

CHAPITRE VII : LE FACTEUR DE LUDWIG VON BOLTZMANN

I : SITUATIONS OU EST APPARU LE FACTEUR DE BOLTZMANN

 Le facteur de Boltzmann est un facteur exponentiel du type $\exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)$ où E est une énergie et $k_B T$ le quantum d'énergie thermique. Essayons tout d'abord de nous souvenir où nous avons rencontré ce facteur dans le cours de sup.

1-1 : L'atmosphère isotherme.

Pour une atmosphère isotherme, un petit calcul avait montré que la pression variait avec l'altitude selon la loi exponentielle suivante :

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

Pour un gaz parfait en équilibre thermique, la concentration molaire $n(z) = \frac{N}{V}$ est directement proportionnelle à la pression. On peut donc aussi écrire :

$$n(z) = n_0 \exp\left(\frac{-Mgz}{RT}\right)$$

A l'équilibre thermique, la concentration en molécules de gaz à une altitude z varie donc avec un facteur exponentiel où intervient le rapport entre l'énergie potentielle de gravitation de la particule à cette altitude et son énergie thermique. C'est l'agitation thermique qui permet à des particules de franchir le gap d'énergie (la barrière d'énergie) mgz pour se retrouver à l'altitude z . C'est la compétition entre ces deux énergies, potentielle et thermique qui conditionne la concentration $n(z)$ à l'équilibre thermique.

1-2 : Loi d'arrehnius.

Dans notre cours de cinétique chimique, on a vu que la constante de vitesse vérifiait souvent une loi du type:

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$$

E_a ou énergie d'activation est, pour un acte élémentaire, le gap d'énergie que franchissent les réactifs dans le chemin réactionnel qui les amène aux produits.

1-3 : Résistivité d'un semi-conducteur.

Dans un semi-conducteur, la conduction est assurée par des électrons et des trous créés par paires sous l'effet de l'agitation thermique. L'énergie type de création d'une paire (notée E_g) correspond à un gap d'énergie à franchir, gap qui ne s'explique que par la physique quantique.

On montre alors expérimentalement que la résistivité d'un semi-conducteur varie selon une loi qui fait intervenir un facteur du type $\exp\left(-\frac{E_G}{2k_B T}\right)$. Ce facteur de Boltzmann où intervient le saut d'énergie à franchir est physiquement très satisfaisant.

Il existe bien d'autres exemples où intervient ce facteur de Boltzmann (loi d'évaporation, distribution des vitesses d'un gaz...) et cela n'est pas fortuit.

Voyons maintenant la généralisation de ce résultat.

II : Le facteur de Boltzmann dans une répartition discrète des niveaux d'énergie

2-1 : Notion sur la quantification de l'énergie.

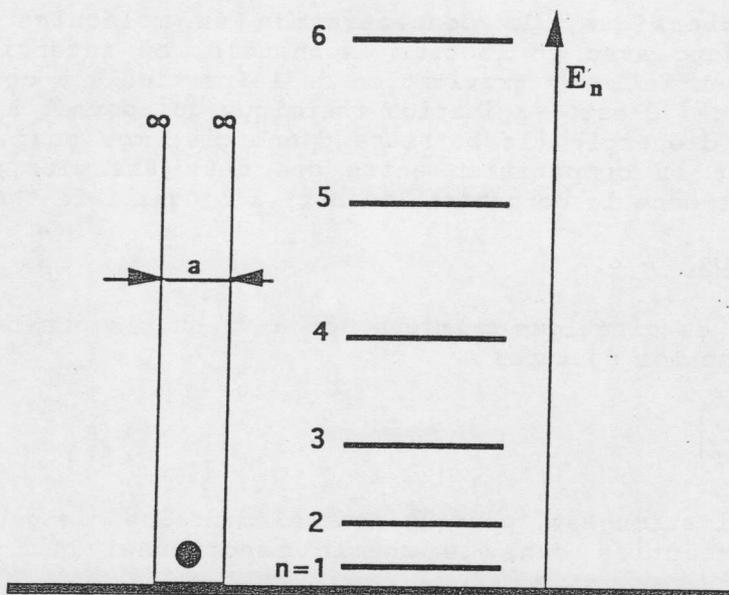
2-1-1 : Résultats expérimentaux.

