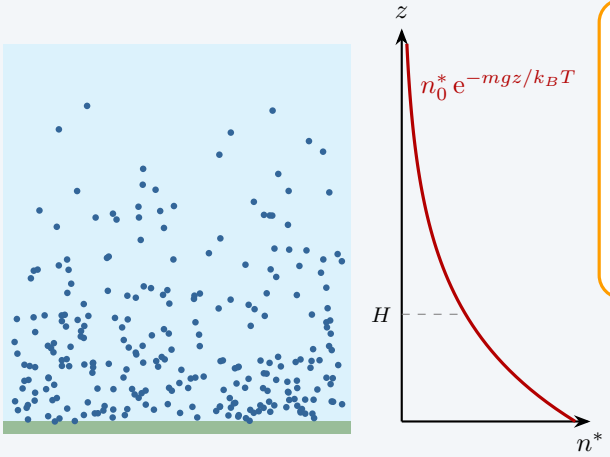
LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

Classes préparatoires aux grandes écoles
MP — Physique-chimie
Année 2026-2027

T2 THERMODYNAMIQUE

Facteur de Boltzmann

Échelles micro, méso et macroscopique — Atmosphère isotherme — Poids de Boltzmann — Particule indépendante et thermostat — Comparaison de $k_B T$ aux écarts d'énergie — Sédimentation et centrifugation



> *Je suis conscient de n'être qu'un individu luttant faiblement contre le courant de l'époque.*
>
> — Ludwig Boltzmann, *Leçons sur la théorie des gaz*, avant-propos du tome II (1898)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Facteur de Boltzmann »

T2 — Facteur de Boltzmann

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Situer les échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique et donner les ordres de grandeur associés.
- Établir la loi de l'atmosphère isotherme et l'interpréter avec le poids de Boltzmann.
- Exprimer la densité de probabilité de l'altitude d'une molécule (normalisation, altitude moyenne).
- Énoncer la loi de Boltzmann pour une particule indépendante en équilibre avec un thermostat et exploiter un rapport de probabilités.
- Comparer k_BT à des écarts d'énergie et estimer les conséquences d'une variation de température.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. Le facteur de Boltzmann est introduit **de manière inductive** à partir de l'atmosphère isotherme (statique des fluides de MPSI), puis généralisé ; le chapitre T3 l'exploite pour les systèmes à spectre discret d'énergies et les capacités thermiques. La simulation PhysioNova « Facteur de Boltzmann » montre la répartition de particules entre des niveaux d'énergie quand on fait varier la température.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Du microscopique au macroscopique . . . 3
I.1 Trois échelles . . . 3
I.2 États microscopiques et probabilités . . . 3
II Le modèle de l'atmosphère isotherme . . . 4
II.1 Loi du nivellement barométrique . . . 4
II.2 Interprétation probabiliste : le poids de Boltzmann . . . 4
III Généralisation : loi de Boltzmann . . . 6
III.1 Particule indépendante en équilibre avec un thermostat . . . 6
III.2 Rapport de probabilités . . . 7
III.3 Comparer k_BT aux écarts d'énergie . . . 7
III.4 Sensibilité à la température . . . 8
IV Applications : sédimentation et centrifugation . . . 10
IV.1 Équilibre de sédimentation . . . 10
IV.2 Centrifugation . . . 10
V Synthèse . . . 11
VI Exercices d'approfondissement . . . 12
VII Classiques des concours . . . 13

I Du microscopique au macroscopique

I.1 Trois échelles

Définition — Échelles de description R

- **Microscopique** ($\sim 10^{-10}\,\mathrm{m}$, taille d'une molécule) : chaque particule est décrite par sa position et sa vitesse (description classique) ou par sa fonction d'onde et son niveau d'énergie (description quantique).
- **Mésoscopique** ($\sim 1\,\mu\mathrm{m}$) : volume petit devant les dimensions du système, assez grand pour contenir un très grand nombre de particules ; on y définit par des moyennes la masse volumique, la pression, la température « locales ».
- **Macroscopique** ($\sim 1\,\mathrm{m}$) : celle des grandeurs d'état P, V, T, U, S… de la thermodynamique classique.

Ordres de grandeur

Nombre de molécules dans $1\,\mathrm{g}$ de matière	$\sim 10^{22}$ à 10^{23}
Taille d'une petite molécule ; distance intermoléculaire (liquide, solide)	$\sim 0{,}3\,\mathrm{nm}$
Distance intermoléculaire dans un gaz à $1\,\mathrm{bar}$ et $300\,\mathrm{K}$ ($n^* = \frac{P}{k_B T} = 2{,}4 \times 10^{25}\,\mathrm{m}^{-3}$)	$\sim 3\,\mathrm{nm}$
Molécules dans $1\,\mu\mathrm{m}^3$: gaz ; eau liquide	$2{,}4 \times 10^7$; $3{,}3 \times 10^{10}$
Libre parcours moyen dans l'air ambiant	$\sim 0{,}1\,\mu\mathrm{m}$

I.2 États microscopiques et probabilités

Un **macro-état** (défini par quelques grandeurs macroscopiques) est compatible avec un nombre gigantesque de **micro-états** (configurations détaillées des particules), entre lesquels le système passe sans cesse sous l'effet de l'agitation thermique. On ne peut ni ne veut suivre chaque particule : on raisonne en **probabilités**.

