

# Facteur de Boltzmann

*Il s'agit dans ce document de généraliser l'intérêt de facteur de Boltzmann, vu jusqu'ici dans le cas particulier de la répartition des molécules de l'atmosphère isotherme. Nous allons envisager deux applications concrètes de ce facteur utilisé pour construire une distribution statistique : le principe de fonctionnement des LASERS d'une part, et la théorie des chocs moléculaires et ses applications en cinétique chimique d'autre part.*

*La lecture de ce texte sera prolongée par la recherche de l'exercice 7 de la feuille T2, sur le gel de certains degrés de libertés dans les molécules diatomiques, ainsi que l'exercice 8 de la feuille T4 sur l'élasticité d'un fil de laine.*

## I. Généralités sur le facteur de Boltzmann

### I.1. Notion de facteur de Boltzmann

On considère un ensemble de particules n'interagissant pas entre elles et en équilibre thermique à la température  $T$ . D'après la statistique de Maxwell-Boltzmann, la probabilité de trouver une de ces particules dans un état d'énergie  $E$  est proportionnelle au facteur de Boltzmann :

$$e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température absolue en Kelvins. Ici le point-de-vue est microscopique :  $E$  est l'énergie d'une seule particule, qui peut prendre des valeurs discrètes en physique quantique, ou continues en physique classique.

Le facteur de Boltzmann traduit deux effets antagonistes :

- une tendance spontanée, pour chaque particule indépendante, à se trouver dans un état d'énergie minimale <sup>a</sup> ;
- une agitation thermique du système, représentée ici par un terme microscopique d'énergie d'agitation  $k_B T$ , qui tend à distribuer aléatoirement les énergies des particules et permet d'accéder à des niveaux élevés.

a. Ceci a déjà été décrit et expliqué en mécanique dans le cadre des oscillateurs au voisinage d'une position d'équilibre stable, et sous l'effet de la dissipation.

### I.2. Cas du système à 2 niveaux

Le cas le plus simple correspond à une population de  $N$  particules, pouvant se distribuer chacune sur seulement deux niveaux d'énergie discrets  $E_1$  et  $E_2$ . On note  $N_1$  et  $N_2$  les effectifs correspondants, avec  $N = N_1 + N_2$ . D'après la théorie de Maxwell-Boltzmann, la probabilité  $P_i$  d'accès au niveau  $E_i$  ( $i = 1$  ou  $2$ ) est :

$$P_i = A \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T}} = \frac{N_i}{N}.$$

La condition de normalisation

$$1 = P_1 + P_2 \quad \Leftrightarrow \quad N = N_1 + N_2$$

fixe la valeur du facteur constant  $A$ .

### I.3. Comparaison de populations

Pour un système comportant différents niveaux d'énergie discrets, l'effectif occupant un niveau  $E_i$  de même à  $N_i = B \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$ , de telle sorte que le rapport des populations occupant les niveaux  $E_i$  et  $E_j$  (en prenant par exemple  $E_j > E_i$ ) vérifient :

$$\frac{N_j}{N_i} = e^{-\frac{E_j - E_i}{k_B T}}.$$

Par conséquent :

- Si  $E_j - E_i \gg k_B T$ , alors  $N_j \ll N_i$  : très peu de particules atteignent le niveau le plus élevé.
- Si  $E_j - E_i \lesssim k_B T$ , alors  $N_j < N_i$  mais  $N_j \sim N_i$ .
- Si  $E_j - E_i \ll k_B T$ , alors  $N_j \approx N_i$  : les deux niveaux sont occupés de la même façon (quasi équi-probables).

#### I.4. Cas d'un système avec une distribution continue des énergies

On définit alors une distribution de probabilité  $p(E)$  telle que la probabilité élémentaire  $dP(E)$  de trouver une particule entre les niveaux  $E$  et  $E + dE$  (avec  $dE$  infinitésimal) s'écrit

$$dP(E) = p(E).dE = \frac{dN}{N},$$

où  $dN$  représente le nombre de particules occupant effectivement des énergies entre  $E$  et  $E + dE$ .

