

LP 16 Facteur de Boltzmann Applications (1^{er} CU)

Intro: Lorsqu'on veut étudier un système macroscopique comme un gaz, il est impossible de connaître la position et la vitesse de chacune des particules à un instant donné. On recourt donc à une méthode statistique et on cherche la probabilité pour une particule dans un système à T donnée d'être dans un état l ou d'avoir une énergie E_l .

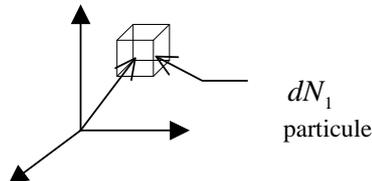
C'est ce que le facteur de Boltzmann va nous donner. Nous l'introduirons par le gaz parfait, puis nous généraliserons à tous les systèmes.

Enfin nous étudierons quelques applications de ce facteur.

A) Introduction du facteur de Boltzmann

1) Description statistique d'un système à l'équilibre.

On introduit, pour savoir quelle proportion des particules est dans une région de l'espace (ce qui revient au même que la probabilité qu'à une particule de se trouver dans la même région), une fonction de distribution telle que le nombre de particules se trouvant dans un volume élémentaire autour de \vec{r} s'écrivent:



$$dN_1 = \varphi(\vec{r})d\tau_{\vec{r}}$$

Avec évidemment $\int_{esp} dN_1 = \int_{esp} \varphi(\vec{r})d\tau_{\vec{r}} = N$

De même, pour la vitesse, on se place dans l'espace des \vec{v} et on écrit que le nombre de particules ayant la vitesse \vec{v} à $d\tau_{\vec{v}}$ près s'écrit:

$$dN_2 = f(\vec{v})d\tau_{\vec{v}}$$

avec également

Pour tout savoir sur le gaz, il faut donc connaître φ et f . On introduit par ailleurs:

$$d^2N = F(\vec{r}, \vec{v})d\tau_{\vec{r}}d\tau_{\vec{v}}, \text{ avec } \begin{cases} \varphi(\vec{r}) = \int_{\vec{v}} F(\vec{r}, \vec{v})d\tau_{\vec{v}} \\ f(\vec{v}) = \int_{\vec{r}} F(\vec{r}, \vec{v})d\tau_{\vec{r}} \end{cases}$$

A l'équilibre, il faut que les différents points du récipient soient équivalents, donc on introduit l'hypothèse d'homogénéité, ce qui implique que $\varphi = cste = \frac{N}{V}$.

On a donc directement $f(\vec{v}) = V.F(\vec{v})$. Pour connaître l'état d'un gaz à l'équilibre il faut et il suffit de connaître f .

2) Forme de la fonction de distribution:

On postule que $f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z)$ est de la forme:

$$f(\vec{v})d\tau_{\vec{v}} = \varphi_x(v_x)dv_x \cdot \varphi_y(v_y)dv_y \cdot \varphi_z(v_z)dv_z$$

ce qui, physiquement, traduit que les valeurs des trois composantes sont indépendantes des autres.

Si, de plus, on fait l'hypothèse de l'isotropie de l'espace, on a $\varphi_x = \varphi_y = \varphi_z = \varphi$, ainsi que $f(\vec{v}) = f(v)$.

On a alors: $f(v) = \varphi(v_x) \cdot \varphi(v_y) \cdot \varphi(v_z)$

Ce qui donne en différentiant par rapport aux diverses variables:

$$\begin{cases} \frac{1}{v} \frac{f'(v)}{f(v)} = \frac{1}{v_x} \frac{\varphi'(v_x)}{\varphi(v_x)} \\ \frac{1}{v} \frac{f'(v)}{f(v)} = \frac{1}{v_y} \frac{\varphi'(v_y)}{\varphi(v_y)} \end{cases}$$

L'égalité des deux membres de droite quelles que soient les valeurs des composantes de la vitesse implique alors que $\frac{1}{v} \frac{f'(v)}{f(v)} = \text{cste} = -2\gamma$, ce qui donne $f(v) = Ae^{-\gamma v^2}$

Par normalisation on tire alors:

$$f(v) = N \left(\frac{\gamma}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\gamma v^2}$$

3) Facteur de Boltzmann:

Si on calcule $\overline{v^2} = \frac{1}{N} \int_{\theta=0}^{\pi} dv_{\theta} \int_{\varphi=0}^{2\pi} dv_{\varphi} \int_{v=0}^{\infty} v^4 f(v) dv$, on trouve $\overline{v^2} = \frac{3}{2\gamma}$

Or, lors de l'étude du gaz parfait nous avons établi que $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$, d'où on tire que

$$\gamma = \frac{m}{2k_B T}$$

On a donc en définitive $f(v) = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2} \beta}$, avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$

Et donc que la probabilité qu'une particule ait l'énergie (ici totalement cinétique) $\frac{1}{2} m \overline{v^2}$ est proportionnelle à $e^{-\beta E_c}$.