Définition — Probabilité et valeur moyenne R

La probabilité P_α d'un micro-état α est la fraction du temps que le système passe dans cet état, évaluée sur une durée longue devant les temps microscopiques ; c'est aussi la probabilité de le trouver dans cet état à un instant quelconque. Elle vérifie $\sum_\alpha P_\alpha = 1$. Une grandeur X, de valeur X_α dans l'état α, a pour valeur moyenne $\langle X \rangle = \sum_\alpha P_\alpha X_\alpha$; ses fluctuations sont mesurées par l'écart quadratique moyen $\Delta X = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2}$.

L'objectif de la thermodynamique statistique est de **déduire les propriétés macroscopiques** (énergie interne, capacité thermique, répartition dans un champ de forces…) **des propriétés microscopiques** des constituants. La question centrale de ce chapitre est : à l'équilibre à la température T, avec quelle probabilité une particule occupe-t-elle un état d'énergie donnée ?

II Le modèle de l'atmosphère isotherme

II.1 Loi du nivellement barométrique

Atmosphère isotherme R D

On modélise l'atmosphère par un gaz parfait de masse molaire M, en équilibre à la température T uniforme, dans le champ de pesanteur $\vec{g} = -g\vec{u}_z$ uniforme. Alors

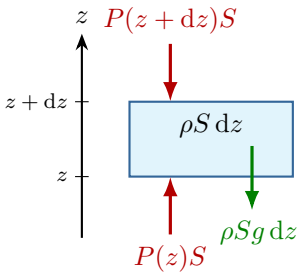
$$P(z) = P_0\,\mathrm{e}^{-z/H} \qquad n^*(z) = n_0^*\,\mathrm{e}^{-z/H} \qquad H = \frac{RT}{Mg} = \frac{k_B T}{mg}$$

où $m = \frac{M}{N_A}$ est la masse d'une molécule, $k_B = \frac{R}{N_A} = 1{,}38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$ la constante de Boltzmann, et H la **hauteur caractéristique** (ou hauteur d'échelle) : la pression est divisée par e quand on s'élève de H.

Démonstration. La tranche de gaz comprise entre z et $z + \mathrm{d}z$, de section S, est à l'équilibre sous son poids $-\rho S g\,\mathrm{d}z\,\vec{u}_z$ et les forces de pression $P(z)S\vec{u}_z$ et $-P(z+\mathrm{d}z)S\vec{u}_z$. En projetant : $\dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z} = -\rho g$ (loi de la statique des fluides). Pour un gaz parfait, $\rho = \frac{PM}{RT}$, d'où

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z} = -\frac{Mg}{RT}P = -\frac{P}{H}, \qquad P(z) = P_0\,\mathrm{e}^{-z/H}.$$

Comme $P = n^* k_B T$ avec T uniforme, la densité particulaire n^* suit la même loi.



Ordres de grandeur

Air ($M = 29\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) : $H = 8{,}0\,\mathrm{km}$ à $273\,\mathrm{K}$, $8{,}4\,\mathrm{km}$ à $288\,\mathrm{K}$. Sur $10\,\mathrm{m}$, la pression varie de $1{,}2\times10^{-3}$ en valeur relative : dans un récipient de laboratoire, la pression d'un gaz est uniforme. Pour une molécule d'air, $\frac{mg\times 1\,\mathrm{m}}{k_B T} \approx 1{,}1 \times 10^{-4}$ à $300\,\mathrm{K}$: l'énergie potentielle de pesanteur sur un mètre est minuscule devant $k_B T$.

Remarque

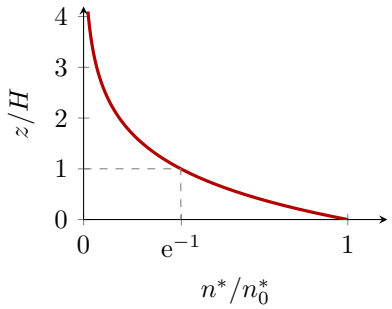
Validité. L'atmosphère réelle n'est pas isotherme : dans la troposphère (jusqu'à $11\,\mathrm{km}$ environ), la température décroît d'environ $6{,}5\,\mathrm{K\cdot km^{-1}}$. Le modèle isotherme reste une bonne approximation sur quelques kilomètres (voir les classiques). Il suppose aussi un mélange de composition uniforme (brassage), ce qui est vrai jusqu'à $100\,\mathrm{km}$ environ.

II.2 Interprétation probabiliste : le poids de Boltzmann

La fraction des molécules situées entre z et $z + \mathrm{d}z$ est proportionnelle à $n^*(z)\,\mathrm{d}z$. C'est aussi la **probabilité** pour qu'une molécule donnée, suivie au cours du temps, se trouve à cette altitude :

$$\mathrm{d}P(z) = A\,\exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)\mathrm{d}z = A\,\exp\left(-\frac{E_p(z)}{k_B T}\right)\mathrm{d}z,$$

où $E_p(z) = mgz$ est l'énergie potentielle de pesanteur de la molécule.



Définition — Facteur et poids de Boltzmann R

Le **facteur de Boltzmann** est $\exp\left(-\frac{E}{k_BT}\right)$. Dans l'atmosphère isotherme, la probabilité qu'une molécule ait une altitude comprise entre z et $z+\mathrm{d}z$ est proportionnelle au facteur de Boltzmann de son énergie potentielle : $\mathrm{d}P = A\,\mathrm{e}^{-E_p(z)/k_BT}\mathrm{d}z$ est le **poids de Boltzmann**.