L'étude expérimentale de spectres optiques a permis de montrer que l'énergie d'une particule liée (i.e d'une particule confinée dans un domaine fini de l'espace) est toujours quantifiée. Elle varie par saut un peu comme la hauteur des marches d'un escalier.

Ainsi, les niveaux d'énergie de translation d'une particule de masse m dans un puits de potentiel très profond de largeur a vérifient :

$$E_n = n^2 E_0 \text{ où } n \text{ est un entier naturel non nul et } E_0 = \frac{h^2}{8ma^2}.$$

C'est en gros ce qui se passe pour un nucléon confiné au sein d'un noyau de rayon a où il faut une énergie considérable pour l'en déloger.



L'énergie d'un oscillateur harmonique de fréquence ν est aussi quantifiée et vérifie :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \text{ où } n \text{ est un entier naturel.}$$

Enfin, l'étude simplifiée de l'atome d'hydrogène donne des niveaux d'énergie du type :

$$E_n = - \frac{E_0}{n^2} \text{ où } n \text{ est un entier naturel non nul et } E_0 = 13,6 \text{ eV.}$$

2-1-2 : Commentaires sur la quantification de l'énergie.

- Dans tous les cas, on observe que l'énergie de plus bas nombre quantique est toujours supérieure à l'énergie classique la plus basse. Ainsi, dans un puits de potentiel, elle vaut E_0 en quantique alors qu'elle est nulle en classique (particule immobile au fond du puits). Cette énergie d'origine purement quantique est appelée énergie de point zéro. Elle est généralement très faible mais est essentielle pour expliquer la cohésion de la matière.

- Pour les niveaux d'énergie de translation à la limite des grands nombres quantiques ($n \gg 1$), on a : $\frac{E_{n+1} - E_n}{E_n} \sim \frac{2}{n}$

Aux grands nombres quantiques, on constate donc que l'écart relatif entre niveaux d'énergie devient très faible. L'énergie devient donc presque continue et on retrouve la mécanique classique. Ceci est généralisable à tous les systèmes quantifiés. La physique classique est la physique des grands nombres quantiques.

Pour la plupart des objets macroscopiques, n est fantastiquement grand et l'utilisation de la mécanique quantique est un luxe inutile. Ainsi, une bille de 10 g dans un puits de 1 m de large, de vitesse 1 mm/s et donc d'énergie cinétique $E_c = 5 \cdot 10^{-9} \text{ J}$ a un nombre quantique de $3 \cdot 10^{28}$ puisque $E_0 \approx 5,55 \cdot 10^{-66} \text{ J}$!!

L'écart relatif entre niveaux d'énergie est donc tout à fait inappréciable dans ce cas.

2-1-3 : Dégénérescence des niveaux d'énergie.

Pour un même niveau d'énergie, une particule peut se trouver dans des "états" quantiques différents. Nous avons vu en chimie qu'il y a $2n^2$ états pour un niveau d'énergie n de l'atome d'hydrogène. On a 2 états possibles pour la couche K, 8 pour la couche L etc ..

De manière générale, pour tout système quantifié, on appelle dégénérescence g_i d'un niveau d'énergie E_i le nombre d'états différents de même énergie E_i .

Pour l'atome d'hydrogène, on a $g_i = 2i^2$.

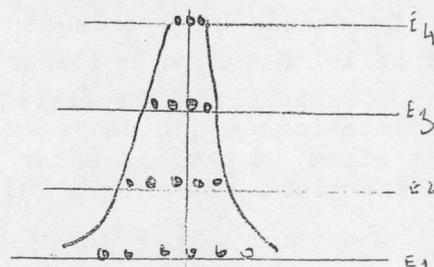
2-2 : Le facteur de Boltzmann.

