

# Facteur de Boltzmann

Niveau : L3

Prérequis : oscillateur harmonique, hydrostatique, paramagnétisme, ensemble micro-canonique

## Introduction

Dans cette leçon, nous allons traiter, grâce à la physique statistique, des systèmes thermodynamiques pouvant échanger de l'énergie avec leur milieu extérieur. L'ensemble micro-canonique ne permettant que de décrire des systèmes isolés, nous allons introduire un nouvel ensemble de la physique statistique appelé ensemble canonique. La description des micro-états des systèmes fera alors intervenir le facteur de Boltzmann. Avant d'aborder l'ensemble canonique, nous allons voir un exemple permettant d'introduire l'expression et la signification du facteur de Boltzmann : celui de l'atmosphère isotherme.

## I Introduction au facteur de Boltzmann : atmosphère isotherme

### 1) Modèle

On considère une couche d'air entre  $z$  et  $z + dz$ , de surface  $S$ . Nous allons faire plusieurs hypothèses :

- On assimile l'air à un gaz parfait diatomique
- La température est uniforme et constante dans toute l'atmosphère
- Le champ de pesanteur est uniforme
- L'étude se fait dans le référentiel terrestre, supposé galiléen
- $\vec{e}_z$  : verticale ascendante
- On suppose qu'il y a un équilibre thermodynamique local, c'est-à-dire sur une échelle mésoscopique

La relation fondamentale de la statique des fluides s'écrit :  $dP = -\rho g dz$

De plus,  $\rho = \frac{PM}{RT}$  donc  $dP = -\frac{MPg}{RT} dz$ , soit  $\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dz$

On intègre entre  $z = 0$ ,  $P = P_0$  et  $z > 0$  et  $P$

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{Mg}{RT} z \text{ donc } P = P_0 e^{-\frac{Mg}{RT} z} = P_0 e^{-\frac{z}{H}}, H \text{ vaut environ } 8 \text{ km}$$

La pression diminue donc exponentiellement avec l'altitude. Si on s'intéresse maintenant à une molécule présente dans l'atmosphère, elle est constamment en mouvement et n'est pas immobile : on ne peut donc pas connaître son altitude de manière certaine. Il faut alors adopter une démarche probabiliste pour décrire l'état d'une molécule.

## 2) Interprétation probabiliste

On cherche la probabilité  $dp(z)$  qu'une molécule a d'être entre  $z$  et  $z + dz$ .  $dp(z) = \frac{dN(z)}{N}$ ,  $dN(z)$  est le nombre de molécules présentes entre  $z$  et  $z + dz$ ,  $N$  est une constante de normalisation (obtenue en intégrant  $dN(z)$  pour normaliser  $dp(z)$ ).

Or,  $dN(z) = N_A dn(z)$  et  $P(z)V = n(z)RT$ ,  $dV = Sdz$

Donc  $dp(z) = K e^{-\frac{z}{H}} dz$ ,  $K$  est une constante de normalisation

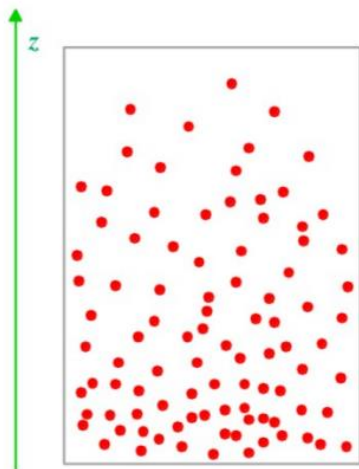
$$\text{Or, } \frac{z}{H} = \frac{Mgz}{RT} = \frac{mgz}{k_B T} = \frac{Ep(z)}{k_B T}$$

On a maintenant un rapport de deux énergies :  $Ep(z)$  (énergie potentielle de pesanteur d'une molécule de gaz) et  $k_B T$  (énergie d'agitation thermique).

Finalement,  $dp(z)$  suit ce qu'on appelle la loi de Boltzmann :  $dp(z) = K e^{-\frac{Ep(z)}{k_B T}} dz$ , le terme exponentiel est appelé facteur de Boltzmann. Il traduit la compétition entre les deux énergies dans le processus de répartition selon l'altitude des molécules dans l'atmosphère. L'énergie potentielle de pesanteur tend à ramener les molécules vers les altitudes les plus basses, tandis que l'énergie thermique tend à uniformiser leur répartition.