Normalisation et altitude moyenne R D

Pour une colonne de hauteur infinie, la condition $\int_0^\infty \mathrm{d}P = 1$ donne $A = \frac{1}{H}$:

$$\mathrm{d}P(z) = \frac{1}{H}\,\mathrm{e}^{-z/H}\,\mathrm{d}z \qquad \langle z\rangle = H \qquad \langle E_p\rangle = mg\langle z\rangle = k_BT$$

Démonstration. $\int_0^\infty \mathrm{e}^{-z/H}\mathrm{d}z = H$, d'où $A = \frac{1}{H}$. Puis $\langle z\rangle = \int_0^\infty z\,\frac{\mathrm{e}^{-z/H}}{H}\mathrm{d}z = H$ (intégration par parties). L'énergie potentielle moyenne d'une molécule vaut $mgH = k_BT$: la hauteur d'échelle est l'altitude à laquelle l'énergie potentielle égale l'énergie thermique k_BT.

Deux tendances antagonistes R

- L'**énergie potentielle** favorise les états de basse énergie : les molécules « tombent ».
- L'**agitation thermique**, d'énergie caractéristique k_BT, les disperse vers les états d'énergie plus élevée.

La répartition d'équilibre résulte de la compétition : un état d'énergie E est d'autant moins probable que $\frac{E}{k_BT}$ est grand. Quand T augmente, H augmente : l'atmosphère « gonfle ».

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 — Pression au sommet de l'Everest ✦✧✧✧✧

On modélise l'atmosphère par de l'air ($M = 29{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) isotherme à $T = 288\,\mathrm{K}$, avec $P_0 = 1{,}013\,\mathrm{bar}$ au niveau de la mer et $g = 9{,}81\,\mathrm{m\cdot s^{-2}}$.

Q-1) Calculer la hauteur caractéristique H.

Q-2) En déduire la pression au sommet de l'Everest ($8849\,\mathrm{m}$). La valeur mesurée est d'environ $0{,}34\,\mathrm{bar}$; commenter.

Q-3) À quelle altitude se trouve la moitié de la masse de l'atmosphère ?

Q-4) L'atmosphère de Mars est formée de CO_2 ($M = 44{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) à environ $210\,\mathrm{K}$, avec $g_{\text{Mars}} = 3{,}71\,\mathrm{m\cdot s^{-2}}$. Calculer sa hauteur d'échelle et le rapport des pressions entre le sommet d'Olympus Mons ($21{,}9\,\mathrm{km}$ au-dessus du niveau de référence) et ce niveau.

Correction

Q-1) $H = \frac{RT}{Mg} = \frac{8{,}314\times 288}{0{,}0290\times 9{,}81} = 8{,}42\,\mathrm{km}$.

Q-2) $P = P_0\,\mathrm{e}^{-8{,}849/8{,}42} = 0{,}349P_0 = 0{,}354\,\mathrm{bar}$. L'accord est bon (à $4\,\%$) ; l'écart vient de la décroissance de T avec l'altitude (air plus froid, donc plus dense, ce qui fait diminuer P plus vite).

Q-3) La masse au-dessus de l'altitude z est proportionnelle à $P(z)$ (chaque couche supporte le poids de ce qui est au-dessus) : $P(z_{1/2}) = \frac{P_0}{2}$, soit $z_{1/2} = H\ln 2 = 5{,}8\,\mathrm{km}$.

Q-4) $H_{\text{Mars}} = \frac{8{,}314\times210}{0{,}0440\times3{,}71} = 10{,}7\,\text{km}$: plus grande que sur Terre malgré un gaz plus lourd et plus froid, car g est petit. $\frac{P}{P_0} = \mathrm{e}^{-21{,}9/10{,}7} = 0{,}13$.

EXERCICE 2 Probabilité de trouver une molécule en altitude

On suit une molécule de diazote ($M = 28\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans une atmosphère isotherme à $300\,\text{K}$, supposée infinie.

Q-1) Calculer H. Quelle est la probabilité que la molécule soit à une altitude supérieure à $10\,\text{km}$? supérieure à $50\,\text{km}$?

Q-2) Calculer la probabilité qu'elle soit dans la tranche $[0; 100\,\text{m}]$. Comparer à $\frac{100\,\text{m}}{H}$ et commenter.

Correction

Q-1) $H = \frac{8{,}314\times300}{0{,}028\times9{,}81} = 9{,}08\,\text{km}$. $P(z > z_1) = \int_{z_1}^{\infty} \frac{\mathrm{e}^{-z/H}}{H}\mathrm{d}z = \mathrm{e}^{-z_1/H}$: $0{,}33$ au-dessus de $10\,\text{km}$, $4{,}1\times10^{-3}$ au-dessus de $50\,\text{km}$.

Q-2) $1 - \mathrm{e}^{-0{,}1/9{,}08} = 1{,}095\times10^{-2}$, très proche de $\frac{0{,}1}{9{,}08} = 1{,}101\times10^{-2}$: sur une hauteur petite devant H, la densité de probabilité est pratiquement uniforme.