2-2-1 : Hypothèses et énoncé.

Pour un ensemble de N particules sans interaction, en très grand nombre, discernables et en équilibre thermique avec un thermostat à la température T , le nombre moyen $\langle N_i \rangle$ de particules sur le niveau d'énergie E_i de dégénérescence g_i vaut :

$$\langle N_i \rangle = A g_i \exp(-\beta E_i)$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et A une constante de normalisation.
indépendant de i



$$g_i = 2i^2$$

La population d'un niveau E_i d'énergie est donc conditionnée au travers d'un facteur de Boltzmann par la compétition entre l'énergie thermique et l'énergie E_i à atteindre.

La constante A se calcule aisément en écrivant la conservation du nombre de particules soit :

$$N = \sum_{i=1}^{i=\infty} \langle N_i \rangle = A \sum_{i=1}^{i=\infty} g_i \exp(-\beta E_i) \text{ d'où :}$$

$$A = \frac{N}{\sum_{i=1}^{i=\infty} g_i \exp(-\beta E_i)}$$

On note généralement $Z(\beta)$ la fonction : $Z(\beta) = \sum_{i=1}^{i=\infty} g_i \exp(-\beta E_i)$

$Z(\beta)$ est appelée fonction de partition du système. Elle ne dépend que de β .

La distribution de Boltzmann s'écrit finalement :

$$\frac{\langle N_i \rangle}{N} = \frac{g_i \exp(-\beta E_i)}{Z(\beta)}$$

2-2-2 : Energie interne d'un système.

L'énergie interne d'un système est l'énergie moyenne de ce système soit :

$$U = \sum_{i=1}^{i=\infty} [\langle N_i \rangle E_i] \text{ soit encore : } U = \frac{N}{Z(\beta)} \sum_{i=1}^{i=\infty} [g_i E_i \exp(-\beta E_i)]$$

Il est facile de voir que $\sum_{i=1}^{i=\infty} [g_i E_i \exp(-\beta E_i)] = -\frac{\partial Z}{\partial \beta}$

On a donc $U = -\frac{N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$ et l'énergie interne d'un système vaut finalement :

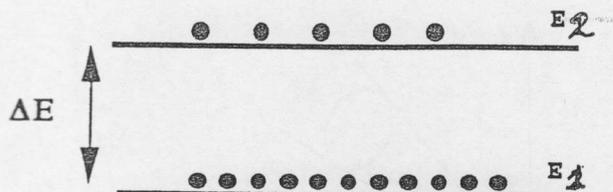
$$U = -N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$$

Il est remarquable de constater que la fonction de partition permet à elle seule le calcul de l'énergie interne et des grandeurs qui en découlent. Grandeurs qui intéressent au premier chef les physiciens du solide : chaleur spécifique, pression, énergie libre etc ... Cette fonction contient donc toute l'information statistique sur le système.

2-2-3 : Exercice d'application. Système à deux niveaux.

On étudie un système à deux niveaux d'énergie non dégénérés E_1 et E_2 . On appelle $\Delta E = E_2 - E_1$ l'écart entre les deux niveaux d'énergie.

Le rapport $a = \beta \Delta E$ entre ΔE et le quantum d'énergie thermique est la quantité adimensionnée qui seule a une signification physique dans le problème. C'est en effet le rapport entre le saut d'énergie à franchir par une particule sur l'énergie thermique qui lui permet ce saut.



