

Facteur de Boltzmann. Exemples.

Introduction

* Fin 19^e siècle: existence atome ≠ universelle^t admise

Dans ce cadre, Boltzmann - fervent défenseur de l'existence des atomes - élabore les fondements de la physiq statistiq (théorie cinétiq gaz). Idée = décrire 1 gaz à partir du comportem^t statistiq des atomes qui le constituent

* Entre 1903 et 1909: Jean Perrin réalise 1 série d'exp. qui met fin au débat de l'existence de l'atome. Suspension de "sphérules" de gomme-gutte dans de l'eau → ds 1 cuve d'1 $\frac{1}{10}$ de mm. Il compte le # de sphérules au microscope. Il retrouve la décroissance exponentielle de la C avec la hauteur, prédite par Boltzmann.

Toutefois, Boltzmann s'est suicidé 1 an avant la publication de ces résultats, las des critiques des anti-atomistes.

* Comprendre modèle Boltzmann

Introduire l'ens. canoniq → Σ en interactⁿ ≠ μ -canonig: Σ isolés à l'éq.

I] Expérience de Jean Perrin

Idée: réaliser avec sa suspension 1 atm. isot

↳ comment l'atm. isot est liée aux travaux de Boltzmann?

1) Atmosphère isotherme

Objectif: $P(z)$ dans l'atm.

Hyp: 1) T uniforme

2) Constituants → gaz parfait

3) Échelle méso et ETL

4) $\vec{g}$ uniforme

$\left\{ \begin{array}{l} R_T = 6400 \text{ km} \\ \text{Épaisseur atmosph} \sim 50 \text{ km} \end{array} \right.$

Analyse du problème: à l'échelle μ , les part. "tombent" sous l'effet du $\vec{P}$ et se "tassent" à la surface de la Terre

↳ compéti avec l'agiti thermiq: mvmt désordonné des part. qui occupent tout l'espace

Système: { tranche de l'atm. entre z et $z+dz$ }

Relat fondamentale de la statique des fluides:

$$\vec{g} \text{ rad } P = \mu \vec{g}$$

Sur e_z : $\frac{dP}{dz} = -\mu g$

Gaz parfait: $P(z)V = \frac{m(z)}{M} RT \Rightarrow P(z) = \mu(z) \frac{RT}{M}$ (utiliser directement la formule avec grandeur intensive)

$$\Rightarrow \frac{dP}{dz} = -P \frac{Mg}{RT}$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dz} + \frac{P}{H} = 0 \quad \text{avec } H = \frac{RT}{Mg}$$

$$P(z=0) = P_0 \Rightarrow P(z) = P_0 e^{-z/H}$$

Rq: 1) $P \downarrow$ qd $z \uparrow \rightarrow$ effet $\vec{P}$

2) H = dist. carac. de varia de P

$$\left. \begin{array}{l} \text{OOG: } T = 273 \text{ K} \\ M = 29 \text{ g.mol}^{-1} \end{array} \right\} H \approx 8 \text{ km}$$

Limites modèle: P peu estimée

Cohérent avec épaisseur stratosphère $\sim 6H$

Troposphère: $T \downarrow$ avec $z \uparrow$

Transition: ici syst. méso

↳ Boltzmann: échelle μ , interprétation probabiliste

2) Interprétation probabiliste

Syst: { 1 particule }

Proba de trouver 1 part. entre z et $z+dz$: $IP(z) = \frac{N(z)}{N}$

de nos pour 1 particule $\rightarrow$ voir BFR

GP: $P(z)V = \frac{N(z)}{N_A} RT \Rightarrow IP(z) = \frac{V N_A}{N R T} e^{-z/H}$

$$\Rightarrow IP(z) = A e^{-z/H}$$

Idée de Boltzmann: compétition entre énergies

Énergie potentielle de pesanteur: $E_p = mgz = \frac{M}{N_A} gz$

$$\Rightarrow IP(z) = A e^{-\frac{N_A E_p}{RT}}$$

Or $R = N_A k_B$

$$\Rightarrow \boxed{P(z) = A e^{-\frac{E_p}{k_B T}}}$$

facteur de Boltzmann

Rq: • compétition entre la pesanteur et l'agitation thermique

$k_B T \equiv$ énergie caract. d'agitation d'1 part.

À 293K, $k_B T \sim 25 \text{ meV} \rightarrow$ OSG microscopique

Transition: idée Jean Perrin = créer 1 atm. isot avec la suspension.

↳ retrouver la distrib. prévue par Boltzmann

3) Validation expérimentale

* Vidéo: • 7m38: microscope + découpe verticale $\rightarrow$ movmt d'agitation

• 6m20: $\neq$ plans horizontaux

• Suspension de sphères de gomme-gutte (utilisé en aquarelle)

Microscope: objectif avec très fort grossissement, faible profondeur de champ

$\Rightarrow$ observe des grains sur 1 tranche de l'ordre du μm .

