

Lesson 16 Facteur de Boltzmann

Prérequis:

- Ensemble micro-canonical
- Thermodynamique (ce cours fait suite au cours de therm)

Intro: En thermodynamique, nous avons vu que la prise en compte de tous les degrés de libertés était impossible car beaucoup trop nombreux. (ex: gaz $N \sim 10^{23}$)

L'interprétation des ^{phénomènes} macroscopiques peut néanmoins être faite de manière statistique.

Dans cette leçon, nous allons voir apparaître le facteur de Boltzmann $\exp(-\frac{E_J}{k_B T})$ lié à la probabilité qu'un système physique thermatte d'être dans le micro-état J d'énergie E_J .

- Un exemple introduit simple nous permettra d'expliquer la décroissance de la pression atmosphérique avec l'altitude.
- Après avoir présenté la cadre théorique nous explorerons les applications (paramagnétisme à 2 niveaux, Modèle d'Einstein des solides cristallisés)

Références: → Notes de Naimo

- Cours de Berkeley Phys Stat chapitre 3 et 4
- Leçons de thermodynamique de Bruno Latour
- Diu Chapitre 3 et complément III A et III E
- Molecular Driving Forces: Chapitre 11 et 10

→ Très bien pour comprendre la base du cours avant 1 d'aller dans le Diu!

I- Exemple introductif : Atmosphère isotherme

• Objectif de cette partie: Introduire le facteur de Boltzmann sur un exemple simple.

• Hypothèses: (i) Atmosphère = gaz parfait $\Rightarrow P = \frac{PRT}{Mg}$ (1)

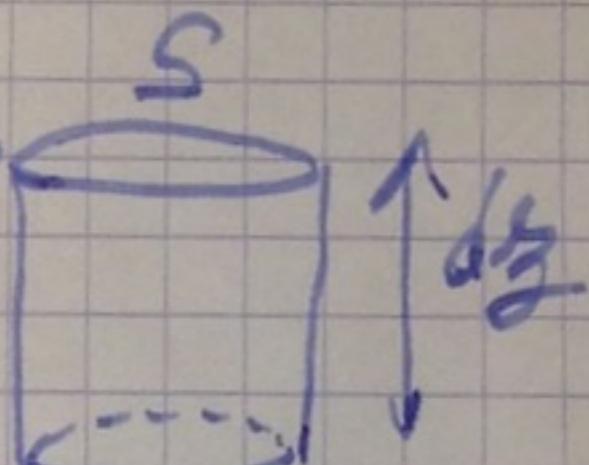
(ii) Atmosphère isotherme : $T(g) = T_0$ \hookrightarrow Pas d'interaction: molécules indépendantes (2)

(iii) Statique des fluides: $\frac{dP}{dz} = -\frac{P}{Mg} g$ (3) \hookrightarrow supposé cst!

• Donc $\frac{dP}{dz} + \frac{Mg}{RT_0} P(g) = 0$

$$P(g) = P_0 \exp\left(-\frac{Mgz}{RT_0}\right)$$

• Nombre de moles de gaz dans cylindre: $S \times dz$



$$dn = \frac{P}{RT_0} S dz = \frac{S P_0}{RT_0} \exp\left(-\frac{Mgz}{RT_0}\right) dz$$

$$dN = \frac{S P_0 N_A}{RT_0} \exp\left(-\frac{Mgz}{RT_0}\right) dz \quad \text{avec } R_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$
$$\hookrightarrow Z_c = \frac{RT_0}{Mg} = \frac{8.31 \times 273}{[28.8 \times 9.81 \times 10^{-3}]} \approx 8 \text{ km}$$

• Interprétation statistique:

* molécules de gaz \rightarrow agitation permanente = agitation thermique

* équilibre de l'atmosphère: compétition entre \rightarrow Poids $\rightarrow E_{pp} = mgz$

\hookrightarrow Léon p 61

\rightarrow agitation thermique

$\hookrightarrow E_C \sim k_B T$

* La répartition des molécules a un caractère statistique:

* Le facteur $\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ est appelé facteur de Boltzmann