La population des niveaux 1 et 2 à l'équilibre thermodynamique est donnée par la statistique de Boltzmann. En faisant apparaître $\beta\Delta E$, il vient :

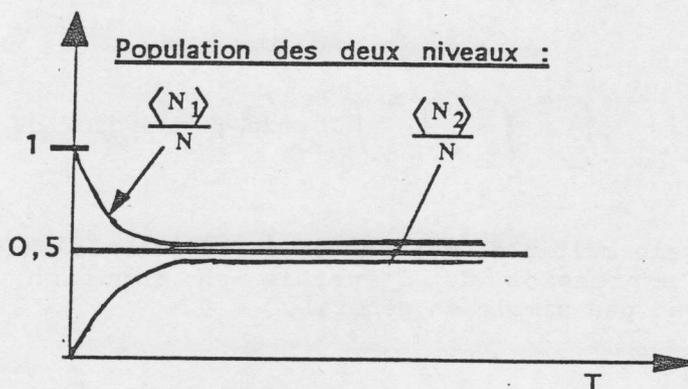
$$\frac{\langle N_1 \rangle}{N} = \frac{\exp(-\beta E_1)}{\exp(-\beta E_1) + \exp(-\beta E_2)} = \frac{1}{1 + \exp(-\beta\Delta E)}$$

$$\frac{\langle N_2 \rangle}{N} = \frac{\exp(-\beta E_2)}{\exp(-\beta E_1) + \exp(-\beta E_2)} = \frac{\exp(-\beta\Delta E)}{1 + \exp(-\beta\Delta E)}$$

A basse température i.e quand $\beta\Delta E \gg 1$, $\frac{\langle N_1 \rangle}{N} \Rightarrow 1$ et $\frac{\langle N_2 \rangle}{N} \Rightarrow 0$. L'énergie thermique est insuffisante pour dépeupler le niveau fondamental E_1 .

A haute température i.e quand $\beta\Delta E \ll 1$, $\frac{\langle N_1 \rangle}{N}$ et $\frac{\langle N_2 \rangle}{N}$ tendent vers $\frac{1}{2}$. Les deux niveaux sont également peuplés. Il y a saturation.

On a donc l'allure suivante pour les courbes de variation de $\frac{\langle N_1 \rangle}{N}$ et $\frac{\langle N_2 \rangle}{N}$ en fonction de la température :

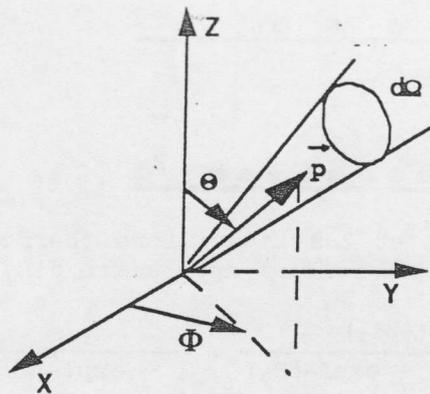


III: REPARTITION CONTINUE DES NIVEAUX D'ENERGIE

3-1 : Limite classique.

Si la température est suffisamment élevée, on comprend bien d'après ce qui précède que de très nombreux niveaux d'énergie vont être peuplés. On atteint alors les grands nombres quantiques où l'énergie varie de manière presque continue. On dit qu'on est à la **limite classique**.

Si on appelle E_1 et E_2 les deux premiers niveaux d'énergie des particules, on aura typiquement la limite classique quand $k_B T \gg (E_2 - E_1)$. Dans ce cas, l'état de la particule est représenté classiquement par sa position (x, y, z) dans l'espace, sa vitesse (v_x, v_y, v_z) et éventuellement la direction θ et ϕ d'un moment dipolaire \vec{p} . L'énergie est à priori une fonction de ces huit variables.



3-2 : Statistique de Boltzmann.

Soit une population de N particules vérifiant l'ensemble des hypothèses du II et se trouvant à la limite classique. Le nombre élémentaire dN de particules ayant la position (x, y, z) à (dx, dy, dz) près, la vitesse (V_x, V_y, V_z) à (dV_x, dV_y, dV_z) près et dont le moment dipolaire pointe dans l'angle solide Ω à $d\Omega$ près vaut alors :

$$dN = A \exp(-\beta E(x, y, z, V_x, V_y, V_z, \theta, \phi)) dx dy dz dV_x dV_y dV_z d\Omega$$

où $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ et A une constante qu'on calculera en écrivant la conservation du nombre de particules.

