pour gagner du temps ne doit se faire ni au détriment de la fluidité du discours ni en contrepartie d'un rapprochement des notes !

Autre point à améliorer : **il faut ancrer la leçon dans le concret !** il faut illustrer plus souvent et plus en détail les notions et concepts abordés. Lorsqu'on définit micro-état et macro-état il faudrait détailler la différence sur un système réel, choisi, simple. De même lorsqu'on entame l'étude d'un système à deux niveaux générique on doit le faire en appuyant sur la généralité de l'étude et en précisant en quelques phrases divers exemples de systèmes à deux niveaux. L'un d'entre eux, par exemple l'interaction d'un moment magnétique avec le champ B, pourra servir à mener l'étude de bout en bout et aidera à interpréter quantitativement les résultats. Dans le même état d'esprit penser à rattacher la leçon à des valeurs numériques : que vaut k_B ? N_A ? $k_B T$ à température ambiante ? L'écart entre les niveaux d'énergie considérés ? etc, etc...

Enfin attention à ne pas terminer une leçon par « je crois que je vais m'arrêter là » (ou toute formule dans le genre). **Il faut que la conclusion soit quasiment écrite noire sur blanc avant même de commencer l'exposé !**

Notions fondamentales à aborder, secondaires, délicates

Dans le cadre d'une leçon comme celle-ci invitant à introduire la physique statistique dans le cadre du programme de MP on ne pourra couper à un exemple permettant d'introduire le facteur de Boltzmann (l'atmosphère isotherme est un bon exemple mais n'est pas incontournable... quoi que...). Surtout il faut se mettre à la place d'un élève : comment lui faire comprendre à la fois la nécessité / l'envie des physiciens de décrire les systèmes au niveau microscopique et le fait que finalement on ne fait que des valeurs moyennes etc... Enfin il faut absolument, toujours dans le cadre du programme de MP, traiter au minimum d'un système à deux niveaux d'énergie : énergie moyenne, population, etc... C'est à mon avis le cœur de la leçon.

De manière secondaire il peut être intéressant, toujours dans le cadre du programme de MP, d'évoquer (sans démonstration) le théorème d'équipartition et de l'appliquer aux capacités thermiques des gaz mono/di atomique et des solides.

Enfin, vous l'aurez compris, je déconseille franchement d'aborder la notion délicate et hors programme de principe ergodique. Il n'est pas en revanche exclu d'opter pour une leçon au niveau L3 qui abordera la mécanique statistique de l'ensemble canonique et se restreindrait rapidement au cas particulier ou celle-ci se résume au facteur de Boltzmann.

Expériences possibles (en particulier pour l'agrégation docteur)

Il semblerait (mais je ne l'ai jamais faite) que l'expérience sur le bruit thermique d'une résistance permette de remonter à une valeur (à peu près juste) de la constante de Boltzmann. Cette information est de toute façon assez peu utile puisque cette leçon n'est pas au programme docteur me semble-t-il... Mais ça peut en revanche servir dans le montage signal et bruit !

Bibliographie conseillée

La bibliographie utilisée ici est, je pense, la bonne même si elle fait le grand écart entre la base de la base de la phy stat (phy stat) et un niveau nettement plus évolué. A noter que le Dui, s'il est une bonne source de connaissances, ne peut être découvert le jour J. Rassurez-vous aussi : son contenu dépasse largement le cadre exigible de la phy stat à l'agreg.

Si vous voulez diversifier la biblio (c'est une bonne idée) vous pouvez ouvrir n'importe quel livre de CPGE sur le nouveau programme de MP.

A noter aussi l'existence d'un livre sur les leçons de thermodynamique à l'agrégation : *Leçons de Thermodynamique*, B. Latour (AG PhE1 LAT). L'ouvrage est assez ancien mais peut encore vous donner des idées sur de plan, ou vous indiquer quelques questions que vous pourrez rencontrer le jour J (mais il n'y répond pas malheureusement...)