III Généralisation : loi de Boltzmann

III.1 Particule indépendante en équilibre avec un thermostat

Loi de Boltzmann (admise) R

Soit une particule **indépendante** (ses interactions avec les autres particules sont négligeables dans le calcul de son énergie), en équilibre avec un **thermostat** à la température T (le reste du système, ou le milieu extérieur, avec lequel elle échange de l'énergie). La probabilité qu'elle occupe un état quantique (non dégénéré) d'énergie E_i est proportionnelle au facteur de Boltzmann :

$$P_i = A\,\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) = A\,\mathrm{e}^{-\beta E_i} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

La constante A est fixée par la normalisation $\sum_i P_i = 1$ (chapitre T3).

Remarque

Description classique ou quantique. En mécanique quantique, l'énergie d'une particule confinée ne prend que des valeurs discrètes E_i (spectre discret, MPSI) : la loi s'applique aux états. Dans l'atmosphère, la position varie continûment : on écrit une **densité** de probabilité, $\mathrm{d}P = A\,\mathrm{e}^{-E(z)/k_B T}\mathrm{d}z$. Les deux points de vue se rejoignent quand les niveaux sont très serrés devant $k_B T$ (chapitre T3, approximation classique).
Niveaux dégénérés (hors programme). Si g_i états distincts ont la même énergie E_i, la probabilité d'occuper le **niveau** E_i vaut $g_i A\,\mathrm{e}^{-E_i/k_B T}$. Le programme se limite aux niveaux non dégénérés.

III.2 Rapport de probabilités

Rapport des populations de deux états R D

Pour deux états d'énergies $E_1 < E_2$, la constante A disparaît du rapport :

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{\langle N_2 \rangle}{\langle N_1 \rangle} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}\right)$$

où $\langle N_i \rangle = N P_i$ est la population moyenne de l'état i dans un système de N particules indépendantes.

- $E_2 - E_1 \gg k_B T$: l'état supérieur est pratiquement vide ; le degré de liberté correspondant est « gelé ».
- $E_2 - E_1 \ll k_B T$: les deux états sont presque également peuplés.
- À l'équilibre, et à toute température, l'état d'énergie la plus basse est le plus peuplé.

Démonstration. Il suffit de faire le rapport $\frac{A\,\mathrm{e}^{-\beta E_2}}{A\,\mathrm{e}^{-\beta E_1}}$. On retrouve l'atmosphère : $\frac{n^*(z_2)}{n^*(z_1)} = \mathrm{e}^{-mg(z_2-z_1)/k_BT}$.

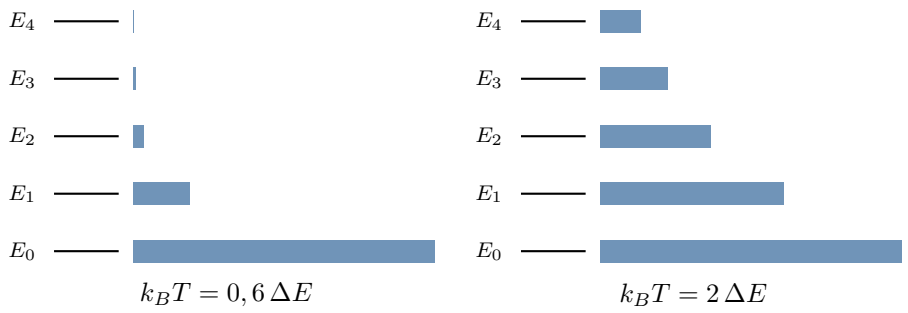


Fig. 1 : Populations relatives (longueur des barres, normalisée à celle du fondamental) de niveaux équidistants d'écart ΔE, à deux températures. Le fondamental reste toujours le plus peuplé ; les populations s'égalisent quand T augmente.

Remarque

Inversion de population. Un état excité plus peuplé qu'un état inférieur correspond formellement à une « température négative ». Ce n'est pas un état d'équilibre thermique : on l'obtient en apportant de l'énergie par un procédé sélectif (pompage optique ou électrique), et c'est le principe du laser.

III.3 Comparer k_BT aux écarts d'énergie

☞ Méthode — Un degré de liberté est-il actif ? M

1. Évaluer k_BT : $4{,}1 \times 10^{-21}\,\mathrm{J} \approx 26\,\mathrm{meV} \approx \frac{1}{40}\,\mathrm{eV}$ à $300\,\mathrm{K}$; par mole, $RT = 2{,}5\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.
2. Évaluer l'écart ΔE entre le niveau fondamental et le premier niveau excité du degré de liberté étudié.
3. Conclure : $\frac{\Delta E}{k_BT} \gg 1$ (au-delà de 5 à 10) : niveau excité vide, mouvement gelé ; $\frac{\Delta E}{k_BT} \ll 1$: niveaux peuplés à peu près également, comportement classique ; $\frac{\Delta E}{k_BT} \sim 1$: situation intermédiaire, très sensible à T.
4. Une température caractéristique $\theta = \frac{\Delta E}{k_B}$ résume la comparaison : le degré de liberté est actif pour $T \gg \theta$.