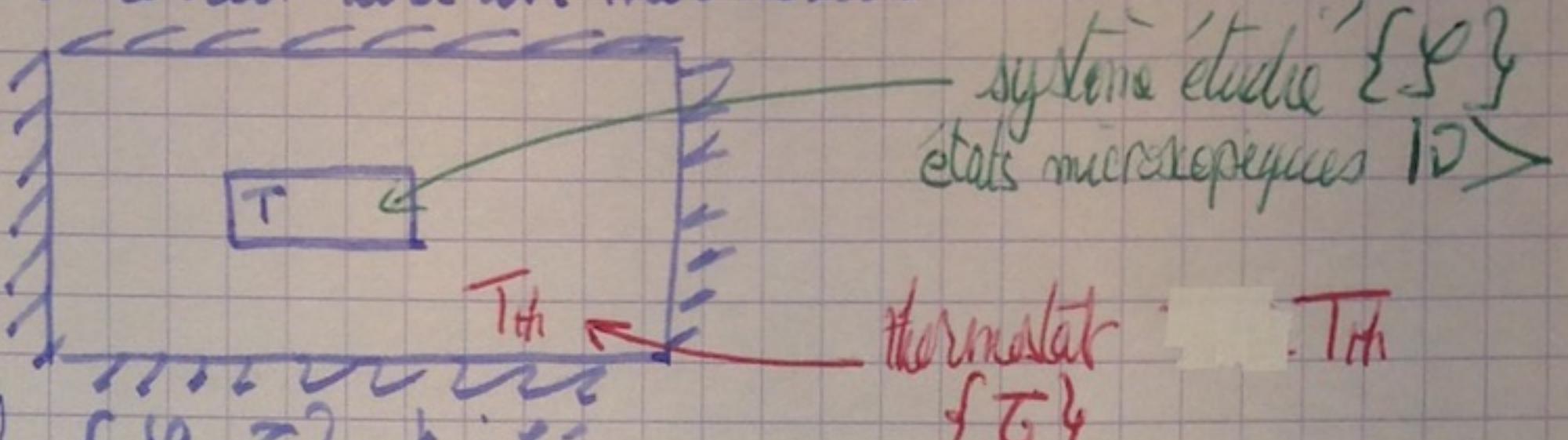
Résultat général développé dans la partie II:

La probabilité d'occupation d'un état d'énergie E_j pour un système en équilibre à la température T est $\propto \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)$:

$$P(E_j) \propto \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)$$

II - Formalisme théorique : ensemble canonique

a) Distribution canonique [Cours Menghi] Appris avec Yolès (?)
Soit un système en contact avec un thermostat



- Le système global $\{S+G\}$ est isolé
- Donc on peut appliquer le principe fondamental de la stat : équivalence. Calculons la probabilité que S soit dans l'état microscopique $|D\rangle$ des mini-états.

$$P_D = \frac{\text{Nb d'états microscopiques du système } S+G \text{ avec } S \text{ dans l'état } |D\rangle}{\text{Nb total d'état microscopiques pour le système } S+G}$$

$$E = E_H + E_D \quad \begin{matrix} \rightarrow \text{énergie du mini-état } |D\rangle \\ \hookrightarrow \text{énergie thermo} \end{matrix}$$

$$\Omega_{S+G} = \Omega_S \quad \Omega_G (E_H = E - E_D)$$

$$= 1 \times \Omega_G (E - E_D)$$

$$P_D = \frac{\Omega_G (E - E_D)}{\sum \Omega_G (E - E_D)}$$

$$\text{De plus } \ln \Omega_G (E - E_D) = \ln \Omega_G (E) - E_D \frac{\partial \ln \Omega_G (E)}{\partial E} + \text{négligeable}$$

car thermostat grand ($E \gg E_D$) (cf Diu p 256
chap III I-A-1)

$$\text{Or } \frac{\partial \ln \Omega_G}{\partial E} = \frac{1}{k_B T_H} = \frac{1}{k_B T} \leftarrow \text{température canonique du système } S$$

Donc $P_D \propto \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \rightarrow \text{on retrouve le résultat du I !}$

$$\text{après normalisation } P_D = \frac{e^{-\frac{E_D}{k_B T}}}{\left(\sum_D \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \right)}$$

$\hookrightarrow Z$: z^e de partition.