Dans le cadre de la statistique de Maxwell-Boltzmann, c'est-à-dire dans le cas d'un système à l'équilibre thermique à la température  $T$ , on a alors :

$$p(E) = A \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}}.$$

La condition de normalisation fixant la constante  $A$  s'écrira alors par :

$$1 = \int dP(E) = \int \frac{dN}{N} = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} A \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}} \cdot dE.$$

REMARQUE : On peut alors retrouver le *théorème d'équipartition* dans le cas où  $E$  dépend quadratiquement d'un degré de liberté  $q$  (ou de sa dérivée  $\dot{q}$ ) :

$$E = \frac{1}{2} \kappa q^2 \quad \Rightarrow \quad \langle E \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{\infty} E \cdot A \cdot e^{-\frac{E}{k_B T}} \cdot dE = \frac{1}{2} k_B T.$$

## II. Application aux principes du LASER

### II.1. Principe de l'émission stimulée

#### Niveaux d'énergie électroniques

On montre, en mécanique quantique, que le nuage électronique d'un atome ne peut se trouver que dans certains états énergétiques permis. Les niveaux d'énergie électroniques associés se distribuent de façon discrète entre un état d'énergie minimale appelé état *fondamental* et l'état correspondant à l'atome *ionisé*. On les représente habituellement dans un diagramme énergétique sous la forme de traits horizontaux. Seul l'état fondamental est stable. Les autres états sont soit instables, soit *métastables*<sup>1</sup>.

Il existe plusieurs mécanismes qui permettent à l'atome de passer d'un état électronique à l'autre. Pour qu'un électron passe d'un état d'énergie  $E_1$  à un état d'énergie  $E_2 > E_1$ , l'atome doit absorber une quantité d'énergie (sous forme radiative, cinétique...)  $\Delta E = E_2 - E_1$ . Inversement, pour qu'il passe d'un état  $E_2$  à un état  $E_1 < E_2$ , l'atome doit perdre cette même quantité d'énergie, le plus souvent sous forme radiative via l'émission d'un photon, ou alors par transition non-radiative via un choc avec un autre atome.

#### Absorption et modes d'émission

À l'équilibre thermodynamique, les atomes du gaz existent dans divers états électronique et pas seulement dans l'état fondamental. Il existe nécessairement des échanges radiatifs entre ces atomes du fait de tous les mouvements microscopiques. Ces échanges sont de trois types.

- **Absorption :**

Pour passer de l'état énergétique  $E_1$  à l'état énergétique immédiatement supérieur  $E_2$ , l'atome peut absorber de l'énergie sous forme radiative via un photon d'énergie  $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ .

Le système est soumis à un flux de photons dont la densité énergétique est notée  $u(\nu)$ . Pendant une durée élémentaire  $dt$ , le nombre élémentaire  $dN_{1\text{abs}}$  d'atomes qui vont passer de l'état  $E_1$  à  $E_2$  par absorption d'un photon est proportionnel :

- au nombre d'atomes dans l'état  $E_1$ ,
- à la densité énergétique du flux lumineux  $u(\nu)$ ,
- à la durée  $dt$  d'exposition du système au flux.

On peut donc écrire

$$dN_{2\text{abs}} = CN_1u(\nu)dt.$$

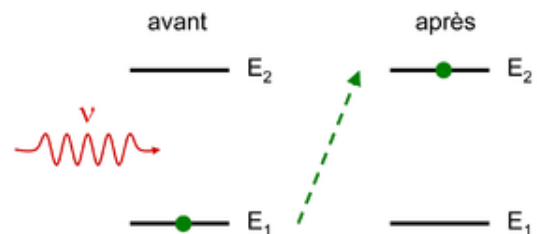


FIGURE 1 – Absorption

- **Émission spontanée :**

Les états d'énergie supérieure à celle du fondamental sont instables et l'atome perd spontanément l'énergie qu'il a acquise lors de l'absorption du photon, au bout d'un temps plus ou moins long. Cette désexcitation radiative s'accompagne de l'émission d'un autre photon de même énergie  $h\nu = E_2 - E_1$ . Le nombre élémentaire  $dN_{2\text{e sp}}$  d'atomes qui émettent spontanément un photon d'énergie  $h\nu = E_2 - E_1$  est proportionnel :

1. c'est-à-dire instables à « long terme », mais observables à court-terme, donnant lieu par exemple à de la fluorescence ou de la phosphorescence.

- au nombre d'atomes dans l'état excité  $N_2$ ,
- à la durée élémentaire d'observation  $dt$ .

On peut donc écrire (en comptant négativement la perte d'atomes dans le niveau  $E_2$ ) :

$$dN_{2_{\text{sp}}} = -AN_2dt.$$

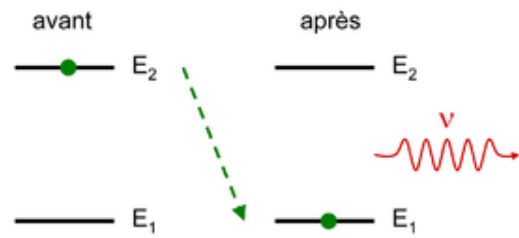


FIGURE 2 – Émission spontanée.