Ordres de grandeur

Phénomène	Écart ΔE typique	À $300\,\mathrm{K}$ ($k_BT = 26\,\mathrm{meV}$)
Excitation électronique d'un atome	1 à $10\,\mathrm{eV}$	gelée ($\theta \sim 10^4$ à $10^5\,\mathrm{K}$)
Vibration d'une molécule diatomique	$0,1$ à $0,5\,\mathrm{eV}$	gelée ou presque ($\theta \sim 10^3\,\mathrm{K}$)
Rotation d'une molécule (sauf H_2)	$0,1$ à $1\,\mathrm{meV}$	largement excitée ($\theta \sim 1$ à $10\,\mathrm{K}$)
Spin électronique dans $B = 1\,\mathrm{T}$	$0{,}12\,\mathrm{meV}$	niveaux presque équipeuplés
Molécule d'air élevée de $1\,\mathrm{m}$	$3 \times 10^{-6}\,\mathrm{meV}$	effet négligeable
Liaison hydrogène ; liaison covalente	$\sim 0{,}2\,\mathrm{eV}$; $\sim 4\,\mathrm{eV}$	stable ; très stable

III.4 Sensibilité à la température

Effet d'une variation de température R D

Le rapport $r = \frac{P_2}{P_1} = \mathrm{e}^{-\Delta E/k_BT}$ vérifie

$$\frac{\mathrm{d}r}{r} = \frac{\Delta E}{k_BT}\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

Lorsque $\Delta E \gg k_BT$, une petite variation relative de température entraîne une variation relative **beaucoup plus grande** de la population excitée : les phénomènes « activés » (vitesse des réactions chimiques, loi d'Arrhenius ; conductivité des semi-conducteurs ; évaporation) sont très sensibles à T.

Démonstration. $\ln r = -\frac{\Delta E}{k_BT}$, d'où $\frac{\mathrm{d}r}{r} = \frac{\Delta E}{k_BT^2}\mathrm{d}T$.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Le facteur de Boltzmann contient $-\frac{E}{k_BT}$: le signe moins est essentiel (les états de haute énergie sont **moins** probables). Pour un niveau d'énergie négative ($-\varepsilon$), le facteur $\mathrm{e}^{+\varepsilon/k_BT}$ est supérieur à 1 : c'est normal.
- Comparer des grandeurs de même nature : énergie **par particule** avec k_BT, énergie **molaire** avec RT.
- Une augmentation de T n'augmente pas toutes les probabilités : elle diminue celle du fondamental et augmente celles des états excités.
- La loi de Boltzmann ne s'applique qu'à l'**équilibre**, pour des particules **indépendantes** en contact avec un thermostat.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 3 — **Sensibilité d'une population excitée** ✦✧✧✧✧

Un état excité est situé $\Delta E = 0{,}100\,\mathrm{eV}$ au-dessus du fondamental.

Q-1) Calculer le rapport des populations à $300\,\mathrm{K}$ et à $330\,\mathrm{K}$.

Q-2) Retrouver l'ordre de grandeur de la variation relative à l'aide de la formule différentielle du cours. Pourquoi l'accord n'est-il qu'approximatif ?

Correction

Q-1) $k_BT = 25{,}85\,\text{meV}$ à $300\,\text{K}$: $r = \text{e}^{-3{,}868} = 0{,}0209$; à $330\,\text{K}$ ($28{,}44\,\text{meV}$) : $r = \text{e}^{-3{,}516} = 0{,}0297$. Hausse de $42\,\%$ pour $10\,\%$ de hausse de T.

Q-2) $\frac{\Delta r}{r} \approx 3{,}87 \times 0{,}10 = 39\,\%$. L'écart avec $42\,\%$ vient de ce que la variation de T n'est pas infinitésimale (l'exponentielle est convexe).

EXERCICE 4 — Vibrations moléculaires gelées ou non

L'écart entre les deux premiers niveaux de vibration vaut $0{,}289\,\text{eV}$ pour N_2 et $0{,}0266\,\text{eV}$ pour I_2 (molécule lourde à liaison faible).

Q-1) Calculer les températures caractéristiques $\theta = \frac{\Delta E}{k_B}$.

Q-2) Calculer le rapport des populations des deux premiers niveaux à $300\,\text{K}$ et à $1000\,\text{K}$ pour chaque molécule. Conclure.

Correction

Q-1) $\theta_{N_2} = \frac{0{,}289}{8{,}617\times10^{-5}} = 3350\,\text{K}$; $\theta_{I_2} = 309\,\text{K}$.

Q-2) N_2 : $\text{e}^{-11{,}2} = 1{,}4\times10^{-5}$ à $300\,\text{K}$, $3{,}5\times10^{-2}$ à $1000\,\text{K}$; I_2 : $0{,}36$ à $300\,\text{K}$, $0{,}73$ à $1000\,\text{K}$. La vibration de N_2 est gelée à température ambiante, et encore peu excitée à $1000\,\text{K}$; celle de I_2 est déjà largement excitée à $300\,\text{K}$. Ces résultats expliquent les capacités thermiques (chapitre T3).

EXERCICE 5 — Atomes d'hydrogène excités dans une étoile

Le premier niveau excité de l'atome d'hydrogène est situé $10{,}2\,\text{eV}$ au-dessus du fondamental et comporte 4 états de même énergie (contre 1 pour le fondamental, spin non compté).

Q-1) Exprimer le rapport $\frac{N_2}{N_1}$ des nombres d'atomes dans ces deux niveaux à la température T, en tenant compte des dégénérescences.

Q-2) Calculer ce rapport à la surface du Soleil ($5800\,\text{K}$) et à la surface de Véga ($9600\,\text{K}$). Pourquoi les raies de Balmer, qui partent du niveau 2, sont-elles intenses dans les étoiles de type Véga ?

