

Leçon n°16 : Facteur de Boltzmann

Niveau	Licence
Prérequis	Thermodynamique Statique des fluides Bases de quantique Bases de magnétisme (spin)
Biblio	
Plan	<ol style="list-style-type: none">I. <u>Introduction ; le modèle de l'atmosphère isotherme</u>II. <u>Description statistique d'un système en contact avec un thermostat</u><ol style="list-style-type: none">1. Description d'un système2. Loi de Boltzmann3. Valeurs moyennes et lien avec la macroscopiqueIII. <u>Exemple sur les systèmes à deux niveaux</u><ol style="list-style-type: none">1. Description du modèle2. Calcul des grandeurs macroscopiques3. Lien avec les fluctuations

Remarques :

Attention à la notation dans cette leçon.

Mettre un petit m pour microscopique et un M pour macroscopique.

Remplissage des niveaux d'énergies en fonction de l'espace entre les états d'énergies ? Dans quels cas on peut parler des continuums ou pas.

Pas obligé de démontrer le théorème d'équipartition appliqué au gaz ou un solide. (mais connaître la démonstration pour les questions) avec la théorie cinétique des gaz. Vrai démonstration : canonique.

I) Le faire en 5 minutes pas plus.

Questions :

- Définition de la fonction de partition?
Cte de normalisation de la loi de Boltzmann.

- Qu'est-ce qu'un thermostat?
Sy thermodynamique dont la température ne varie pas lorsqu'on lui donne de l'énergie.

- Le sy fermé que l'on considère n'a pas de condition de taille ?
Il doit être bcp plus petit que le thermostat que l'on considère.

- Quand fait on intervenir le facteur de dégénérescence ?
Lorsque l'on a plusieurs micro état de même énergie

- L'énergie cinétique de la particule?
L'énergie d'agitation thermique kT
Comme une énergie cinétique

- Loi plus précise ?
GP monoatomique $U = \frac{3}{2} RT$
GP pas d'interaction donc l'énergie interne correspond à l'énergie d'agitation des molécules.

- Energie moyenne d'une particule ?
 $\frac{3}{2} kBT$.

- Est ce que les spectres d'énergies discrets sont toujours vraies ?
Oui, car particule donc énergie quantifié
Mais en thermo on peut considérer que les états sont très proches et donc ça peut être continu.

- Dans le modèle de l'atmosphère isotherme?
C'est quoi M ? Moyenne pondérée des masses molaires des différents composants de l'atmosphère (O_2 et N_2)

- Pourquoi prendre une T de $15^\circ C$?
 T moyenne environ de la troposphère.
Le modèle marche mieux comme ça
Le vrai modèle prend compte de la décroissance linéaire de la température.
Atmo isotherme donc logique que c'est à la même température que la surface tant que l'on ne se lève pas très haut.

- Que peut on dire de plus de l'ordre de grandeur de 8,5 km ?

Grandeur caractéristique de la décroissance exponentielle

Echelle de variation de la pression de notre système

- Quelles autres grandeurs évoluent de la même façon?

Masse volumique, densité, pression.

- Que peut on dire de la quantité de O₂ lorsque l'on s'élève ?

De moins en moins la force gravitationnelle qui s'exerce sur le dioxygène est plus grande que sur le diazote. La masse volumique du diazote diminue plus vite que celle du dioxygène.

- Est ce que tu connais une expérience historique qui s'est basé sur l'atome isotherme pour déterminer une constante fondamentale?

Répartition de population selon la hauteur

Jean Perrin

Particule dans de l'eau, et regarde la proportion de population à différentes altitudes et grâce à un ajustement il a trouvé la valeur du nombre d'Avogadro.

Connu pour avoir déterminé cette constante de pleins de valeurs différentes.

- Loi de Boltzmann vaut pour les sy macro ET les sy micro.
- La différence entre les deux sy est la dégénérescence. Nbre d'états assez énorme pour sy microscopique.
- Seule condition d'utilisation de la loi de Boltzmann : sy que l'on considère est en contact avec un sy bcp plus grand de tel sorte que l'on peut considérer que son énergie est cte.

Ubiquité du fact de boltzmann

- E*?

Forme d'énergie potentielle par particule adimensionnée.

Capacité calorifique parle des transitions/

A T=0 C=0 car plus aucun transfert

Capacité calorifique cte dans un gaz jusqu'à ce qu'on active des degrés de liberté d'un gaz.

Cinétique pas en équilibre alors pq on utilise le facteur de Boltzmann?