Cette répartition de particules selon la loi de Boltzmann a été vérifiée expérimentalement par Jean Perrin au début du 20<sup>e</sup> siècle. Son expérience a été de créer une suspension de petites sphères de caoutchouc dans de l'eau à température  $T$  fixée, puis à observer au microscope la répartition de ces sphères selon l'altitude dans la suspension. Il a d'abord vérifié que cette répartition suivait la loi de Boltzmann, puis son but a été ensuite d'estimer le nombre d'Avogadro en utilisant le facteur de Boltzmann.

## Expérience de Jean Perrin : Mesure de $N_A$



Suspension de petites sphères  
de caoutchouc dans de l'eau

→ Observation au microscope  
de la répartition des sphères  
selon l'altitude

→ Mesure du nombre  $N$  de  
sphères à différentes altitudes  $z$

# Expérience de Jean Perrin : Mesure de $N_A$

$$N(z = 0) = N_1 = 100 \text{ sphères}$$

$$N(z = h = 90 \text{ } \mu\text{m}) = N_2 = 17 \text{ sphères}$$

$$\text{Rayon d'une sphère } r = 0,212 \text{ } \mu\text{m}$$

$$\text{Masse volumique de la sphère } \mu = 1,194 \text{ kg/L}$$

$$\text{Masse volumique de l'eau } \mu_e = 1 \text{ kg/L}$$

$$T = 293 \text{ K}$$

Pour cela, il a mesuré le nombre de sphères  $N$  à 2 altitudes différentes.

# Expérience de Jean Perrin : Mesure de $N_A$

Energie potentielle d'une sphère en  $z$  :

$$Ep(z) = \frac{4}{3} \pi r^3 (\mu - \mu_e) g z$$

Statistique de Boltzmann :

$$\frac{N(z=0)}{N(z=h)} = \frac{\exp\left(-\frac{Ep(0)}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{Ep(h)}{k_B T}\right)} = \exp\left(\frac{Ep(h)}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{N_A Ep(h)}{RT}\right) = \frac{N_1}{N_2}$$

$$\Rightarrow N_A = \ln\left(\frac{N_1}{N_2}\right) \frac{RT}{\frac{4}{3} \pi r^3 (\mu - \mu_e) g h}$$

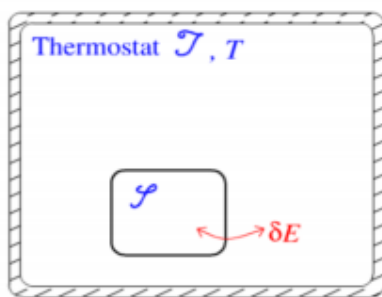
$$N_{A, \text{exp}} \approx 6,3 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

- ➔ Excellente estimation de  $N_A$ . L'expérience de Perrin constitue ainsi une mise en évidence expérimentale de la distribution de Boltzmann.

Nous allons maintenant généraliser cet exemple en introduisant l'ensemble canonique de la physique statistique.

## II L'ensemble canonique

On va considérer un système fermé  $S$  en contact avec un thermostat, avec lequel il échange de l'énergie. La température du système sera fixée par le thermostat. L'union du système  $S$  et du thermostat forme un système isolé à l'équilibre thermodynamique. Cependant, l'énergie de  $S$  va fluctuer, et ce dernier va sans cesse changer de configuration microscopique (micro-état).



### 1) Distribution canonique

Nous allons maintenant établir l'expression de la probabilité pour  $S$  d'être dans un certain micro-état.

On note  $I$  un micro-état de  $S$  d'énergie  $E_I$  (l'ensemble des micro-états peut être discret ou continu) et  $L$  un micro-état du thermostat  $T$  d'énergie  $E_L$ . On sait que  $S \cup T$  est isolé et à l'équilibre thermodynamique, et on note  $E_{tot}$  son énergie totale (qui ne varie donc pas). D'après le postulat de la physique statistique, tous les micro-états de  $S \cup T$  sont équiprobables, et leur énergie vaut  $E_I + E_L$ . On note  $\Omega_{tot}$  le nombre total de ces micro-états.

