CHAPITRE 2

Facteur de Boltzmann

Dr N'CHO Janvier Sylvestre

Pression au sein d'un fluide

Masse volumique

En un point M entouré d'un volume $d\tau$ contenant une masse élémentaire

$$\boxed{\boldsymbol{\rho(M) = \frac{dm}{d\tau} \qquad \rho(M)\ en\ kg.m^{-3}}}$$

$$1\ \mathrm{g.cm^{-3}} = 1\ \mathrm{kg.l} = 1000\ \mathrm{kg.m^{-3}}$$

Pression en un point d'un fluide en équilibre

Un fluide exerce sur tout élément de surface d'un solide immergé dans un liquide ou un gaz une force pressante :

$$\overrightarrow{dF} = pdS\,\vec{u}_z = p\overrightarrow{dS}$$

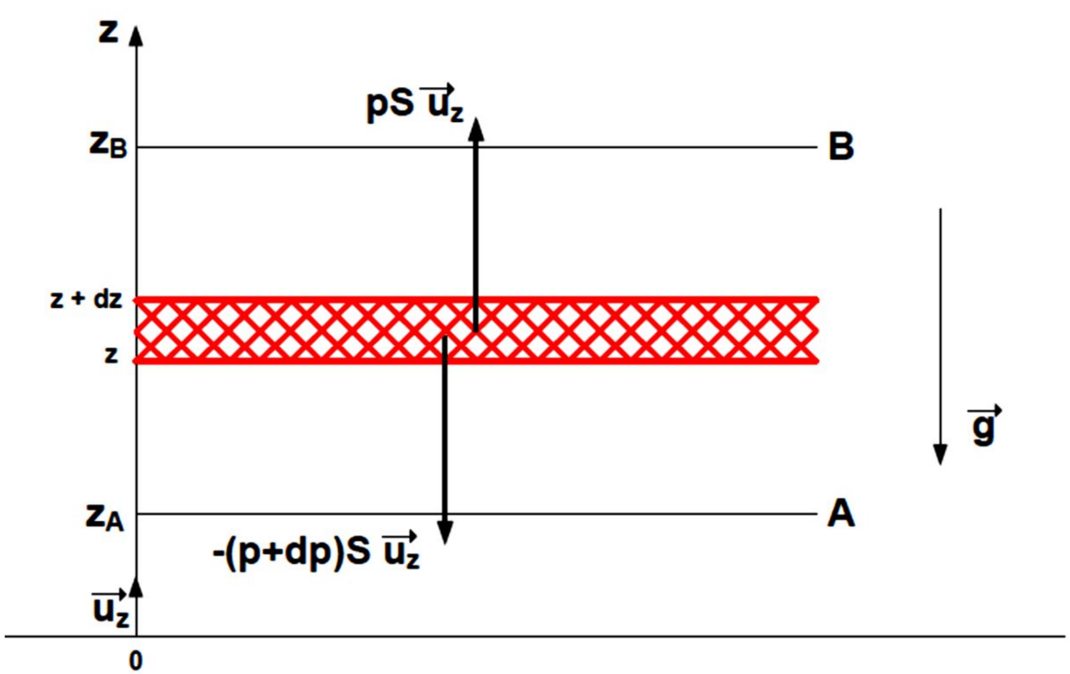
On admet les propriétés suivantes:

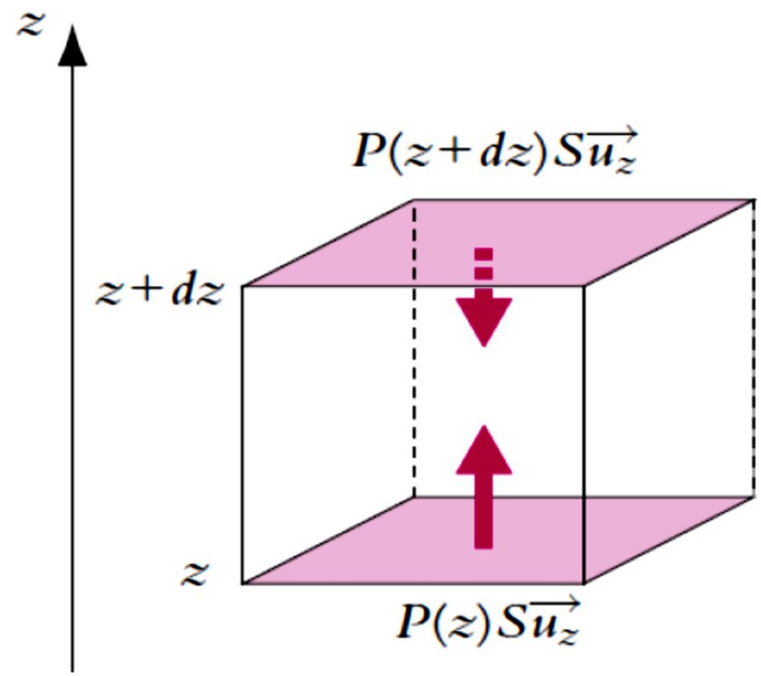
- La pression P exercée par un fluide en équilibre sur une surface est indépendante de l'orientation de la surface considérée.
- La pression est la même en tout point d'un même plan horizontal d'un fluide en équilibre.