• interprétation physique de la loi de proba $P_D \propto \exp(-\frac{E_D}{k_B T})$

p 159 Bertrand nous Ystat: ($\S 4.5 \ll$ Examinons le contenu physique... >>)

Soit E_{D_1} et E_{D_2} tq $E_{D_1} < E_{D_2}$

Donc $E_{G_1} > E_{G_2}$ car $E = E_D + E_G$

De plus, $\Omega_G(E_G)$ est une fonction rapidement croissante de E_G (*)

$$P_D = \frac{\Omega_G(E - E_D)}{\sum \Omega_G(E - E_D)} \Rightarrow P_{D_1} > P_{D_2} \text{ avec décroissance exponentielle}$$

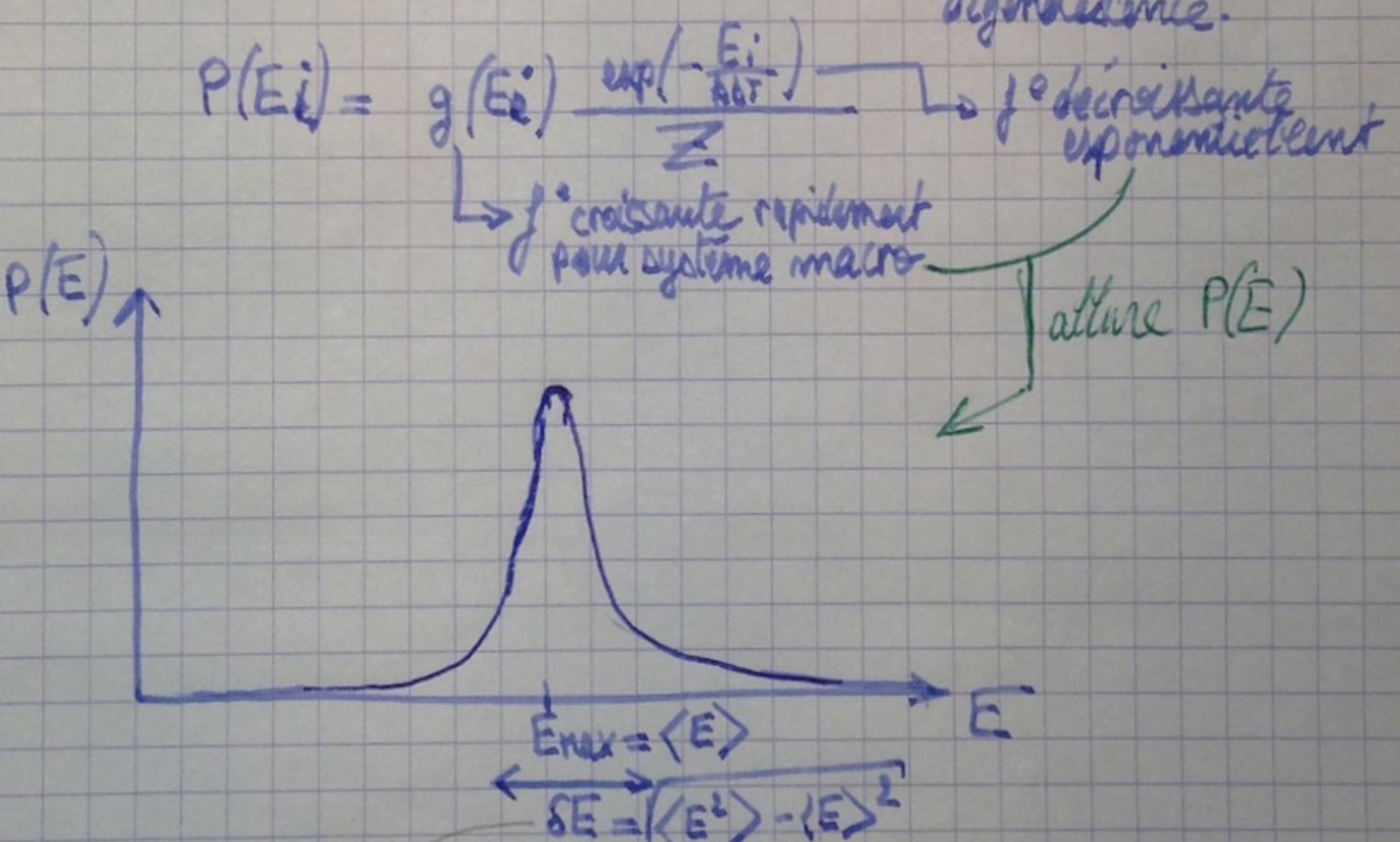
(*) "Démo 1": $\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} > 0$

"Démo 2": Exemple de N particule dans une boîte: $P(E, V, N) \propto V^N E^{N-1}$

"Démo 3": p 122 (Bertrand) avec les mains

(§ 3.5 \ll essayons maintenant d'estimer grossièrement... >>)

Rémark: ne pas confondre probabilité d'un microétat 1D: $P_D = \exp(-\frac{E_D}{k_B T})$ et probabilité d'avoir une énergie E_i : $P(E_i) = g(E_i) \frac{\exp(-\frac{E_i}{k_B T})}{Z}$ dégénérescence.