On cherche à déterminer la probabilité  $P_I^c$  que  $S$  soit dans le micro-état  $I$ . On fixe donc  $S$  dans l'état  $I$ , et il faut alors dénombrer les micro-états  $L$  du thermostat compatibles, c'est-à-dire vérifiant :

$$E_{tot} \leq E_I + E_L \leq E_{tot} + \delta E$$

$$\Rightarrow E_{tot} - E_I \leq E_L \leq E_{tot} - E_I + \delta E$$

Il faut donc que  $E_L$  soit égal à  $E_{tot} - E_I$ , à  $\delta E$  près. Si on note  $\Omega_T(E)$  le nombre de micro-états du thermostat dont l'énergie vaut  $E$  à  $\delta E$  près, alors il y a  $\Omega_T(E_{tot} - E_I)$  micro-états  $L$  de  $T$  compatibles avec la condition précédente.

Finalement,  $P_I^c = \frac{\Omega_T(E_{tot} - E_I)}{\Omega_{tot}} \propto \Omega_T(E_{tot} - E_I) = e^{\frac{1}{k_B} S_T^*(E_{tot} - E_I)}$ , avec  $S_T^*$  l'entropie micro-canonique du thermostat vérifiant  $S_T^*(E_T) = k_B \ln(\Omega_T(E_T))$ .

Or,  $E_I \ll E_{tot}$ , car l'énergie du système est très inférieure à celle du thermostat, donc on peut développer l'entropie :

$$S_T^*(E_{tot} - E_I) \approx S_T^*(E_{tot}) - E_I \frac{\partial S_T^*}{\partial E_T}(E_{tot}) = S_T^*(E_{tot}) - \frac{E_I}{T}$$

car  $\frac{\partial S_T^*}{\partial E_T} = \frac{1}{T}$  d'après les propriétés de l'ensemble micro-canonique.

Finalement, on arrive à  $P_l^c \propto e^{-\frac{E_l}{k_B T}}$ .

La probabilité d'occupation d'un micro-état  $l$  d'énergie  $E_l$  du système  $S$  vaut donc :

$$P_l^c = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_l}{k_B T}}$$

où  $Z$  est appelée *fonction de partition* du système, et puisque  $\sum_l P_l^c = 1$ , on a :

$$Z = \sum_l e^{-\frac{E_l}{k_B T}}$$

La somme porte sur tous les micro-états du système. La probabilité d'occupation de  $l$  est ainsi liée à  $E_l$  par le biais du facteur de Boltzmann, ce qui généralise l'exemple de la première partie.

En conséquence, si on note  $l$  et  $l'$  deux micro-états de  $S$  tels que  $E_l < E_{l'}$ , alors  $l$  est un micro-état plus probable pour le système que  $l'$ . Cependant, cela ne signifie pas que le niveau d'énergie  $E_l$  est plus probable que le niveau  $E_{l'}$  : cela dépend du degré de dégénérescence de chaque niveau d'énergie.

## 2) Énergie moyenne, capacité thermique

On sait que l'énergie de  $S$  va fluctuer, car il échange de l'énergie avec le thermostat. Exprimons alors l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  du système. Par définition :

$$\langle E \rangle = \sum_l E_l P_l^c$$

De plus, en remplaçant  $P_l^c$  par son expression et en posant  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , on obtient :

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

d'où :

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

On peut donc calculer  $\langle E \rangle$  soit à partir des énergies  $E_l$  des micro-états, ou directement à partir de la fonction de partition  $Z$ .

On peut ensuite remonter à la capacité calorifique du système avec :

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$$

Nous allons maintenant traiter deux exemples.

### III Applications

#### 1) Cristal paramagnétique

On va s'intéresser à un cristal paramagnétique de volume  $V$ . On note  $N$  le nombre d'atomes du cristal qui sont fixés aux noeuds d'un réseau, ce qui les rends discernables.

On va supposer que ces atomes sont identiques et indépendants : cela va nous permettre de considérer uniquement un seul atome, et grâce à ces hypothèses, on pourra déduire le comportement des  $N$  atomes ensemble.