Variation de pression dans le champ de pesanteur

Expression différentielle - équation locale (1)

Dans un fluide en équilibre, considérons une tranche élémentaire horizontale de fluide dm, de surface S et d'épaisseur dz entre les cotes z et $z + dz$.





Expression différentielle - équation locale (2)

Soit la pression du fluide à l'altitude z et $p + dp$ la pression à l'altitude $z + dz$

Bilan des forces extérieures subies par l'élément de fluide :

- Son poids $\vec{P} = dm\, g\vec{u}_z$
- Les forces de pression sur les parois notamment la force $-(p + dp)S\,\vec{u}_z$ à l'altitude $z + dz$ et la force $pS\,\vec{u}_z$ à l'altitude z.

À l'équilibre : en projetant sur l'axe Oz on a :

$$-(p + dp)S + pS - dm\,g = 0$$

$$\Longrightarrow -pS - dp\,S + pS - gdm = 0$$

Expression différentielle - équation locale (2)

$$\Longrightarrow dp\,S = -gdmd\tau = Sdz \Longrightarrow \rho = \frac{dm}{Sdz} \Longrightarrow dm = \rho Sdz \Longrightarrow dp\,S = -g\rho Sdz \Longrightarrow dp = -g\rho dz$$

La variation de pression dp dans le champ de pesanteur est liée à l'épaisseur de la tranche élémentaire dz de fluide par **l'équation locale de la statique des fluides** :

$$\boxed{\boldsymbol{dp = -g\rho dz}}$$

ρ : Masse volumique de l'élément fluide ; g : l'intensité de la pesanteur.

Cas des gaz parfaits : équilibre de l’atmosphère isotherme

Variation de pression en fonction de l'altitude (1)

Considérons une tranche élémentaire horizontale de fluide ici l'air de masse dm, de surface S, et d'épaisseur dz entre les côtes z et $z + dz$. On avait obtenu : $dp = -g\rho dz$. Dans le cas d'un gaz, la masse volumique ρ varie avec la pression et on peut intégrer simplement cette expression. On adopte les hypothèses suivantes :

- L'atmosphère est assimilée à un gaz parfait de masse molaire M
- $T = cte$ dans toute l'atmosphère (atmosphère isotherme)

$$Gaz\, parfait \Longrightarrow PV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

Variation de pression en fonction de l'altitude (2)

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT} \Longrightarrow dP = -\frac{PM}{RT}g\,dz \Longrightarrow \frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT}dz$$

$$\Longrightarrow \int_{P_0}^{P} \frac{dP}{P} = -\int_0^z \frac{Mg}{RT}dz$$

$$\int_{P_0}^{P} \frac{dP}{P} = -\int_0^z \frac{Mg}{RT}dz \Longrightarrow \ln\frac{P(z)}{P_0} = -\frac{Mg}{RT}(z-0) = -\frac{Mg}{RT}z$$

Il vient :

$$\boxed{\boldsymbol{P(z) = P_0 e^{-\frac{Mg}{RT}z}}}$$

Variation de pression en fonction de l'altitude (3)

Dans le modèle d'atmosphère isotherme la pression décroit exponentiellement en fonction de l'altitude avec une loi de la forme :

$$\boldsymbol{P(z) = P_0 exp\left(-\frac{z}{H}\right)}$$

H est appelé distance caractéristique ou hauteur d'échelle. $H = RT/Mg$ est telle qu'à l'altitude H la pression P_0 est divisée par un facteur $e = 2{,}718$. Dans l'air $M = 29g.mol^{-1}$ à $0°C(273\ K)$:

$$H = \frac{8{,}32.273}{2910^{-3}.9.81} = 8km$$

Variation de pression en fonction de l'altitude (3)

Cette hauteur caractérise la décroissance exponentielle de la pression.

La décroissance de la pression avec l'altitude dépend de la masse des molécules. Plus la masse est grande plus la décroissance est forte. La masse d'une molécule de dioxygène est plus grande que celle d'une molécule de diazote donc l'air s'appauvrit plus en dioxygène qu'en diazote lorsque l'altitude augmente.

L'étude précédente nous permet aussi d'exprimer la masse volumique et la densité particulaire en fonction de l'altitude.

Masse volumique

La pression étant connue, nous pouvons en déduire la masse volumique :

$$\rho(z) = \frac{m}{V} = \frac{M}{RT} P(z)$$

$$\boxed{\boldsymbol{\rho(z) = \rho_0 exp\left(-\frac{Mg}{RT}z\right) \quad avec \ \ \rho_0 = \frac{MP_0}{RT_0}}}$$

Le facteur exponentiel est le même que pour la pression : La masse volumique décroît exponentiellement avec l'altitude.