Car on néglige l'environnement autour. On dit que le sy est en contact avec un thermostat.

Est ce qu'on peut appliquer le facteur de Boltzmann à la Terre ?

Est-ce que la Terre est exposé à un Thermostat ? Non car rayonnement a 3K reçut par l'espace et la terre renvoie plus d'énergie que ça donc pas à l'eq. On est pas à l'équilibre.

On reçoit une énergie constante au cours du temps. Mais il y a des fluctuations au cours de temps.

CP 16 : Facteur de Boltzmann

①

Niveau : CPGE (MP)

- PR : - Thermodynamique
 - Statique des fluides
 - Bases de Quantique
 - — Magnétisme (spin).

Intro :

I. Introduction : l'atmosphère isotherme

Atmosphère : couche de gaz autour de la Terre.

1) Modèle de l'atmosphère isotherme

Modèle : - 80% N_2 et 20% O_2 GP
 - isotherme à $T \approx 15^\circ C$

$$PV \propto RT \Rightarrow P = \frac{PRT}{H} \text{ avec } \rho = \frac{m}{V}$$

Equilibre hydrostatique : $-\frac{dp}{dz} = \rho g = \frac{PRT}{H} g$

Séparons les variables : $\int_{P(z)}^{P_0} \frac{dp}{P} = \int_0^z -\frac{rg}{RT} dz \Rightarrow P(z) = P_0 e^{-\frac{rg}{RT} z}$

$X(z) = X_0 e^{-\frac{z}{H}}$ avec $H = \frac{RT}{rg}$
 $\approx 8,5 \text{ km}$ rg caractéristique

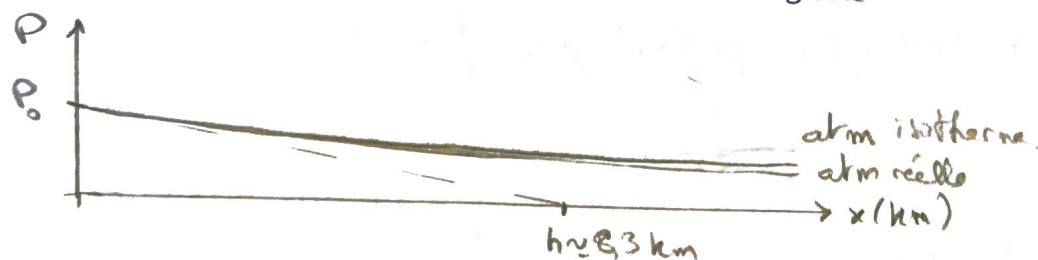
si $z = H : P \approx \frac{P_0}{e}$
 $z = 3H : P \approx \frac{P_0}{20}$

Si g était plus grand : $H \downarrow$ et $P \uparrow$ vite : molécules + attirées

Equilibre pour P or P_{ext} reliée à agitation thermique.

Représentée R, T . \rightarrow si $T \uparrow$, $H \uparrow$ et $P \downarrow$ vite

Terme exponentiel = compétition entre $E_p = rgz$ et $E_c = RT$
 ordre désordre



2) Interprétation probabiliste

P : macroscopique relié au nombre de particules dans dV

$$dN(z) = N_a dm(z) = \frac{N_a \rho(z)}{M} S dz$$

Analyse probabiliste : 1 particule a une probabilité d'être en z .

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

$$\propto e^{-\frac{E_p(z)}{E_c}} \quad \downarrow = \frac{R}{N_a} = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

facteur de Boltzmann.

Abandonne la description de la position de chaque particule.

Analyse microscopique probabiliste \Rightarrow macro.

II. Description statistique d'un système ~~avec~~ en contact avec un thermostat

1) Description d'un système

Système thermo : système constitué d'un grand nombre de particules.

macro-état : ce qu'on voit, f (variable d'état : T, P, \dots)

micro-état : description de toutes les particules :
- les pos^{ns} et les vit.
- les f ct^{rs} d'onde.

Exemple : 2 dés.

Si un système thermodynamique : $N \sim N_a \sim 10^{23}$

Illusoire de décrire le micro-état.

Inutile.

On cherche quels st les μ état-possibles ?

Voir plus
bas

Quelles est la probabilité de chaque μ é. \Rightarrow macro.

2) Loi de Boltzmann

Système fermé de particule indépendantes en contact avec un thermostat T .

