

LP: Facteur de Boltzmann (L3)

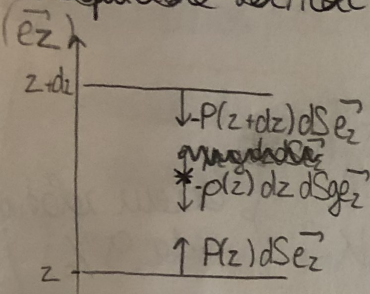
Intro: Fin XIX^e s : existence ≠ atome universellem^t admise

↓
Quelques réfractures → Jean Perrin les met tous d'accord.

→ Suspension de molécules de gomme ds de l'eau sucrée ds une cuve d' $\frac{1}{10}$ de mm et compte le n^o de gomme-gutte au microscope

I / Expérience de Jean Perrin

1) ~~Equilibre vertical d'un gomme-gutte dans l'eau~~ 2) Modèle de l'atmosphère ^{isotherme}



A l'équilibre: $0 = -p(z) dz dS g + P(z) dS - P(z+dz) dS$
selon $(\vec{e}_z)$

De plus d'après la loi des gaz parfaits:

$$p(z) = \frac{MP(z)}{RT_0}$$

$$\text{Donc } 0 = -\frac{MP(z)}{RT_0} g dz dS - \frac{dP(z)}{dz} dz dS - \cancel{\mu_0 g dz dS}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dP}{dz} + \frac{Mg}{RT_0} P(z) = \cancel{\mu_0 g}}$$

Ainsi $P(z) = A e^{-\frac{z}{H}}$ avec $H = \frac{RT_0}{Mg}$: hauteur d'échelle.

2) Interprétation des résultats

probabilité de trouver la molécule entre z et $z+dz$: $dp(z) = \frac{dN(z)}{N_0} = \frac{\mathcal{P}_A dn(z)}{N_0}$

$$\Rightarrow dp(z) = \frac{\mathcal{P}_A}{N_0} \times \frac{P(z) S dz}{RT} \propto e^{-\frac{z}{H}} dz$$

$$\text{Or } m = \frac{M}{\mathcal{P}_A} \Rightarrow E_{pp} = \frac{M}{\mathcal{P}_A} g z$$

$$\text{Ainsi } dp(z) \propto e^{-\frac{\mathcal{P}_A E_{pp}}{RT_0}} dz$$

$$\text{Avec } R = \mathcal{P}_A R_g, \text{ on obtient } dp(z) = A e^{-\frac{E_{pp}}{k_B T_0}} dz$$

Facteur de Boltzmann

Remarque: Compétition entre pesanteur et agitation thermique

- A faible température: l'énergie organise la distribution
- A forte température: l'agitation thermique gagne

3) Validation expérimentale

$\vec{A} = \text{PFD sur une particule}$: $\vec{F} = \vec{P} + \vec{\Pi} = \frac{4}{3}\pi R^3(\mu - \mu_{\text{eau}})\vec{g}$

$$= \frac{4}{3}\pi R^3(\mu - \mu_{\text{eau}})g$$

$$n(z) \propto e^{-\frac{z}{H}}$$

$$\Rightarrow \ln(n(z)) = -\frac{z}{H} + \text{cte}$$

$$\frac{dP_A}{dz} = \frac{M}{E_A} g z = \frac{3M}{4\pi R^3(\mu - \mu_{\text{eau}})}$$

$$\ln(N) = -2,4 \cdot 10^{-2} z + 4,7$$

$$\Rightarrow H = 42 \mu\text{m} = \frac{R_B T_0}{m^* g}$$

$$\Rightarrow R_B = 1,15 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R_B^{\text{tab}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

erreur relative de 9%

→ prix Nobel en 1926

Transit° : on peut généraliser ces résultats pr introduire un nouvel ensemble de la Ψ stat et voir apparaître ce facteur de Boltzmann.

II / Ensemble canonique

1) Distribut° statistique

Rappel : ensemble micro-canonique : syst. isolé à l'équilibre, équiprob des μ -états.

Soit 1 syst. $\mathcal{Y}$ en contact ~~therm~~ avec un thermostat $\mathcal{T}$ (bep + grad)

$\mathcal{Y} \cup \mathcal{T}$ isolé.

Transfert thermique entre $\mathcal{Y}$ et $\mathcal{T}$.

On note E : énergie totale du réservoir + syst.

On considère qu'il n'y a qu'un seul microétat pour chaque énergie

Ensemble canonique : Ainsi, la probabilité pour que le système ait l'énergie E :

$$P(E_x) \propto \frac{\Omega(E - E_x)}{\Omega(E)} \times \frac{1}{\text{nbre de micro-états accessibles par le système}}$$

$$\text{On } \ln(\Omega(E - E_x)) = \ln(\Omega(E)) - \frac{d \ln \Omega(E)}{dE} E_x + \dots \quad (\text{développement de Taylor})$$

• Si $\beta\mu_B \ll 1 \Rightarrow \langle E \rangle \rightarrow 0$

• Si $\beta\mu_B \gg 1 \Rightarrow \langle E \rangle = -\mu_B$

* Capacité calorifique: $C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \times \frac{\partial \beta}{\partial T}$

$$\Rightarrow C_V = k_B (\beta\mu_B)^2 (1 - \tanh^2(\beta\mu_B))$$

cel° : $\rightarrow$ ouverture sur le qd canonique -

Par définition de la température, $\frac{1}{k_B T} = \frac{d \ln \Omega}{dE}$

$$\text{Ainsi } \Omega(E - E_i) = \Omega(E) e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

$$\text{Donc } P(E_i) \propto e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

on retrouve le facteur de Boltzmann
↳ proba pour un syst de se trouver ds un μ -état.

En normalisant, comme $\sum_i P(E_i) = 1$, alors $P(E_i) = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$

Z : fonction de partition

$$\text{Rq: on pose } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

2) Application: cristal paramagnétique

(N atomes du cristal discernables (car sur 1 nœud du cristal), identiques et indépendants, fixés aux nœuds d'un réseau.)

On considère un unique atome soumis à un champ mag B avec un mom⁺ mag propre $\vec{\mu}$.

$$\text{Etats possibles: (+): } \vec{\mu}_+ = \mu \vec{e}_z \Rightarrow E_+ = -\mu B$$

$$(-): \vec{\mu}_- = -\mu \vec{e}_z \Rightarrow E_- = \mu B$$

diapo

Avec la définition de l'ensemble canonique:

$$P_+ = \frac{e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}}{Z}$$

$$P_- = \frac{e^{-\frac{-\mu B}{k_B T}}}{Z}$$

Rq: compétition entre énergie magnétique et l'agitation thermique

$$\text{Ainsi } Z = e^{-\frac{\mu B}{k_B T}} + e^{-\frac{-\mu B}{k_B T}} = 2 \cosh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)$$

Transition: objectif Ψ_{stat} : déterminer prop. macros à partir d'un modèle stat
→ étude de la fct de partit^o Z .

3) Énergie moyenne et capacité calorifique et capacité calorifique

$$\text{En. moyenne: } \langle E \rangle = \sum_e E_e P_e = \frac{1}{Z} \sum_e E_e e^{-\beta E_e} = \frac{1}{Z} \sum_e \left(-\frac{\partial e^{-\beta E_e}}{\partial \beta} \right) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_e e^{-\beta E_e} \right)$$

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

$$\text{Application: } \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln(\cosh(\beta \mu B))) = -\mu B \tanh(\beta \mu B)$$