Facteur de Boltzmann (1)

On sait que :

$$P(z) = P_0 exp\left(-\frac{Mg}{RT}z\right)$$

Si chaque molécule de gaz a une masse m il vient $M = \mathcal{N}m$

$$R = k_B\mathcal{N} \Longrightarrow P(z) = P_0 exp\left(-\frac{\mathcal{N}mg}{k_B\mathcal{N}T}z\right) = P_0 exp\left(-\frac{mg}{k_BT}z\right)$$

Cette expression fait apparaitre l'énergie potentielle de pesanteur d'une molécule de gaz $E_P = mgz$. Soit :

$$\boxed{\boldsymbol{P(z) = P_0 exp\left(-\frac{E_P}{k_BT}\right)}}$$

$R = k_B\mathcal{N} = 8{,}314\ \mathrm{J.mol^{-1}K^{-1}}$

$k_B = 1{,}38.10^{-23}\mathrm{m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}}$

$\mathcal{N} = 6{,}02.10^{23}$

Facteur de Boltzmann (2)

La densité volumique des molécules est : $n^* = N/V$

$N = n\mathcal{N}$: nombre de molécules dans V.

$$n = \frac{m}{M} \Longrightarrow n^* = \frac{N}{V} = \frac{n\mathcal{N}}{V} = \frac{m\mathcal{N}}{MV} = \rho\frac{\mathcal{N}}{M}$$

$$\rho = \frac{PM}{RT} \Longrightarrow n^* = \rho\frac{\mathcal{N}}{M} = \frac{PM}{RT}\frac{\mathcal{N}}{M} = \frac{P\mathcal{N}}{RT}$$

$$P(z) = P_0 exp\left(-\frac{E_P}{k_B T}\right) \Longrightarrow n^*(z) = \frac{\mathcal{N}}{RT}P(z)$$

$$= \frac{\mathcal{N}P_0}{RT}exp\left(-\frac{E_P}{k_B T}\right) = \frac{\mathcal{N}P_0}{RT}exp\left(-\frac{mg}{k_B T}z\right)$$

$$z = 0 \Longrightarrow n^*(z=0) = n_0{}^* = \frac{\mathcal{N}}{RT}P(z=0) = \frac{\mathcal{N}P_0}{RT} = \frac{\mathcal{N}P_0}{k_B\mathcal{N}T} = \frac{P_0}{k_B T}$$

Facteur de Boltzmann (3)

Soit finalement :

$$\boxed{n^*(z) = n_0{}^* e^{-\frac{E}{k_B T}}}$$

$n^*(z)$: densité particulaire ;

Le facteur $e^{-E/(k_B T)}$ est appelé **Facteur de Boltzmann**

Les variations de la densité particulaire avec l'altitude sont semblables à celles de la pression et de la masse volumique. Le facteur exponentiel est le même.

Facteur de Boltzmann (4)

Interprétations énergétique et statistique

L'opposé de l'exposant de l'exponentielle se présente comme une fraction, $mgz/(k_B T)$, dont le numérateur est l'énergie potentielle de pesanteur d'une molécule, $E_P(z) = mgz$, et dont le dénominateur $k_B T$ mesure l'énergie cinétique d'agitation thermique brownienne (au facteur 3/2 près).

Sans la pesanteur, sous l'action de la seule agitation thermique, **les molécules seraient uniformément réparties** (elles auraient massivement quitté la Terre pour le grand espace !). Sans l'agitation thermique, sous l'effet de la seule pesanteur, **elles seraient entassées sur le sol.**

Facteur de Boltzmann (5)

La répartition des molécules dans l'atmosphère isotherme en équilibre est donc le résultat de la compétition entre la pesanteur et l'agitation thermique. Nous pouvons interpréter la densité particulaire en termes de probabilité car l'équilibre thermodynamique possède un caractère statistique.

Plus la densité particulaire à l'altitude *z* est forte et plus il est probable de trouver une molécule à cette altitude. Cette probabilité est proportionnelle au facteur exponentiel, appelé facteur de Boltzmann.

Loi de Boltzmann (1)

La probabilité pour qu'un système en équilibre à la température T soit dans un état d'énergie E est donné par :

$$\boxed{\boxed{P(E) = Ae^{-\frac{E}{k_B T}}}}$$

❑ Température donnée aux altitudes faibles

La probabilité pour qu'une molécule se trouve à l'altitude z est très grande lorsque $E_P(z) \ll k_B T$. Elle est proportionnelle au facteur de Boltzmann :

$$e^{-\frac{E}{k_B T}} \cong e^0 \cong 1$$

Loi de Boltzmann (2)

Dans ce cas l'état d'énergie E est peu probable.

❑ Température donnée aux hautes altitudes

La probabilité pour qu'une molécule se trouve à l'altitude z est très petite lorsque $E_P(z) \gg k_B T$. Elle est proportionnelle au facteur de Boltzmann :

$$\boldsymbol{e^{-\frac{E}{k_B T}} \cong e^{-\,grand\,nombre} \cong 0}$$

Dans ce cas l'état d'énergie E est quasi-certain.