b) Fluctuation d'énergie

$$\langle \delta E^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

$$= \sum_D P_D E_D^2 - (\sum D P_D E_D)^2$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} / N, V$$

$$\hookrightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\text{De plus } \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \Rightarrow \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial T}{\partial \beta} \times \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} / N = +k_B T \times C_V$$

Donc $\langle \delta E^2 \rangle = k_B T^2 C_V$

Exemple : (P 57-68 Lec 7 : leçon Thermo)

(i) Système : {atome} : $\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ (cf équidistribution de l'énergie)

$$\frac{\sqrt{\langle \delta E^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 \times \frac{3}{2} k_B}}{\frac{3}{2} k_B T} = \sqrt{\frac{2}{3}} = 0,8 \text{ (énorme)}$$

(ii) Système : {gas parfait monoatomique N atomes}

$$\frac{\sqrt{\langle \delta E^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3}} \times \frac{1}{\sqrt{N}} \quad \text{si } N \sim 10^{23} \text{ fluctuations très faible}$$

Finalement : [p161 Berkely §4.5] Equivalence microcanonique - canonique

« Quand un système en contact avec source de chaleur ... »

Système thermodynamique en contact avec source de chaleur

TR

$$\frac{\langle E \rangle}{\langle \delta E^2 \rangle} \sim 10^{-12}$$

Système isolé N, V, E

III

Avantage du canonique pas besoin de compter le nombre N d'états car les calculs se font à partir de Z qui est une somme sur l'ensemble des micro-états.

c) Théorème d'équidistribution (ne pas présenter mais avoir entendu)

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{\text{micro}} E(n) \exp(-\frac{E(n)}{kT})}{\sum_{\text{micro}} \exp(-\frac{E(n)}{kT})}$$

Ref: [Molecular Driving Forces p212]

« The equipartition theorem says ... »

Quand effet quantique peu important (ie $E_{n+1} - E_n \ll k_B T$) on passe à l'intégrale.

$$\langle E \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} E(x) \exp(-\frac{E(x)}{kT}) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\frac{E(x)}{kT}) dx}$$

$$\text{si } E(x) = cx^2 \text{ alors } \langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

III- Applications

1) Modèle simple d'un cristal paramagnétique à 2 niveaux

[Berkeley § 4.6 p 163]

Dès p 309 complément III-A.ii]

- Système: cristal composé de N atomes de spin $\frac{1}{2}$ en équilibre avec un thermostat T.

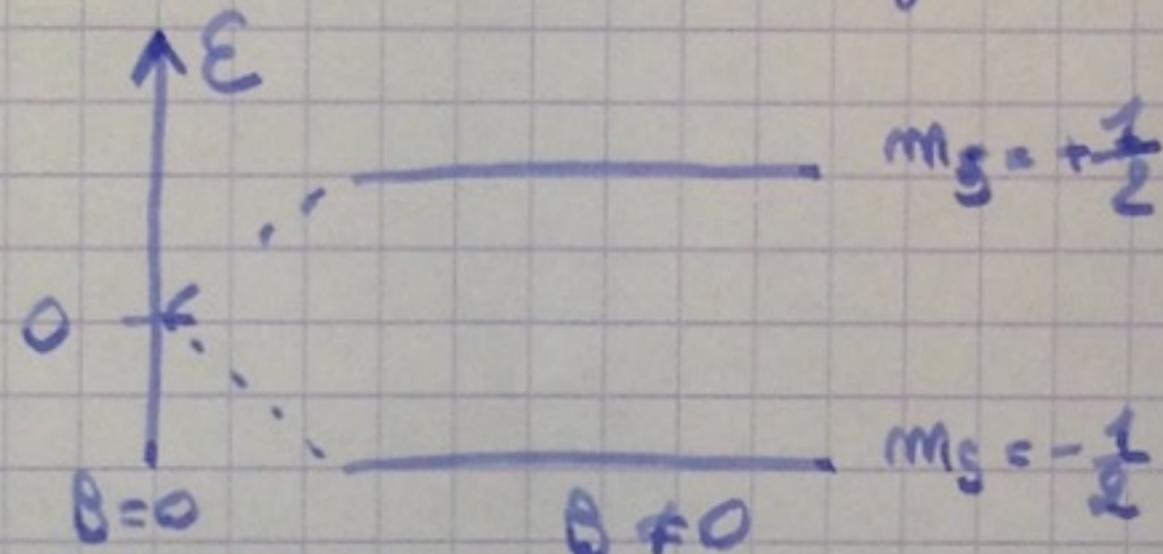
en présence d'un champ magnétique $B \xrightarrow{\text{fig}}$

- Les atomes sont discouplés et indépendants
car localisés ↗

→ distance entre les atomes suffisante pour négliger l'interaction.