Bouger le microscope $\Rightarrow$ autre tranche

• Paramètres de l'exp

• Hyp: 1) hyp. moléculaire

2) $\sim$ atmosphère isot

3) Hauteur suff. gde pour être considérée comme ∞

* Modèle de l'atm. isot:

Sys: { 1 part. de gomme-gutte }

Botf à l'équilibre:
$$\begin{cases} \vec{P} = -\mu_b V_b g \vec{e}_z \\ \vec{\Pi} = \mu_b V_b g \vec{e}_z \end{cases}$$

$$\Rightarrow \underline{E_p = (\mu_b - \mu_a) V_b g z}$$

$\Rightarrow$ proba de la trouver entre z et $z+dz$: $IP(z) = A e^{-\frac{E_p}{k_B T}}$

concentr: $\underline{C(z) = C_0 e^{-\frac{E_p}{k_B T}}}$

* Analyse des résultats :

• Points de mesure de l'article

• Ajustement : $\ln C = \ln C_0 - \frac{(H_b - H_0) V_b g}{k_B T} z$

• Commentaire :
• on retrouve bien la décroissance exp. prévue par Boltzmann :
"il devient assez difficile de nier la réalité objective des molécules"
• erreur relative de 15% sur k_B

→ prix Nobel en 1926

* Transition : généralisat du facteur de Boltzmann → compéti d'1 NRT avec agitat thq
G nivel ens. = canonique $\neq$ μ -canonig

I] Ensemble canonique

1) Distribution statistique

* Rappel : ens. μ -canonig → syst. isolé à l'éq ; équiprobabilité des μ -états

* Soit 1 syst. $\mathcal{Y}$ en contact thq avec 1 thermostat $\mathcal{Q}$ (bcp $\oplus$ gd). $\mathcal{Y} \cup \mathcal{Q}$ isolé à l'éq. Transfert thermig entre $\mathcal{Y}$ et $\mathcal{Q}$, $\neq$ échange de particules

↳ applicat du ppe fondamental à $\mathcal{Y} \cup \mathcal{Q}$: proba d'1 μ -état l d'NRT E_l de $\mathcal{Y}$

$$P_l = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_l}{k_B T}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_l} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

↑
facteur de Boltzmann

Rq: Z = fonction de répartition (indé. du μ -état l)

Normalisat : $\sum_l P_l = 1 \Rightarrow \boxed{Z = \sum_l e^{-\beta E_l}}$

$Z = f^N$ fondamentale de l'ens. canonig

↳ permet de déterminer les ppales propriétés du syst.

* Transition : applicat au cristal paramagnétique

2) Application au cristal paramagnétique du spin $\frac{1}{2}$

* Cadre : solide cristallin constitué de N atomes ∇ discernables et indé, fixés aux nœuds

Syst: { 1 atome } soumis à $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$ uniforme, avec moment magn. propre $\vec{m}$.

Quantification $\Rightarrow$ deux états possibles :

E_p d'1 moment magnétique

• état (+) : $\vec{m} = +m\vec{e}_z \Rightarrow E^+ = -mB$

ds 1 chp $\vec{B}$

• état (-) : $\vec{m} = -m\vec{e}_z \Rightarrow E^- = +mB$

Syst. à deux niveaux d'NRJ. $N-1$ autres molécules jouant le rôle de thermostat.

$$\Rightarrow \begin{cases} p^+ = \frac{1}{Z} e^{-\beta E^+} = \frac{1}{Z} e^{\beta mB} \\ p^- = \frac{1}{Z} e^{-\beta E^-} = \frac{1}{Z} e^{-\beta mB} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \underline{Z = e^{\beta mB} + e^{-\beta mB} = 2 \cosh(\beta mB)}$$

Transition. objectif φ stat = déterminer les ppts macro à partir d'1 modèle stat. μ

$\hookrightarrow$ infos contenues dans Z

3) Énergie moyenne et capacité calorifique

* Énergie moyenne du système :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_l E_l p_l = \frac{1}{Z} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} = \frac{1}{Z} \sum_l \left(- \frac{\partial e^{-\beta E_l}}{\partial \beta} \right) = - \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_l e^{-\beta E_l} \right) \\ &= - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \end{aligned}$$

* Application : $\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} [\ln(\cosh \beta mB)] = - mB \tanh(\beta mB) \rightarrow \langle E_{tot} \rangle = N \langle E \rangle$

Rq : • si $\beta mB \ll 1$ ie $T \gg \frac{mB}{k_B}$: $\langle E \rangle \rightarrow 0$

Agitation thq $\Rightarrow$ équiprob des états (effet de $\vec{B}$ dilué)

• si $\beta mB \gg 1 \Rightarrow T \ll \frac{mB}{k_B}$: $\langle E \rangle \rightarrow -mB$

$\neq$ effet agitation thq : $\vec{m}$ alignés sur $\vec{B}$

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

$$\text{avec } \frac{\partial \beta}{\partial T} = - \frac{1}{k_B T^2} = - k_B \beta^2$$

$$\begin{cases} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -(mB)^2 [1 - \tanh^2(\beta mB)] \end{cases}$$

$$\Rightarrow C_V = k_B (\beta M B)^2 \left[1 - \tanh^2(\beta M B) \right]$$

Conclusion:

* Introduction d'un nouvel ens = canonique

↳ syst. en interact° avec thermostat

Expt atmo. isoT → distribut° statistiq : facteur de Boltzmann qui traduit la compétit° entre l'NRJ du syst et l'agitat° thermiq

Confirmat° expé avec l'expé de Jean Perrin

Obj φ stat : retrouver ptés macro à partir descript° stat. des composés μ

↳ f^0 fondamentale = $\mathbb{Z}$

* Couverture : approche semi-classique et étude de spectres continus d'NRJ

Prise en compte de l' E_c → déterminat° capacité calorifique des GP

↳ thm central φ stat : thm équiparti° de l'NRJ → relier la forme de l'NRJ à l'NRJ moyenne du syst.