Si le spectre d'énergie est discret et m . dégénérée

Proba. d'être dans un état d'index i : $p(E_i) = p_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{k_B T} \approx \frac{1}{25 \text{ meV}} \approx \frac{1}{k_B T_{\text{amb.}}}$$

Si on prend deux niveaux E_i et E_j :

mb par de i $\frac{N_j}{N_i} = \frac{n_j}{n_i} = e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \quad \Delta = E_j - E_i$

- si $k_B T \ll \Delta$: μ_i est dans l'état de + basse E
 si $k_B T \approx \Delta$: μ_i et μ_j est dans du même ordre de grandeur.
 si $k_B T \gg \Delta$: $\mu_i \approx N_i \approx N_j$

3) Valeurs moyennes et lien avec la macroscopique

Valeur de l'énergie d'une particule fluctue au cours du tps.

$$\langle E_p \rangle = \sum_i E_i \mu_i = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$$

$$V_s = N V_p \text{ car indépendant}$$

$$\sigma_s = \sqrt{N} \sigma_p$$

Voir plus
bas

$$\text{Fluctuation relative de l'énergie : } \frac{\sigma_s}{\langle E_s \rangle}$$

$$\text{Si : } N \gg 1 \text{ (ex } N = N_A) \Rightarrow \frac{\sigma_s}{\langle E_s \rangle} \approx 10^{-11} \Rightarrow E_s = \langle E_s \rangle$$

La valeur à l'équilibre thermo. est à $\langle X \rangle$: $U = \langle E_s \rangle$
 \uparrow
 macro.

III. Exemple sur les systèmes à deux niveaux le cristal paramagnétique
 1) Description du modèle
 Modèle du cristal de Cu^{2+} : ensemble de moments cinétiques de spin $\frac{1}{2}$, isolé, en contact avec un thermostat T.

Cristal paramagnétique \rightarrow Capacité calorifique directement

Tous dans l'état fondamental (E_0) car : $E = E_0 \approx 1 \text{ eV}$, or $k_B T = 25 \text{ meV}$

Moment cinétique magnétique : $\mu = -g \mu_B S$.

Si champ magnétique : $E_p = -\mu \cdot B = g \mu_B B = \pm \mu_B B$.

g : facteur de Landé ≈ 2

μ_B : magnéton de Bohr = $\frac{e \hbar}{2 m_e}$

2) Calcul des grandeurs macroscopiques

$$\text{Fonction de partition du système : } Z = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} e^{-\frac{E_s}{k_B T}} = \sum_{s_i = \pm 1} e^{-\beta \mu_B B (s_1 + s_2 + \dots + s_N)} \\ = \left(\sum_{s_i = \pm 1} e^{-\beta \mu_B B s_i} \right)^N = 2^N$$

$$Z = e^{\beta \mu_B B} + e^{-\beta \mu_B B} = 2 \cosh(\beta \mu_B B)$$

$$\mu_{\pm} = \frac{e^{\pm \beta \mu_B B}}{\cosh(\beta \mu_B B)}$$

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

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{N \mu_B^2 B^2}{k_B T^2} \left(1 - \tanh^2 \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right) \right)$$

$$E^* = \frac{u}{N \mu_B B}$$

$$T^* = \frac{k_B T}{\mu_B B}$$

capacité calorifique d'un gaz diatomique en fonction de la T
Avec la mesure de capacité on peut apparemment faire de la spectroscopie



3) Lien avec les fluctuations

→ voir graphique

Message sous jacent de la leçon : il est partout ! (reaction chimique -Arrhenius-, conductivité des semi conducteurs...)

Questions :

$$p_i = \sum_j g_j e^{-\beta E_j}$$

Ajouter niveau d'IRS.

Pour 1 part : $U = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} k_B T$

$$1 = 0,8 \times 28 \times 10,2 \times 32$$

$\mu_{O_2} \quad \mu_{O_2}$



Le Facteur de Boltzmann n'est pas tout !

Expérience de Kepler.

Capacité calorifique faire fil rouge et finir dessus.

Courbe coexistence liquide vapeur → à la place de l'exemple ici

Spectroscopie thermique → Analyse IRS

La T mesure des fluctuations.

$$\langle E^2 \rangle = p_+ C_+^2 + p_- E_-^2$$

Gaz diatomique → à trop basse T on gèle des d° de lib de rot de $E = E_r$

$$\text{Var}(E) = k_B T^2 C$$

Energie caractéristique
Discontinuité

On ne peut pas appliquer k_B à la Terre pas de fluctuations

I → très rapidement

II →

III →



65) Paramagnétique, Paramagnétique, approximation du champ moyen.