- Avant d'étudier le système macroscopique, limitons-nous à 1 atome.

En présence du champ B, on entière la dégénérescence du niveau d'énergie fondamental : $\uparrow E$



$$E_{\pm} = \underbrace{\pm \frac{1}{2}}_{\mu} g_L \mu_B B$$

$$\text{magnétisme de Bohr} = \frac{e \hbar}{2m}$$

Facteur de Landé.

Comme se sont les écarts entre niveaux d'énergie qui sont importants on peut considérer que $E_- = 0$ et $E_+ = E_0 = g_L \mu_B B$

$$\xi = \exp\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\mu B}{k_B T}\right) : f^{\circ} \text{ de partition d'un atome.}$$

- A présent considérons le système de N atomes.

L'énergie d'un micro-état $|D\rangle$ est $E_D = E_{D_1} + E_{D_2} + \dots + E_{D_N}$

au ^{les} particules indépendantes.

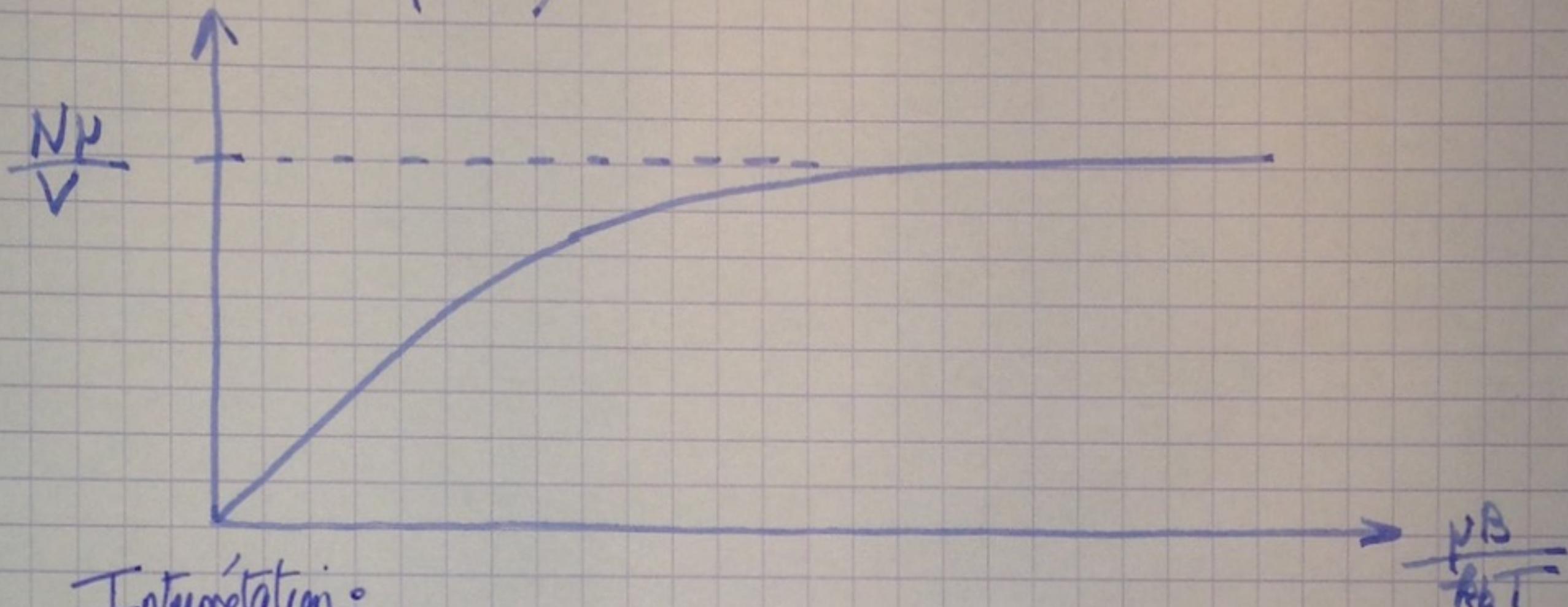
$$Z = \sum_D \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) = \xi^N$$

Calcul de l'aimantation M (densité volumique de moment magnétique) :

$$M = \frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial B} / k_B T, V, N$$