On appelle ce terme le facteur de Boltzmann.

4) Généralisation:

En fait ce résultat est très général : la probabilité pour une particule d'être dans un état l d'énergie E_l est proportionnelle à $e^{-\beta \cdot E_l}$, et la probabilité pour une particule d'avoir l'énergie E_l est proportionnelle à $g(E_l)e^{-\beta \cdot E_l}$, où $g(E_l)$ est le nombre d'états ayant l'énergie E_l .

Ce résultat est valable quel que soit le formalisme employé, c'est-à-dire aussi bien dans l'approximation classique que dans le cadre d'une description quantique.

On a donc:

$$\boxed{P(E_l) = \frac{g(E_l)e^{-\beta \cdot E_l}}{Z}, \quad P_l = \frac{e^{-\beta E_l}}{Z}}, \quad \text{où } \boxed{Z = \sum_{E_l} g(E_l)e^{-\beta \cdot E_l} = \sum_l e^{-\beta \cdot E_l}}$$
 est la fonction de partition du

système.

On peut également en tirer l'énergie moyenne:

$$\boxed{\bar{E} = \sum_{E_l} \frac{E_l g(E_l) e^{-\beta E_l}}{Z} = \sum_l \frac{E_l e^{-\beta E_l}}{Z} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}}$$

B) Applications et conséquences:

1) Niveaux de peuplement des états d'énergie:

Considérons deux états d'énergie, par exemple les états excités des atomes, supposés pour simplifier de dégénérescence égale. La probabilité d'occupation de ces états est alors donnée par le facteur de Boltzmann, et leur rapport vaut:

$$\frac{p_1}{p_2} = e^{\frac{1}{kT}(E_2 - E_1)}$$

Si par exemple ces deux états sont deux états excités d'un atome, on a $E_2 - E_1 \sim 1eV$. Or à température ambiante on a $kT = \frac{1}{40}eV$, ce qui signifie que la probabilité de trouver un électron dans un état excité à température ambiante est quasi nulle si on ne tient compte que de l'énergie thermique.

Ceci est un premier pas vers l'explication qu'aucun corps n'émet de la lumière à température ambiante, étant donné que les transitions d'un état vers un autre seront extrêmement rares.

L'explication complète de ce phénomène est en fait donnée par la théorie du corps noir, qui se fonde en partie sur ce résultat.

2) Théorème de l'équipartition de l'énergie:

a) Enoncé

On se place dans l'approximation classique, c'est-à-dire que l'on considère que le système peut être décrit par des variables continues de l'énergie et donc par une fonction de distribution de l'énergie.

Supposons alors que l'énergie dépende de n paramètres (x_1, \dots, x_n) et que l'on puisse écrire

$$E(x_1, \dots, x_i, \dots, x_n) = E'(x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n) + E_i(x_i)$$

La probabilité d'occupation d'un état d'énergie E_i est de la forme $A \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$, avec $Z = \int dx_1 \dots dx_n e^{-\beta \cdot E(x_1, \dots, x_n)}$ et la valeur moyenne de l'énergie E_i vaut:

$$\begin{aligned} \overline{E_i} &= \frac{\int dx_1 \dots dx_n E_i e^{-\beta \cdot E(x_1, \dots, x_n)}}{Z} \\ &= \frac{\int dx_1 \dots dx_n e^{-\beta \cdot E(x_1, \dots, x_n)} \int dx_i E_i e^{-\beta \cdot E_i(x_i)}}{\int dx_1 \dots dx_n e^{-\beta \cdot E(x_1, \dots, x_n)}} \\ &= \frac{\int dx_i E_i e^{-\beta \cdot E_i(x_i)}}{\int dx_i e^{-\beta \cdot E_i(x_i)}} \end{aligned}$$