### • Émission induite / stimulée) :

On peut montrer que le gaz ne peut vérifier la statistique de Maxwell-Boltzmann à l'équilibre avec uniquement ces deux modes d'échange radiatif. Il y a nécessairement un mode d'émission, appelée émission induite (ou stimulée), dont le processus est intimement lié au processus d'absorption. Cette désexcitation de l'atome excité est provoquée par un autre photon, incident, appelé *photon inducteur*. À la suite du retour à l'état fondamental de l'atome, il y a émission de deux photons, le photon inducteur d'une part et le *photon induit* (par la désexcitation) d'autre part. Pendant une durée  $dt$ , la probabilité d'émission spontanée pour un atome de niveau  $E_2$  est la même que la probabilité d'absorption pour un atome de niveau  $E_1$ . Ainsi le nombre  $dN_{2_{\text{ind}}}$  d'atomes se désexcitant par émission induite pendant  $dt$  s'écrit :

$$dN_{2_{\text{ind}}} = CN_2u(\nu)dt.$$

Le photon émis lors d'une désexcitation induite par un autre photon a rigoureusement la même fréquence, la même phase, la même polarisation, la même direction de propagation que le photon inducteur de la désexcitation. Il est alors impossible de distinguer le photon induit du photon inducteur.

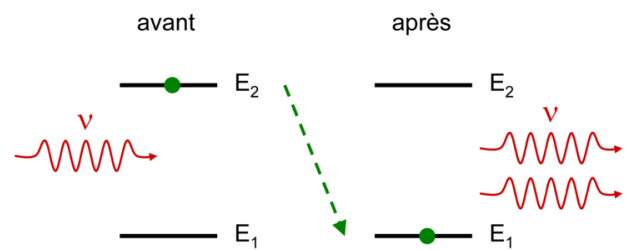


FIGURE 3 – Émission stimulée ou induite.

## II.2. Réalisation

Le mot « laser » est un acronyme de l'anglais « Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation ». Un laser est donc, littéralement, un amplificateur de lumière faisant appel à l'émission stimulée (ou induite). Le premier dispositif de ce type a été réalisé en 1960 par l'Américain Theodore H. Maiman, en s'appuyant sur les idées de ses compatriotes Charles H. Townes et Arthur L. Schawlow. Quelques années auparavant, en 1952, Townes et les Soviétiques Nikolai G. Basov et Alexandre M. Prokhorov avaient proposé le principe du maser, qui porte sur les micro-ondes alors que le laser porte sur les longueurs d'onde optiques.

### **L'inversion de population**

L'émission stimulée par un atome (ou une molécule) produit un nouveau photon identique au photon incident. Dans un laser, cela se fait à grande échelle, sur un très grand nombre d'atomes ou molécules identiques. C'est pourquoi un laser a la particularité d'émettre une onde lumineuse intense dont la direction, la fréquence et la phase sont très bien contraintes. Il s'agit d'une lumière dite *cohérente*, contrairement par exemple à celle émise par une ampoule à filament, qui émet de nombreuses ondes de fréquences et phases diverses et ce dans toutes les directions.

Cependant, d'après la loi de Maxwell-Boltzmann, les populations  $N_1$  et  $N_2$  d'atomes respectivement dans l'état d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  vérifient à l'équilibre thermique à la température  $T$  :

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}}.$$

Par conséquent la majorité des atomes se trouve dans l'état d'énergie le plus bas.

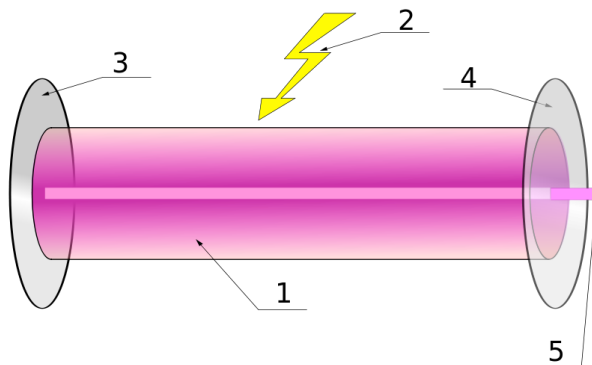
Or pour obtenir un effet d'émission stimulée sur un grand nombre d'atomes, il faut que ces atomes soient pour la plupart dans le niveau d'énergie supérieur  $E_2$ , et non dans leur niveau inférieur  $E_1$ . Pour obtenir cela il faut fournir de l'énergie au milieu matériel, de façon à maintenir une population  $N_2 > N_1$ . C'est ce qu'on appelle réaliser une *inversion de population*.