Par exemple, pour une particule dans une boîte de côté $2a, 2b$ et $2c$ centrée en O , centre du repère, on aura :

$$N = A \int_{-a}^{+a} \int_{-b}^{+b} \int_{-c}^{+c} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \exp(-\beta E) dx dy dz dV_x dV_y dV_z \sin\theta d\theta d\phi$$

..

Le calcul de l'intégrale multiple, qui permet de trouver la valeur de A , dépend bien entendu de l'expression de l'énergie en fonction des variables d'intégration. Il n'est pas simple en général.

3-3 : Exemples.

- Atmosphère isotherme :

Le nombre de particules à l'altitude z à dz près et de vitesse quelconque vaut, puisque $E = mgz$:

$$dN = B \exp(-\beta mgz) dz$$

$$B = A \int_{-a}^{+a} \int_{-b}^{+b} \int_{-c}^{+c} \dots$$

- Distribution de Maxwell-Boltzmann :

Le nombre de particules de vitesse (V_x, V_y, V_z) à (dV_x, dV_y, dV_z) près et d'altitude quelconque vaut, puisque $E = \frac{1}{2} mV^2$:

$$dN = C \exp\left(-\frac{\beta}{2} mV^2\right) dV_x dV_y dV_z$$

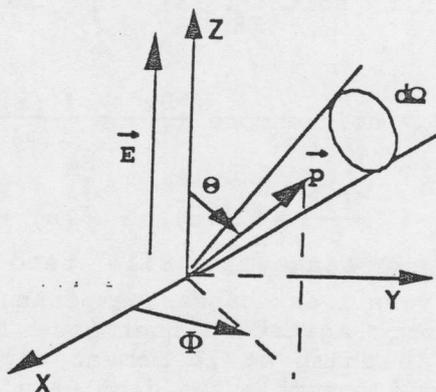
On peut également combiner les lois de probabilités. Par exemple, le nombre de particules à l'altitude z à dz près et de vitesse (V_x, V_y, V_z) à (dV_x, dV_y, dV_z) près vaut, puisque $E = \frac{1}{2}mV^2 + mgz$:

$$dN = D \exp\left(-\frac{\beta}{2}mV^2\right) \exp(-\beta mgz) dz dV_x dV_y dV_z$$

B, C et D sont des constantes de normalisation qu'on obtient en écrivant la conservation du nombre total de particules qui se fait par intégration de dN sur tous les états possibles de la particule.

3-4 : Exercice d'application : Polarisation d'un milieu diélectrique.

On considère un milieu dilué comprenant n dipôles électriques permanents par unité de volume. On applique un champ extérieur constant $\vec{E} = E\hat{z}$ où \hat{z} est un vecteur unitaire dirigé selon l'axe Oz . L'énergie d'interaction entre le champ et le dipôle vaut $U = -\vec{p} \cdot \vec{E}$ (Voir cours d'électrostatique).



On a donc ici $U = -pE \cos\theta$ qui ne dépend que de θ et est naturellement minimale quand \vec{p} et \vec{E} sont parallèles. Les dipôles tendent donc à s'aligner selon le champ électrostatique.

On se propose de calculer la valeur moyenne du moment dipolaire \vec{p} en présence du champ. Les composantes moyennes de p_x et p_y sont nulles car rien ne tend à aligner les dipôles selon ces axes et l'agitation thermique les répartit donc en moyenne de manière équiprobable dans les deux sens possibles.

Il nous faut donc calculer uniquement $\langle p_z \rangle$ qui est selon l'axe d'anisotropie du système : l'axe Oz .