Correction

Q-1) Chaque état a la probabilité $A\,\text{e}^{-E/k_BT}$: $\frac{N_2}{N_1} = 4\,\text{e}^{-\Delta E/k_BT}$.

Q-2) $k_BT = 0{,}500\,\text{eV}$ (Soleil) : $\frac{N_2}{N_1} = 4\,\text{e}^{-20{,}4} = 5{,}5\times10^{-9}$; $k_BT = 0{,}827\,\text{eV}$ (Véga) : $4\,\text{e}^{-12{,}33} = 1{,}8\times10^{-5}$, plus de trois mille fois plus. L'absorption des raies de Balmer exige des atomes dans le niveau 2 : leur nombre croît extrêmement vite avec T (au-delà, l'ionisation finit par vider le niveau 2).

EXERCICE 6 — Thermistance et loi d'Arrhenius

Q-1) Dans un semi-conducteur pur, la densité de porteurs est proportionnelle à $\exp\left(-\frac{E_g}{2k_BT}\right)$. Pour le silicium ($E_g = 1{,}12\,\text{eV}$), de quel facteur la conductivité est-elle multipliée entre $300\,\text{K}$ et $310\,\text{K}$ (on néglige les autres dépendances en T) ?

Q-2) La constante de vitesse d'une réaction suit la loi d'Arrhenius $k = k_0\,\text{e}^{-E_a/RT}$. Pour $E_a = 50\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, calculer le rapport des constantes à $35\,^\circ\text{C}$ et $25\,^\circ\text{C}$. Interpréter $\text{e}^{-E_a/RT}$.

Correction

Q-1) Facteur $\exp\left[\frac{E_g}{2k_B}\left(\frac{1}{300}-\frac{1}{310}\right)\right] = \mathrm{e}^{0{,}699} = 2{,}0$: la conductivité double pour $10\,\mathrm{K}$, d'où l'usage en thermomètre (thermistance).

Q-2) $\exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{308}\right)\right] = \mathrm{e}^{0{,}655} = 1{,}93$: règle empirique « la vitesse double tous les dix degrés ». $\mathrm{e}^{-E_a/RT}$ est un facteur de Boltzmann (molaire) : il mesure la proportion de rencontres assez énergétiques pour franchir la barrière E_a.

IV Applications : sédimentation et centrifugation

IV.1 Équilibre de sédimentation

Des particules colloïdales (grains de diamètre $\sim 0{,}1$ à $1\,\mu\mathrm{m}$) en suspension dans un liquide sont soumises à leur poids, à la poussée d'Archimède et à l'agitation thermique (mouvement brownien). Leur énergie potentielle effective est $E_p = m_{\text{app}} g z$, avec la **masse apparente** $m_{\text{app}} = (\rho - \rho_\ell)V$.

Répartition de sédimentation R

$$n^*(z) = n_0^* \exp\left(-\frac{(\rho-\rho_\ell)Vgz}{k_B T}\right) \qquad H = \frac{k_B T}{(\rho-\rho_\ell)Vg}$$

Pour des grains micrométriques, H est de quelques dizaines de micromètres : la répartition s'observe au microscope. En 1908, Jean Perrin en déduisit k_B et la constante d'Avogadro : une preuve décisive de l'existence des atomes.

IV.2 Centrifugation

Dans le référentiel d'une centrifugeuse tournant à la vitesse angulaire ω, une particule de masse m à la distance r de l'axe est soumise à la force d'inertie d'entraînement $m\omega^2 r\,\vec{u}_r$, qui dérive de l'énergie potentielle $E_p = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2$.

Répartition dans une centrifugeuse R

$$n^*(r) = n^*(0)\exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right)$$

Les particules lourdes se concentrent à la périphérie ; deux espèces de masses différentes sont inégalement enrichies : principe de la séparation isotopique par ultracentrifugation et de la séparation des macromolécules en biologie.

☞ **Exercices d'application**

EXERCICE 7 Mélange de gaz en altitude

On considère (modèle très simplifié) une atmosphère isotherme à $300\,\mathrm{K}$ où chaque constituant se répartit indépendamment des autres selon sa propre hauteur d'échelle.

Q-1) Calculer les hauteurs d'échelle de l'hélium ($4\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) et du diazote ($28\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$).

Q-2) De quel facteur la proportion d'hélium par rapport au diazote est-elle multipliée entre le sol et $100\,\mathrm{km}$?

Correction

Q-1) $H_{\mathrm{He}} = \frac{RT}{M_{\mathrm{He}}g} = 63{,}6\,\mathrm{km}$; $H_{\mathrm{N_2}} = 9{,}08\,\mathrm{km}$.

Q-2) $\frac{n_{\mathrm{He}}}{n_{\mathrm{N_2}}}(z) = \frac{n_{\mathrm{He}}}{n_{\mathrm{N_2}}}(0)\exp\left[z\left(\frac{1}{H_{\mathrm{N_2}}} - \frac{1}{H_{\mathrm{He}}}\right)\right]$; à $100\,\mathrm{km}$: $\mathrm{e}^{11{,}01-1{,}57} = \mathrm{e}^{9{,}44} \approx 1{,}3\times10^{4}$. Au-delà de $100\,\mathrm{km}$ environ, le brassage cesse et les gaz légers dominent effectivement la haute atmosphère.