Si on suppose à présent que E_i est une fonction quadratique de x_i , alors:

$$\overline{E_i} = \frac{\int dx_i E_i e^{-\beta \cdot \alpha \cdot x_i^2}}{\int dx_i e^{-\beta \cdot \alpha \cdot x_i^2}} = \frac{1}{2\beta} = \frac{kT}{2}.$$

On en tire le *théorème de l'équipartition de l'énergie* :

Toute contribution à l'énergie qui est une fonction quadratique d'une variable décrivant le système a pour valeur moyenne $\frac{kT}{2}$.

b) Conséquences

→ On retrouve tout d'abord le résultat déjà obtenu pour le gaz parfait classique, à savoir que

$$\overline{E_c} = \frac{1}{2} m (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = 3 \cdot \frac{1}{2} kT$$

Pour un gaz parfait monoatomique, on a $U = \overline{E_c} = \frac{3}{2} kT$.

Pour un gaz parfait diatomique, on a en plus les énergies cinétiques de rotation, caractérisées par deux angles donc $U = \frac{5}{2} kT$.

→ Mouvement brownien:

On considère une grosse particule dans des petites:

On a alors $\overline{E_c} = \frac{3}{2} kT$ soit $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{M}}$

→ Bruit thermique dans les appareils de mesure:

Exemple galvanomètre dans un gaz à T.

$$\left. \begin{aligned} E_p &= \frac{1}{2} C \theta^2 \\ E_c &= \frac{1}{2} I \dot{\theta}^2 \end{aligned} \right\} \overline{E} = kT$$

On ne peut donc pas mesurer des courants correspondant à des angles $\theta < \sqrt{\frac{kT}{C}}$.

2) Chaleur spécifique des solides.

On prend le modèle d'Einstein: chaque atome est dans un potentiel harmonique quantique et l'énergie des niveaux est quantifiée et vaut, pour un atome:

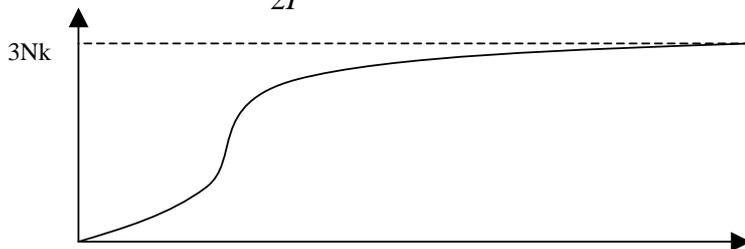
$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = -u_0 + \left[\left(n_x + \frac{1}{2} \right) + \left(n_y + \frac{1}{2} \right) + \left(n_z + \frac{1}{2} \right) \right] \hbar \omega_E$$

On a alors

$$\begin{aligned} Z &= \sum_l e^{-\beta E_l} \\ &= \sum_{(l_i)} e^{-\beta \left(\sum_i E_{l_i} \right)} \\ &= \left(\sum_l e^{-\beta E_l} \right)^n \\ &= \left(\sum_{(n_x, n_y, n_z)} e^{-\beta \left(-u_0 + \left[\left(n_x + \frac{1}{2} \right) + \left(n_y + \frac{1}{2} \right) + \left(n_z + \frac{1}{2} \right) \right] \hbar \omega_E} \right)} \right)^n \\ &= e^{n\beta u_0} \left(\sum_n e^{-\beta \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_E} \right)^{3n} \\ &= e^{n\beta u_0} \left(\frac{1}{2 \operatorname{sh} \left(\beta \hbar \omega_E / 2 \right)} \right)^{3n} \end{aligned}$$

On en déduit alors l'énergie moyenne $\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = n \left(-u_0 + \frac{3}{2} \coth \frac{\hbar \omega_E}{2kT} \right)$ et

$$\begin{aligned} C_v &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} \\ &= 3Nk \left(\frac{T_E}{2T} \right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \frac{T_E}{2T}}, \text{ avec } T_E = \frac{\hbar \omega_E}{k} \end{aligned}$$



En limite classique, on retrouve le résultat donné par:

- la loi empirique de Dulong et Petit $C_v = 3Nk$
- la loi donnée par le théorème de l'équipartition de l'énergie $E = 3NkT$ et donc $C_v = 3Nk$

3) Cristal paramagnétique parfait (éventuellement)