### L'effet LASER

On réalise l'inversion de population par un procédé appelé « pompage optique » (excitation lumineuse) ou par excitation électrique. Alors un des atomes excités émet un photon de fréquence  $\nu = (E_2 - E_1)/h$  par émission spontanée. En arrivant sur un autre atome excité, ce photon peut déclencher une émission stimulée, à l'issue de laquelle on obtient deux photons identiques et en phase. Ces deux photons peuvent à leur tour donner lieu à deux émissions stimulées, d'où deux nouveaux photons, etc. Le nombre de photons identiques et en phase qui traversent le milieu se multiplie très rapidement. C'est l'effet laser, qui consiste en l'amplification d'un rayonnement très cohérent (spectralement pur et directif).

### Éléments constitutifs du laser

Pour obtenir un effet laser efficace, on place le milieu optiquement actif - c'est-à-dire les atomes qui subissent l'inversion de population et l'émission stimulée - dans une cavité entre deux miroirs disposés face à face. Ainsi, chaque photon fait plusieurs allers et retours, et provoque donc de nombreuses émissions induites. Il reste à aménager une « ouverture » pour qu'une partie du rayonnement s'échappe de la cavité, formant ainsi le rayon laser. Pour ce faire, il suffit qu'un des deux miroirs soit partiellement réfléchissant. La longueur d'onde, ou la fréquence, du faisceau émis est contrainte de façon très précise par les dimensions de la cavité. En effet, la longueur d'onde des ondes lumineuses allant et venant dans la cavité et donnant lieu à l'effet laser doit être un diviseur entier de la longueur parcourue pendant un aller-retour de la cavité. Il s'agit d'une condition d'interférences constructives, qui définit les *modes propres* de la cavité. Sans cela, il se produirait des interférences destructives entre les ondes se propageant dans un sens et celles se propageant dans l'autre. Pour obtenir la longueur d'onde désirée, on peut donc jouer sur la longueur de la cavité.



1. milieu excitable
2. énergie de pompage
3. miroir totalement réfléchissant
4. miroir semi-réfléchissant
5. faisceau laser

FIGURE 4 – Schéma de principe du LASER

### III. Application à la théorie des collisions pour les réactions chimiques

La vitesse d'une réaction est définie par la variation des quantités de réactifs ou de produits observée au cours du temps. Il s'agit donc d'une grandeur macroscopique qui s'applique à un grand ensemble de molécules. Il en est de même des concepts qui en dérivent tels que la loi de vitesse et l'ordre de réaction. Du point de vue microscopique, on essaie de se représenter la réaction au niveau des molécules individuelles.

La transformation chimique se traduit par une redistribution des électrons et / ou d'atomes qui s'accompagne de la rupture de certaines liaisons et l'établissement d'autres liaisons chimiques. La théorie de la réaction chimique essaie d'établir le lien entre les observations effectuées au niveau macroscopique et la manière dont se passe la réaction au niveau moléculaire.

Pour développer cette théorie, on considère séparément les réactions s'effectuant en une seule étape. De telles réactions qui ne peuvent pas être décomposées en étapes plus simples sont appelées réactions élémentaires ou *processus élémentaires*.

#### III.1. Chocs bimoléculaires

Nous considérerons tout d'abord les réactions bimoléculaires en phase gazeuse. Pour que la réaction se produise, les deux entités chimiques A et B doivent entrer en contact. La vitesse de la transformation est donc proportionnelle au nombre de chocs bimoléculaires entre A et B par unité de temps, autrement appelé *facteur de fréquence des chocs*, et noté  $Z_{AB}$ .

Il est assez intuitif de comprendre que la fréquence de ces chocs est elle-même proportionnelle à la concentration  $C_A$  et  $C_B$  de chacune des entités :

$$Z_{AB} \propto C_A \cdot C_B.$$

Par ailleurs, en utilisant la distribution statistique de Maxwell-Boltzmann pour prendre en compte l'influence de la vitesse des molécules, on peut calculer l'influence de la température sur le facteur de fréquence des chocs.

Pour deux molécules A et B différentes de diamètres respectifs  $d_A$  et  $d_B$  et de masses  $m_A$  et  $m_B$ , on obtient finalement

$$Z_{AB} = \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \mathcal{N}_A^2 C_A C_B.$$

avec  $\sigma$  la *section de choc* qui se calcule par  $\sigma = \pi d^2$  avec  $d = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$ ,  $\mu$  la *masse réduite* qui se calcule par  $\mu = \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)^{-1} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ , et  $\mathcal{N}_A$  la constante d'Avogadro.