EXERCICE 8 Centrifugation d'une protéine

Une solution aqueuse diluée d'une protéine de masse molaire $M = 10{,}0\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$ et de masse volumique $\rho = 1350\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$ est centrifugée à $20\,000\,\mathrm{tr\cdot min^{-1}}$, à $293\,\mathrm{K}$, dans un tube occupant la zone $6{,}0\,\mathrm{cm} < r < 7{,}0\,\mathrm{cm}$. On tient compte de la poussée d'Archimède dans le référentiel tournant.

Q-1) Montrer que l'énergie potentielle effective d'une molécule est $-\frac{1}{2}m\left(1-\frac{\rho_\ell}{\rho}\right)\omega^2 r^2$.

Q-2) Calculer le rapport des concentrations au fond et en haut du tube. Que se passerait-il sans rotation ?

Correction

Q-1) Le liquide déplacé (masse $m\frac{\rho_\ell}{\rho}$) est en équilibre relatif : la pression du liquide exerce sur la molécule une poussée $-m\frac{\rho_\ell}{\rho}\omega^2 r\vec{u}_r$, qui s'ajoute à la force d'inertie $m\omega^2 r\vec{u}_r$. La résultante $m\left(1-\frac{\rho_\ell}{\rho}\right)\omega^2 r\vec{u}_r$ dérive de l'énergie potentielle annoncée.

Q-2) $M_{\mathrm{eff}} = M\left(1-\frac{1000}{1350}\right) = 2{,}59\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$, $\omega = 2094\,\mathrm{rad\cdot s^{-1}}$; $\frac{c(7)}{c(6)} = \exp\left[\frac{M_{\mathrm{eff}}\omega^2(r_2^2-r_1^2)}{2RT}\right] = \mathrm{e}^{3{,}03} \approx 21$. Sans rotation, $\frac{M_{\mathrm{eff}}gh}{RT} \sim 10^{-4}$ pour $h = 1\,\mathrm{cm}$: la solution resterait homogène.

V Synthèse

★ À retenir

- Atmosphère isotherme : $P(z) = P_0\mathrm{e}^{-z/H}$, $H = \frac{RT}{Mg} = \frac{k_BT}{mg} \approx 8\,\mathrm{km}$.
- Poids de Boltzmann : $\mathrm{d}P(z) = \frac{1}{H}\mathrm{e}^{-mgz/k_BT}\mathrm{d}z$, altitude moyenne H, $\langle E_p\rangle = k_BT$.
- Loi de Boltzmann : pour une particule indépendante en équilibre avec un thermostat, $P_i = A\,\mathrm{e}^{-E_i/k_BT}$; $\frac{P_2}{P_1} = \mathrm{e}^{-(E_2-E_1)/k_BT}$.
- $k_BT \approx 26\,\mathrm{meV}$ à $300\,\mathrm{K}$; $R = N_Ak_B$. $\Delta E \gg k_BT$: état excité vide (gelé) ; $\Delta E \ll k_BT$: équipeuplement.
- $\frac{\mathrm{d}r}{r} = \frac{\Delta E}{k_BT}\frac{\mathrm{d}T}{T}$: phénomènes activés très sensibles à T.
- Sédimentation ($m_{\mathrm{app}} = (\rho-\rho_\ell)V$), centrifugation ($E_p = -\frac{1}{2}m\omega^2r^2$).

Pour aller plus loin

Chapitre T3 : on normalise les probabilités sur un spectre discret (fonction de partition $Z = \sum_i \mathrm{e}^{-E_i/k_BT}$), on calcule l'énergie moyenne et ses fluctuations, puis la capacité thermique d'un système à deux niveaux, et l'on établit le théorème d'équipartition qui donne les capacités thermiques des gaz et des solides.

VI Exercices d'approfondissement

EXERCICE 9 Énergie potentielle moyenne d'une colonne finie

★★★☆☆

Un gaz parfait de molécules de masse m est enfermé dans un cylindre vertical de hauteur h, à la température T. On note $H = \frac{k_BT}{mg}$ et $x = \frac{h}{H}$.

Q-1) Normaliser la densité de probabilité de l'altitude d'une molécule.

Q-2) Montrer que $\langle z\rangle = H\left(1 - \frac{x}{\mathrm{e}^x - 1}\right)$.

Q-3) Étudier les limites $h \ll H$ et $h \gg H$ et les interpréter.

Correction

Q-1) $\mathrm{d}P = A\,\mathrm{e}^{-z/H}\mathrm{d}z$ sur $[0;h]$: $A = \frac{1}{H(1-\mathrm{e}^{-x})}$.

Q-2) $\int_0^h z\,\mathrm{e}^{-z/H}\mathrm{d}z = H^2\left[1-(1+x)\mathrm{e}^{-x}\right]$, d'où $\langle z\rangle = H\frac{1-(1+x)\mathrm{e}^{-x}}{1-\mathrm{e}^{-x}} = H\left(1 - \frac{x\mathrm{e}^{-x}}{1-\mathrm{e}^{-x}}\right) = H\left(1 - \frac{x}{\mathrm{e}^x-1}\right)$.

Q-3) $x \ll 1$: $\frac{x}{\mathrm{e}^x-1} \approx 1 - \frac{x}{2}$, donc $\langle z\rangle \approx \frac{h}{2}$: la pesanteur est négligeable, répartition uniforme (cas d'un récipient de laboratoire). $x \gg 1$: $\langle z\rangle \to H$, on retrouve la colonne infinie.