D'après la statistique de Boltzmann, le nombre dN de dipôles pointant dans la direction θ vaut :

$$dN = A \exp\{\beta p E \cos\theta\} \sin\theta d\theta \text{ où } \theta \text{ varie entre } 0 \text{ et } \pi.$$

A s'obtient comme de coutume en écrivant la conservation du nombre de dipôles.

$$N = \int_0^\pi \exp[-\beta p E \cos\theta] \sin\theta d\theta$$

On a donc :

$$(1) \frac{dN}{N} = \frac{\exp[\beta p E \cos \theta] \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp[\beta p E \cos \theta] \sin \theta d\theta}$$

Introduisons la quantité physique sans dimension $a = \beta p E$. Elle représente typiquement le rapport entre l'énergie d'interaction et le quantum d'énergie thermique. Faisons le changement de variable $x = \cos \theta$ soit $dx = -\sin \theta d\theta$.

(1) se réécrit :

$$\frac{dN}{N} = \frac{\exp(ax)}{\int_{-1}^{+1} \exp(ax) dx}. \text{ On posera pour la suite : } f(a) = \int_{-1}^{+1} \exp(ax) dx$$

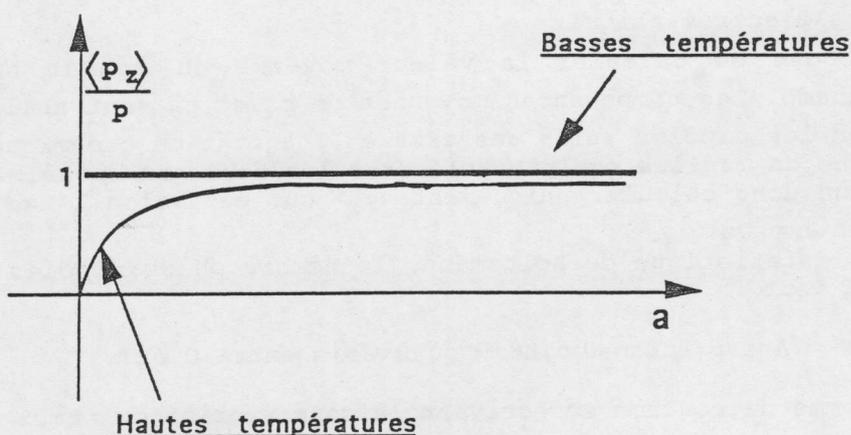
De manière évidente : $f(a) = \frac{2 \operatorname{sha}}{a}$ (2)

De plus, $f'(a) = \int_{-1}^{+1} \frac{\partial}{\partial a} (\exp(ax)) dx$ soit : $f'(a) = \int_{-1}^{+1} x \exp(ax) dx$

On a donc : $\frac{\langle p_z \rangle}{p} = \langle x \rangle$ soit encore $\frac{\langle p_z \rangle}{p} = \frac{f'(a)}{f(a)} = \frac{d \ln f}{da}$

Finalement, d'après (2) : $\frac{\langle p_z \rangle}{p} = \mathcal{L}(a)$ où $\mathcal{L}(a) = \operatorname{cotha} - \frac{1}{a}$

$\mathcal{L}(a)$ est appelée fonction de Langevin. Elle tend vers 0 aux hautes températures (a très petit) et vers 1 aux basses températures. Aux hautes températures, la forte agitation thermique l'emporte sur l'effet d'alignement des dipôles par le champ et le moment dipolaire moyen est nul alors qu'aux basses températures l'ensemble des dipôles s'aligne sur le champ.



Quand $a \ll 1$ (Champ faible ou température élevée), un développement limité de la fonction de Langevin donne $\mathcal{L}(a) \approx \frac{a}{3}$ et donc : $\langle p_z \rangle \approx \epsilon_0 \alpha E$ où $\alpha = \frac{p^2}{3\epsilon_0 k_B T}$. C'est l'approximation linéaire où l'effet ($\langle p_z \rangle$) est proportionnel à la cause (E). On appelle polarisabilité, la constante α définie plus haut. Elle décroît, comme cela est naturel, avec la température.