Si l'on considère alors que tous les chocs entre molécules doivent donner lieu à une réaction, alors la vitesse de réaction devrait être représentée par  $Z_{AB}$ . Ce modèle simpliste n'est pas acceptable pour trois raisons :

- Les vitesses de réactions calculées directement à partir de la fréquence des chocs bimoléculaires sont beaucoup plus grandes que les valeurs observées expérimentalement, d'un facteur qui peut atteindre  $10^{12}$  à  $10^{20}$  !
- L'influence de la température sur la vitesse de réaction suit généralement la loi d'Arrhenius, qui fait intervenir un terme en  $e^{-\frac{E}{k_B T}}$  et non pas seulement un terme en  $\sqrt{T}$ .
- On constate que les ordres de grandeurs des vitesses de réactions varient dans des proportions énormes (de 1 à  $10^5$ ). Autrement dit, il y a des réactions extrêmement rapides et d'autres extrêmement lentes. L'échelle de ces variations est beaucoup plus grande que ne laisse prévoir l'influence de la taille et de la masse des molécules (de 1 à  $10^2$ ).

On doit donc considérer que tous les chocs bimoléculaires ne sont pas efficaces. Deux facteurs sont à prendre en compte :

- Premièrement, il faut que le choc entre les deux molécules se fasse avec une énergie suffisante pour que les liaisons puissent se rompre. Cette énergie est caractérisée par l'*énergie d'activation*  $E_a$ , donnée par mole de molécules.

- Deuxièmement, il faut que les molécules se présentent dans une orientation favorable pour que la réaction puisse avoir lieu. C'est ce qu'on appelle le *facteur stérique*.

### III.2. Énergie d'activation

L'énergie cinétique des molécules dépend de leur masse et de leur vitesse. Or, dans le gaz, toutes les molécules n'ont pas la même vitesse, ni toutes la même masse. De façon similaire, on peut appliquer la statistique de Maxwell-Boltzmann à la distribution de l'énergie cinétique des molécules. La proportion de molécules ayant une énergie suffisante est alors proportionnelle au facteur de Boltzmann  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , ce qui conduit à une loi de vitesse molaire du type

$$v = \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} e^{-\frac{E_a}{RT}} C_A C_B.$$

On a bien une loi de vitesse du type  $v = k \cdot C_A \cdot C_B$  correspondant à un acte élémentaire bimoléculaire, avec une constante de vitesse

$$k = \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

En première approximation, cette relation est compatible avec l'équation empirique d'Arrhenius,  $k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , sous réserve que le facteur exponentiel l'emporte sur la variation en  $\sqrt{T}$  qui interviendrait dans le facteur pré-exponentiel  $k_0$ .

### III.3. Facteur stérique

Dans ce qui précède, on a assimilé les molécules à de simples sphères de diamètres  $d_A$  et  $d_B$ . En fait, ceci n'est vrai que pour des atomes ou des ions monoatomiques. Dans tous les autres cas, il faudrait tenir compte de leur forme réelle pour pouvoir calculer avec une meilleure approximation la section de choc  $\sigma$  entre les deux molécules. Cette section de choc représente en quelque sorte la surface effective moyenne de rencontre des molécules. En pratique, même si on estime convenablement la section de choc entre deux molécules en tenant compte de leur forme, ce qu'il n'est possible de faire que dans des cas simples, les coefficients de vitesse estimés théoriquement par la relation

$$k = \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

sont généralement beaucoup plus grands que les valeurs déterminées expérimentalement. Cela s'interprète en considérant que, même s'ils ont une énergie suffisante, tous les chocs ne conduisent pas nécessairement la transformation. On dit que tous les chocs ne sont pas efficaces.

## Références bibliographiques

- Le LASER, 50 ans de découvertes - Reflets de la physique (Revue de la SFP), N°21 Octobre 2010<sup>2</sup>
- LE LASER : 50 ans de découvertes - Nicolas TREPS et Fabien BRETENAKER - 2010, EDP Sciences.
- Cours de Cinétique Chimique en ligne (UNISCIEL) - Les bases de la Théorie<sup>3</sup>

2. [https://www.refletsdelaphysique.fr/articles/refdp/pdf/2010/04/refdp\\_21-Laser.pdf](https://www.refletsdelaphysique.fr/articles/refdp/pdf/2010/04/refdp_21-Laser.pdf)

3. [http://uel.unisciel.fr/chimie/cinet/cinet\\_ch05/co/apprendre\\_ch5\\_01.html](http://uel.unisciel.fr/chimie/cinet/cinet_ch05/co/apprendre_ch5_01.html)