On note  $\vec{\mu}$  le moment magnétique d'un atome, et  $\vec{B} = B\vec{u}_z$  le champ magnétique auquel on va soumettre le cristal paramagnétique. On note également  $T$  la température du système qui sera fixée.

On considère donc un seul atome. En supposant, pour simplifier, que son moment magnétique est proportionnel à un spin 1/2, l'atome peut être dans deux états différents :

- Soit dans un état (+), pour lequel son moment magnétique vaut  $\vec{\mu}_+ = \mu\vec{u}_z$ . L'énergie associée à cet état est donc  $\epsilon_+ = -\vec{\mu}_+ \cdot \vec{B} = -\mu B$
- Soit dans un état (-), pour lequel son moment magnétique vaut  $\vec{\mu}_- = -\mu\vec{u}_z$ . L'énergie associée à cet état est  $\epsilon_- = \mu B$

Le moment magnétique de l'atome est soit dans le même sens que le champ magnétique  $\vec{B}$ , soit dans le sens opposé.

Si on note  $p_+$  la probabilité qu'a l'atome d'être dans l'état (+), et  $p_-$  celle qu'il a d'être dans l'état (-), alors en utilisant la distribution canonique, on obtient :

$$p_+ = \frac{1}{z} e^{-\frac{\epsilon_+}{k_B T}} = \frac{1}{z} e^{\frac{\mu B}{k_B T}}$$
$$\text{et } p_- = \frac{1}{z} e^{-\frac{\epsilon_-}{k_B T}} = \frac{1}{z} e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}$$

avec  $z = e^{\frac{\mu B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu B}{k_B T}} = 2 \cosh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)$ , la fonction de partition d'un atome.

La grandeur macroscopique que l'on va chercher à exprimer est l'aimantation du cristal. Il faut d'abord déterminer l'expression du moment magnétique moyen d'un atome, On peut le calculer simplement, car l'atome n'a que deux états possibles :

$$\langle \vec{\mu} \rangle = p_+ \vec{\mu}_+ + p_- \vec{\mu}_- = \mu(p_+ - p_-) \vec{u}_z$$

On obtient alors :

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \mu \operatorname{th}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \vec{u}_z$$

On en déduit l'aimantation moyenne  $\vec{M}$  du cristal :

$$\boxed{\vec{M} = \frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle = \frac{N\mu}{V} \operatorname{th}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \vec{u}_z}$$

En supposant  $B > 0$  et  $\mu > 0$ , on remarque que  $\vec{M} \cdot \vec{u}_z > 0$ , ce qui est cohérent avec le fait que l'on s'intéresse à un cristal paramagnétique : l'aimantation qu'il acquiert lorsqu'on le soumet à un champ magnétique est dans le même sens que ce dernier.

De plus, la valeur de cette aimantation va dépendre du rapport  $\frac{\mu B}{k_B T}$  :

- Si  $\mu B \gg k_B T$ ,  $M \approx \frac{N\mu}{V}$  : tous les moments magnétiques sont dans le sens du champ magnétique, ce dernier étant suffisamment élevé. L'aimantation est alors maximale.

On a alors  $p_+ \sim 1$  et  $p_- \sim 0$  : presque tous les atomes sont dans l'état +.

- Si  $\mu B \ll k_B T$ ,  $M$  est alors proportionnelle à  $B$  :  $M \approx \frac{N\mu^2}{V k_B T} B = \frac{\chi_m}{\mu_0} B$ , avec  $\chi_m$  la susceptibilité magnétique du cristal.

On retrouve alors la loi de Curie pour les paramagnétiques, à savoir que  $\chi_m = \frac{N\mu^2\mu_0}{V k_B T} = \frac{C}{T}$ .