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \left(\exp \left(\frac{\mu_B}{k_B T} \right) + \exp \left(-\frac{\mu_B}{k_B T} \right) \right)$$

$$M = \frac{N \mu}{V} \text{ th} \left(\frac{\mu_B}{k_B T} \right)$$



Interprétation :

- A nouveau, il y a compétition entre l'énergie potentielle et agitation thermique.
- Si l'énergie caractéristique cinétique d'agitation microscopique est grande devant l'écart énergétique entre les niveaux, les probas des 2 niveaux sont égaux et les atomes sont dans les états + et - de manière équiprobable
- Au contraire, si $k_B T \ll \mu_B$, la proba de l'état "excité" est négligeable et tous les moments magnétiques sont orientés dans le sens du champ B ce qui explique que $M = \frac{N\mu}{V}$

Pour $\frac{\mu_B}{k_B T} \ll 1 \quad M = \frac{N\mu^2}{V k_B T} B$

$\chi \propto \frac{1}{T}$: susceptibilité magnétique

On retrouve la loi de Curie

7-

Calcul de l'entropie et désauration adiabatique

$$S(T, V, B) = \frac{\langle E \rangle - F}{T}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \mu B \ln\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

$$F = -Nk_B T \ln\left(2\cosh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)\right)$$

$$S(T, V, B) = -N \mu \ln\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \times \frac{1}{T} + Nk_B \ln\left(2\cosh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)\right)$$

$$S(T, V, B) = S\left(\frac{B}{T}\right)$$

Ref Diu Complément III-A-II-3-C
 Cette forme de l'entropie est à la base d'une méthode d'obtention de très basse température par le procédé de désauration adiabatique. → Nous terminons ce paragraphe...

Considérons un système paramagnétique en équilibre à la température T_i et dans le champ B_i .

On isole le système thermiquement et on diminue lentement B de manière à ce que la transformation soit réversible.

Transformation adiabatique reversible $\Rightarrow S = cst$

$$S\left(\frac{B_i}{T_i}\right) = S\left(\frac{B_f}{T_f}\right)$$

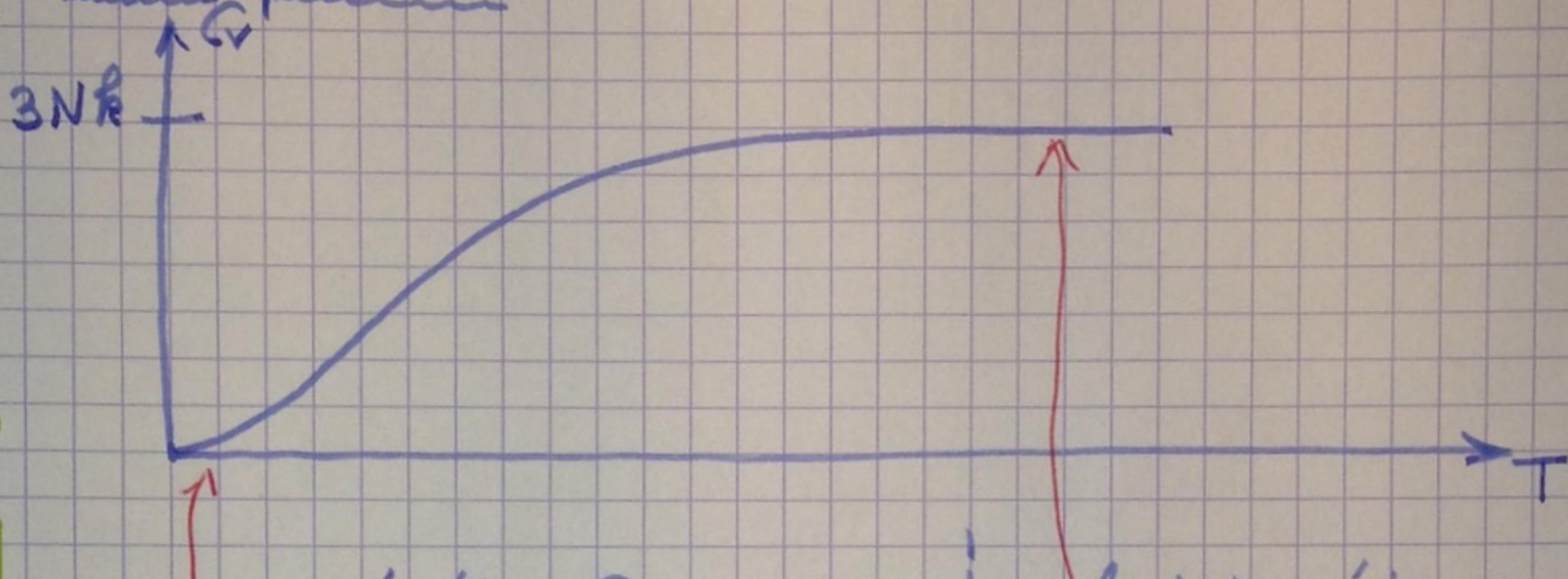
$$\text{Diminuer } B \rightarrow T_f < T_i \quad T_f = T_i \frac{B_f}{B_i}$$