II 1) [16 - FACTEUR DE BOLTZMANN]

Dans cet exemple où le système est l'ensemble des 2 pièces sur 2 dés, on peut identifier:

• Le macro état: c'est la somme des faces des 2 dés.

Ici $s = 3$.

• Le micro état: c'est la répartition des pts entre les 2 dés : ici $\{1, 2\}$

Pour un micro état donné, il peut exister un nombre important de macro états possibles. Par ex, pour $s = 7$, il existe 6 micro-états possibles =

$\{6, 1\}, \{5, 2\}, \{4, 3\}, \{3, 4\}, \{2, 5\}$ et $\{1, 6\}$

II 3)

$$\text{Var}(E_{\text{part}}) = \langle E_{\text{part}}^2 \rangle - \langle E_{\text{part}} \rangle^2$$

$$= \sum_i E_i^2 p(E_i) - (\sum_i E_i p(E_i))^2$$

$$\langle E_{\text{syst}} \rangle = N \langle E_{\text{part}} \rangle$$

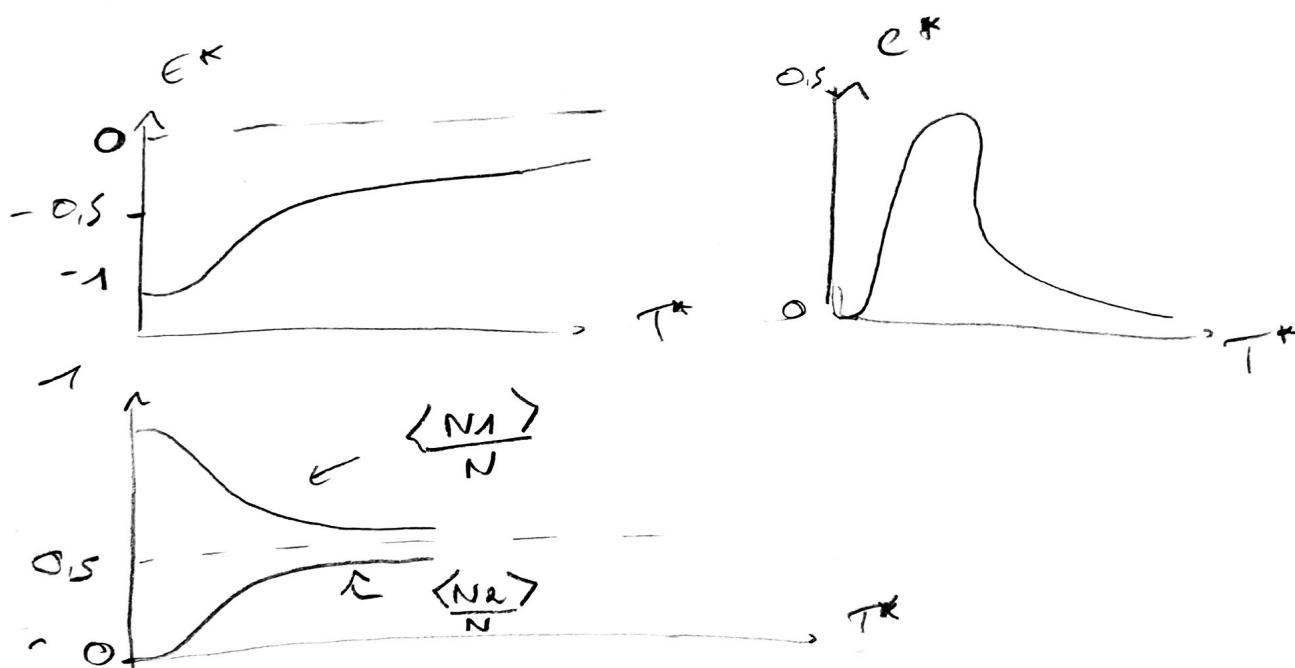
$$\text{Donc } \frac{\sigma(E_{\text{syst}})}{\langle E_{\text{syst}} \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{\sigma(\text{particules})}{\langle E_{\text{part}} \rangle}$$

III.
 $10\,000\text{ K}$ pour z ds état excité. de a T_{amb} .
 Apos ds état fond.

$g = \frac{N}{2}$:
 Spin sont indépendants de P_0 $f =$ de $partie$ z
 factorise.

$$g = \dots$$

dérivée de $\tanh z \rightarrow 1 - \tanh^2 z$.



GP, modèle d'Einstein se dérivent de
 cette manière.