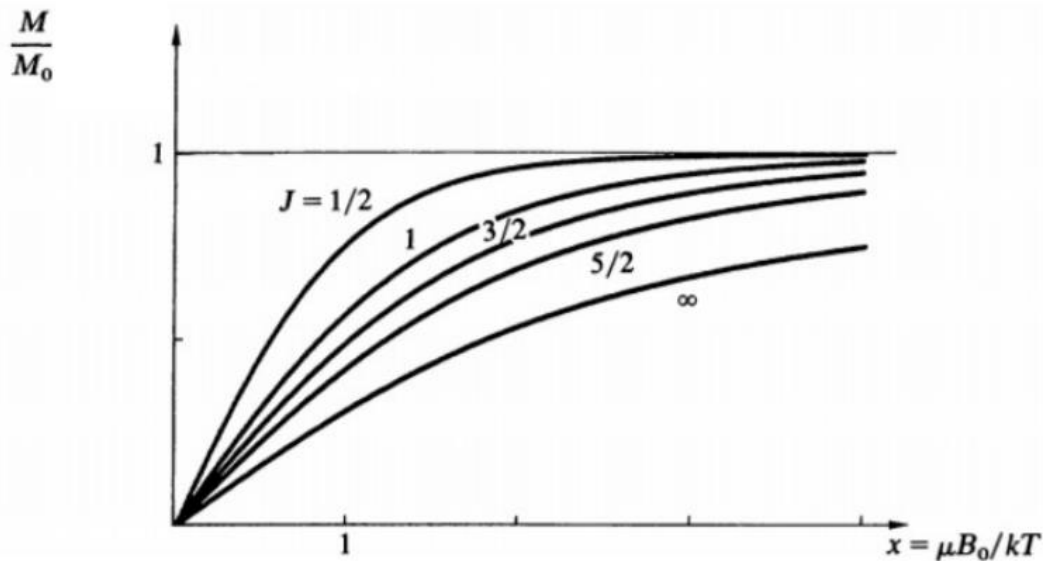
On a  $p_+ \sim p_- \sim \frac{1}{2}$  : il y a autant d'atomes dans l'état + que dans l'état -, et l'aimantation résultante est alors très faible.

On peut calculer un ordre de grandeur de  $\frac{\mu B}{k_B T}$  :

On prend  $B = 1 \text{ T}$ ,  $\mu = \mu_B = 9,2 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$  (magnéton de Bohr),  $T = 300 \text{ K}$ . On trouve un rapport d'environ 100,  $\mu B \ll k_B T$ , donc l'aimantation du paramagnétique est très faible et la loi de Curie est valable, ce qui est conforme avec la réalité physique.



# Paramagnétisme



Valeur maximale :  $M = M_0 = \frac{N\mu}{V}$ . En prenant  $\frac{N}{V} \sim 10^{29} \text{ m}^{-3}$ , on obtient  $\chi_m \sim 10^{-3}$ , ce qui est un bon ordre de grandeur pour la susceptibilité magnétique d'un paramagnétique.

## 2) Capacité thermique des solides

Nous allons chercher à établir la dépendance en température de la capacité thermique des solides. On va utiliser pour cela le modèle d'Einstein. On considère un solide ayant  $N$  atomes, et qui est isolant et non magnétique, ceci afin de considérer uniquement la contribution à la capacité thermique venant des atomes du réseau (et non celle des électrons de conduction pour un conducteur par exemple). Sa température  $T$  est fixée.

L'hypothèse d'Einstein est alors de considérer chaque atome comme un oscillateur harmonique quantique à trois dimensions, puisque les atomes ne sont pas parfaitement immobiles dans le solide et oscillent autour de leur position d'équilibre. Einstein suppose également que chaque atome vibre à la même fréquence  $\nu$  dans les trois directions de l'espace, et ceci indépendamment des autres atomes.

Ainsi, on décrit le solide cristallin comme un ensemble de  $3N$  oscillateurs harmoniques quantiques à une dimension, identiques et indépendants. Comme précédemment pour le paramagnétisme, on va donc s'intéresser à un seul oscillateur unidimensionnel, avant de déduire les propriétés des  $3N$  oscillateurs ensemble.

Un oscillateur quantique unidimensionnel possède un ensemble discret de micro-états notés  $n$ , d'énergie  $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ , avec  $n$  un entier naturel.