Aujourd'hui cette technique permet de passer de $1K$ à $10^{-6}K$.

2-) Capacité calorifique des solides : modèle d'Einstein. (1907) Ref [Nairns + Dix complément III.E]

- Objectif : analyser les vibrations du réseau cristallin pour expliquer l'allure expérimentale de la capacité calorifique des solides.

- Allure expérimentale:



base température : $C_V \approx \frac{3}{T}$

→ Phénomène quantique qu'Einstein va tenter de modéliser en 1907 et que nous allons présenter maintenant.

• Haute température : $C_V \approx 3NR$

→ comportement expliqué avant Einstein :
→ Haute température → modèle classique

Loi de Dulong et Petit $C_V = \frac{3NR}{2} k_B T$

équirépartition
de l'énergie
6 N degrés de liberté

3 degrés de translation
3 degrés de vibrations

- Modèle d'Einstein : [Nairns] + Dix Spr III.E

→ Chaque atome du cristal interagit avec les $N-1$ autres atomes.

→ Approximation des champs moyens : Chaque atome reçoit l'influence des $N-1$ autres particules de façon globale à travers une énergie potentielle moyenne $U_{mm}(r)$, dépendant de la position de l'atome considéré mais pas de celle des autres atomes du cristal.

→ En supposant le milieu isotrope, on développe le potentiel $U_{mm}(r)$ autour de sa position d'équilibre :

$$U_{mm}(r) = -U_0 + \frac{K}{2} r^2$$

\hookrightarrow énergie de liaison

$$K = \frac{\partial U}{\partial r}(0)$$

- Chaque atome se comporte donc comme un oscillateur harmonique tridimensionnel : $E = \frac{P^2}{2m} - \mu_0 + \frac{K}{2} \cdot \vec{u}^2 = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m} - \mu_0 + \frac{K}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$
de pulsation $\omega = \sqrt{\frac{K}{m}}$.

- Chaque atome est discensable et indépendant (sq de l'approx des champs moyens)
La fonction de partition Z s'exprime en fonction de Ξ