IV : THEOREME D'EQUIPARTITION DE L'ENERGIE

4-1 : Les hypothèses du théorème.

Le théorème d'équipartition s'applique à des systèmes à la limite classique quand l'énergie E qui varie continûment en fonction de paramètres q_i (vitesses, position, angle etc...) peut s'écrire sous une forme quadratique de ceux-ci soit :

$$E = \sum_{i=1}^{i=N} \left[\frac{1}{2} a_i q_i^2 \right] = \sum_{i=1}^{i=N} E_i.$$

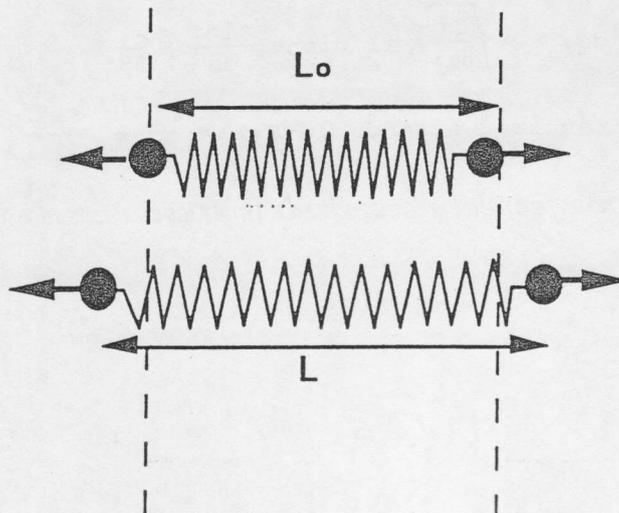
Chaque terme quadratique est appelé degré de liberté de la particule.

4-2 : Exemples.

- L'énergie cinétique est une somme de trois termes quadratiques correspondant à chacune des composantes de vitesse. Il s'agit des trois degrés de liberté de translation.

- L'énergie d'élasticité d'un ressort est quadratique, elle vaut $E_p = \frac{1}{2} kx^2$

où $x = L - L_0$ est l'allongement du ressort.



4-3 : Théorème d'équipartition de l'énergie.

4-3-1 : Énoncé.

A la limite classique, chaque terme quadratique dans l'énergie compte dans l'énergie moyenne pour $\frac{k_B T}{2}$.

4-3-2 : Démonstration.

Calculons pour cela le terme d'énergie moyenne $\langle E_i \rangle$. D'après la statistique de Boltzmann, le nombre dN de particules de paramètre q_i à dq_i près vaut :

$$dN = A \exp(-\beta E_i) dq_i$$

A s'obtient par normalisation soit :

$$A = \frac{N}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta E_i] dq_i} = \frac{N}{f(\beta)}$$

$$\text{où } f(\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta E_i] dq_i$$

La probabilité élémentaire pour une particule "d'avoir" son paramètre q_i égal à q_i à dq_i près est donc égale à :

$$dP = \frac{dN}{N} = \frac{\exp[-\beta E_i] dq_i}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta E_i] dq_i}$$

$$\text{On en déduit } \langle E_i \rangle = \int E_i dP = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} E_i \exp[-\beta E_i] dq_i}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta E_i] dq_i}$$

En utilisant la même astuce que pour les dipôles, on a clairement :

$$\langle E_i \rangle = - \left(\frac{d \ln f}{d\beta} \right)$$

Comme $f(\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta E_i] dq_i = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta a_i}}$, il vient $\frac{d \ln f}{d\beta} = \frac{-1}{2\beta}$.

Finalement, on trouve le résultat attendu : $\langle E_i \rangle = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2}$

C'est ce résultat très important qui va nous permettre maintenant d'estimer les chaleurs massiques d'un corps.