La probabilité d'occupation de l'état  $n$  est donc :  $P_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$ ,

$$\text{avec } Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n = \frac{1}{2sh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}$$



On peut alors déduire l'énergie moyenne  $\langle \epsilon \rangle$  d'un oscillateur à partir de la fonction de partition :

$$\langle \epsilon \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\hbar \omega}{2} \frac{1}{\text{th}(\frac{\beta \hbar \omega}{2})}$$

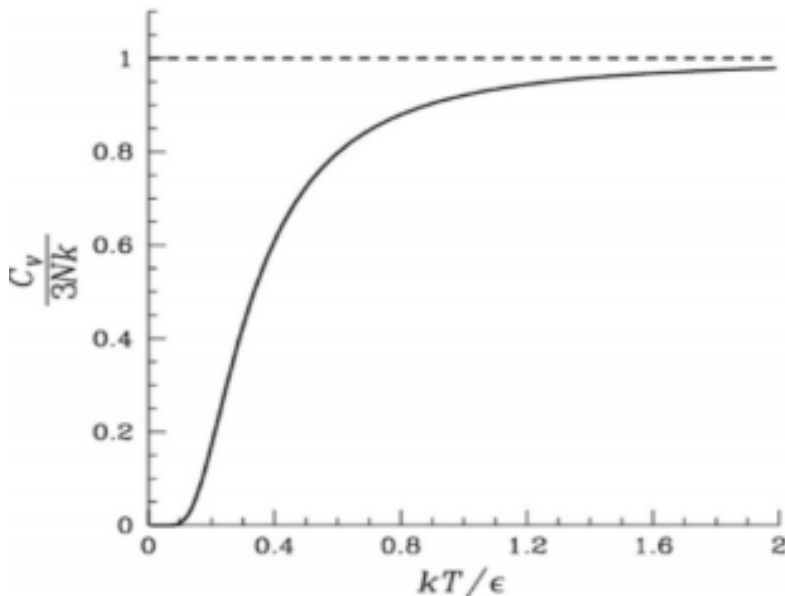
Étant donné que le solide cristallin correspond à  $3N$  oscillateurs indépendants et identiques à celui que l'on vient de traiter, on peut calculer l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  du solide comme suit :

$$\langle E \rangle = 3N \langle \epsilon \rangle = \frac{3N\hbar\omega}{2} \frac{1}{\text{th}(\frac{\beta\hbar\omega}{2})} = \frac{3N\hbar\omega}{2} \frac{1}{\text{th}(\frac{T_E}{2T})}, \text{ avec } T_E = \frac{\hbar\omega}{k_B} \text{ la température d'Einstein,}$$

qui dépend de la fréquence d'oscillation des atomes.

On peut alors en déduire la capacité thermique :

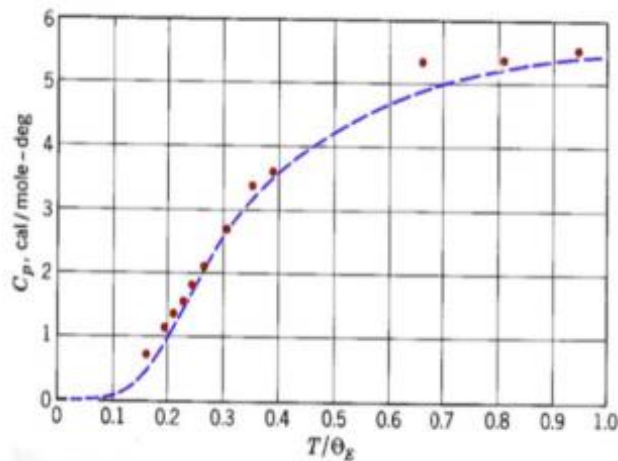
$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{2T}\right)^2 \frac{1}{\text{sh}^2(\frac{T_E}{2T})}$$



Le modèle d'Einstein permet donc de comprendre le fait que la capacité thermique d'un solide tend vers 0 lorsque la température tend vers 0. Il permet aussi de retrouver la loi empirique de Dulong-Petit aux hautes températures, à savoir  $C_V \sim 3Nk_B$ .

De plus, le modèle est qualitativement en accord avec les valeurs expérimentales. Cependant, il s'agit d'un modèle très simplifié : le modèle posé ensuite par Debye est plus complexe, et permet de décrire plus quantitativement la variation de la capacité calorifique d'un solide en fonction de la température.