$$Z = \Xi^N \quad \hookrightarrow \text{fonction de partition d'un atome.}$$

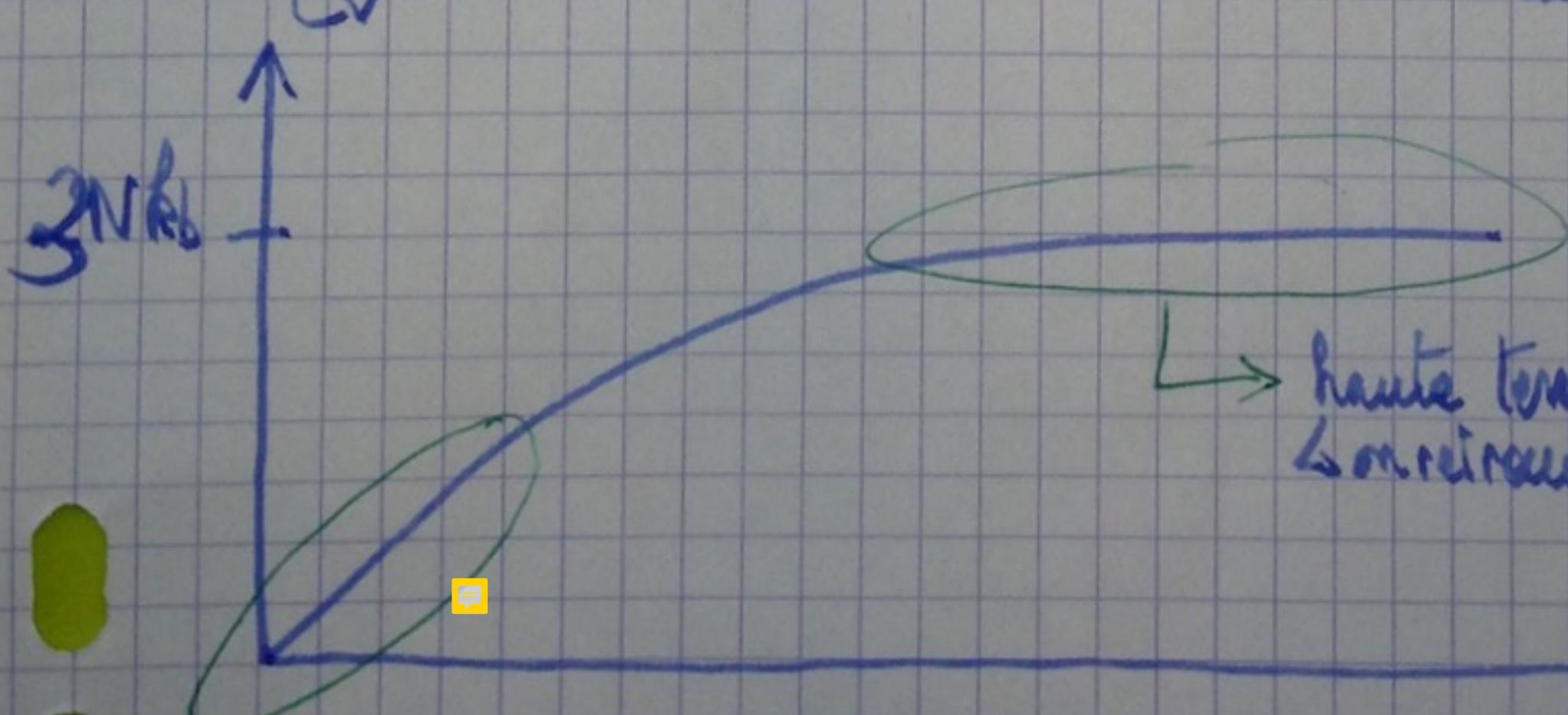
Les niveaux d'énergie sont pour chaque atome sont

$$\begin{aligned} E_{n_x, n_y, n_z} &= -\mu_0 + [m_x + m_y + m_z + \frac{3}{2}] \hbar \omega \\ \Xi &= e^{\beta \mu_0} \left(\sum_{n=0}^{+\infty} \exp(-\beta(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega) \right)^3 \quad \text{somme des termes d'une suite géométrique.} \\ \Xi &= \frac{e^{\beta \mu_0}}{8} \times \frac{1}{\sinh(\beta \hbar \omega / 2)^3} \end{aligned}$$

Désormais on connaît la fonction de partition $Z = \Xi^N$, on peut donc calculer l'énergie interne $\langle E \rangle$ puis C_V . $\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$; $C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$

$$\text{On trouve } C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)} = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{2T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \frac{T_E}{2T}}$$

avec $T_E = \frac{\hbar \omega}{k_B}$



→ haute température $C_V = 3Nk_B$.
On retrouve la loi de Dulong et Petit *

→ Basse température : $C_V \sim 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \exp \left(- \frac{T_E}{T} \right)$

Interprétation de l'attire de Cv.

- Modèle d'Einstein : importance historique. C'est l'un des premiers succès de la théorie quantique de la matière.
À basse température, les effets quantiques se manifestent et l'on observe une décroissance de Cv.
- Cependant, l'attire à basse température n'est pas en $\frac{1}{T^3}$ conformément aux valeurs expérimentales.
Si l'on veut obtenir la bonne allure, il faut compléter le modèle en prenant en compte les couplages entre atomes voisins. \rightarrow modèle de Debye (1912)

(*) Chaque degré de liberté de vibration n'est pas quadratique !

$$C_V = \frac{3Nk_B T}{\text{3 degrés de liberté.}} \quad \text{et pas } C_V = \frac{8Nk_B T}{E = \hbar\omega(n+1)}$$

Conclusion :

- Pour des systèmes en équilibre avec un thermostat,
 $P(E_D) \propto \exp(-\frac{E_D}{k_B T})$
 \hookrightarrow facteur de Boltzmann.
- Permet d'expliquer certains phénomènes physiques lorsque les particules sont indépendantes et discrètes
- Si les particules sont indiscernables et que le nombre d'états quantiques accessibles est très grand \rightarrow modification de la f^o de partition. $Z = \frac{g^n}{N!}$ (Approximation de Maxwell-Boltzmann)
- À basse température, il faut introduire d'autres distributions (Fermi-Dirac ; Bose-Einstein)