La courbe suivante montre la comparaison entre la courbe prédite par le modèle d'Einstein avec  $T_E = 1320$  K (en bleu) et les valeurs expérimentales de la capacité thermique du diamant (en rouge) pour différentes températures :



## Conclusion

Dans cette leçon, nous avons pu décrire, grâce à l'ensemble canonique, des systèmes échangeant de l'énergie avec leur milieu extérieur, et dont la température était fixée. Cependant, ces systèmes étaient fermés : pour traiter des systèmes échangeant des particules avec l'extérieur, il faudrait introduire un nouvel ensemble de la physique statistique, l'ensemble grand-canonique.

## Bibliographie

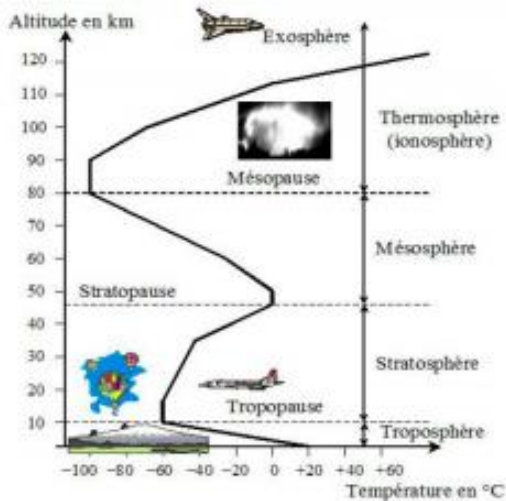
-Physique MP-MP\*, Dunod,

-Physique statistique, Diu

-Physique statistique : des processus élémentaires aux phénomènes collectifs, Texier

## Questions

- Dans le modèle de l'atmosphère isotherme, le champ de pesanteur est supposé uniforme. Jusqu'à quelle altitude est-ce vérifié ?  
➔ Tant que l'altitude est faible devant le rayon de la Terre
- Dans quelles autres couches de l'atmosphère le modèle isotherme est-il adapté ?



- Comment corriger le modèle isotherme pour rendre compte de l'existence d'un gradient de température proche du sol ?
  - ➔ Avec un modèle isentropique, à l'aide des lois de Laplace.
- Comment l'équilibre local s'interprète-t-il en termes de processus de transport ?
  - ➔ Il n'y a aucun phénomène de transport.
- Quelle est la différence entre le facteur de Boltzmann et la loi d'Arrhenius ?
  - ➔ C'est la différence entre une probabilité d'occupation et une probabilité de transition : la loi d'Arrhenius intervient dans des processus hors d'équilibre. Le facteur de Boltzmann, lui, est une quantité d'équilibre.
- Quelle est l'hypothèse principale d'application des principes de la thermodynamique ?
  - ➔ Les systèmes doivent être fermés.
- Comment interpréter la capacité thermique ?
  - ➔ Elle est reliée aux fluctuations de l'énergie :  $(\Delta E)^2 = k_B T^2 C_V$
- Dans le cadre du modèle d'Einstein, comment calculer l'entropie ?
  - ➔  $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$  avec  $F = -k_B T \ln(Z)$ ,  $Z = z^{3N}$ , ou alors  $S = \frac{\langle E \rangle - F}{T}$
- Comment le moment magnétique se comporte-t-il dans le modèle de Brillouin dans la limite  $J$  tend vers l'infini ?
  - ➔ C'est la limite classique, qui correspond au paramagnétisme de Langevin.
- Comment est défini un thermostat en thermodynamique ?
  - ➔ C'est un système fermé de température constante, de taille très grande devant celle du système avec lequel il est mis en contact, et réalise des transferts thermiques.
- Qu'est-ce que l'hypothèse ergodique ?
  - ➔ Pour un système à l'équilibre composé d'un très grand nombre de particules, la valeur moyenne d'une grandeur calculée de manière statistique est égale à la moyenne d'un très grand nombre de mesures de la grandeur prises dans le temps.
- Comment se comportent les fluctuations des grandeurs thermodynamiques avec le nombre de particules  $N$  ?
  - ➔ Elles varient en  $\frac{1}{\sqrt{N}}$