EXERCICE 10 Les grains de Perrin

★★★☆☆

Une émulsion de grains sphériques de gomme-gutte, de rayon $r = 0{,}212\,\mu\mathrm{m}$ et de masse volumique $\rho = 1194\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$, est en suspension dans l'eau ($\rho_\ell = 1003\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$) à $20\,^\circ\mathrm{C}$. On compte au microscope les grains présents dans un même petit volume, à des hauteurs espacées de $10\,\mu\mathrm{m}$: 100, 83, 69, 57 (moyennes sur de nombreux comptages).

Q-1) Calculer la masse apparente d'un grain.

Q-2) Montrer que les comptages suivent une loi exponentielle et en déduire H.

Q-3) En déduire k_B puis N_A (avec $R = 8{,}314\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$). Comparer à la valeur actuelle.

Correction

Q-1) $V = \frac{4}{3}\pi r^3 = 3{,}99\times10^{-20}\,\mathrm{m^3}$, $m_{\text{app}} = (\rho-\rho_\ell)V = 191\times3{,}99\times10^{-20} = 7{,}62\times10^{-18}\,\mathrm{kg}$.

Q-2) Les rapports successifs valent $0,83$: décroissance géométrique, donc exponentielle en z. $\mathrm{e}^{-10\,\mu\mathrm{m}/H} = 0,83$ donne $H = \frac{10\,\mu\mathrm{m}}{\ln(1/0{,}83)} = 53{,}7\,\mu\mathrm{m}$.

Q-3) $k_B = \frac{m_{\text{app}}gH}{T} = \frac{7{,}62\times10^{-18}\times9{,}81\times5{,}37\times10^{-5}}{293} = 1{,}37\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$; $N_A = \frac{R}{k_B} = 6{,}07\times10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$, à $1\,\%$ de la valeur $6{,}022\times10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$. (Perrin obtint des valeurs de l'ordre de 7×10^{23} ; ses mesures et celles d'autres méthodes indépendantes convergeant vers le même nombre convainquirent les derniers sceptiques de la réalité des atomes.)

EXERCICE 11 Résonance magnétique nucléaire

En IRM, les protons de l'eau, de moment magnétique $\mu = 1{,}41 \times 10^{-26}\,\mathrm{J \cdot T^{-1}}$, sont placés dans un champ $B = 1{,}5\,\mathrm{T}$; un proton possède deux états d'énergies $\mp\mu B$ (moment parallèle ou antiparallèle au champ). Le corps humain est à $310\,\mathrm{K}$.

Q-1) Calculer $\frac{2\mu B}{k_B T}$. Conclure sur la répartition des protons entre les deux états.

Q-2) Exprimer puis calculer l'excès relatif $\frac{N_- - N_+}{N}$ de protons dans l'état de basse énergie (on fera un développement limité).

Q-3) Le signal d'IRM est proportionnel à cet excès. Pourquoi les constructeurs cherchent-ils à augmenter B ?

Correction

Q-1) $\frac{2\mu B}{k_B T} = \frac{2\times 1{,}41\times 10^{-26}\times 1{,}5}{1{,}38\times 10^{-23}\times 310} = 9{,}9\times 10^{-6} \ll 1$: les deux états sont presque également peuplés.

Q-2) $\frac{N_- - N_+}{N} = \frac{\mathrm{e}^{\beta\mu B} - \mathrm{e}^{-\beta\mu B}}{\mathrm{e}^{\beta\mu B} + \mathrm{e}^{-\beta\mu B}} = \tanh\frac{\mu B}{k_B T} \approx \frac{\mu B}{k_B T} = 4{,}9\times 10^{-6}$: environ cinq protons en excès par million.

Q-3) L'excès est proportionnel à B : un champ plus intense augmente le signal (et le rapport signal sur bruit), d'où les aimants supraconducteurs de $1{,}5$ à $3\,\mathrm{T}$, voire plus en recherche.

VII Classiques des concours

EXERCICE 12 L'atmosphère n'est pas isotherme

Dans la troposphère, la température décroît linéairement avec l'altitude : $T(z) = T_0 - \Gamma z$, avec $T_0 = 288\,\mathrm{K}$ et $\Gamma = 6{,}5\,\mathrm{K \cdot km^{-1}}$. L'air est un gaz parfait de masse molaire $M = 29{,}0\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $g = 9{,}81\,\mathrm{m \cdot s^{-2}}$.

Q-1) Établir l'équation différentielle vérifiée par $P(z)$ et montrer que $P(z) = P_0\left(1 - \frac{\Gamma z}{T_0}\right)^{\alpha}$ avec $\alpha = \frac{Mg}{R\Gamma}$. Calculer α.

Q-2) Calculer $\frac{P}{P_0}$ à $5\,\mathrm{km}$ dans ce modèle et dans le modèle isotherme à T_0. Commenter.

Q-3) Retrouver le modèle isotherme dans la limite $\Gamma \to 0$.

Q-4) Peut-on encore interpréter $n^*(z)$ par un simple facteur de Boltzmann $\mathrm{e}^{-mgz/k_B T}$? Pourquoi ?

Correction

Q-1) $\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z} = -\frac{Mg}{RT(z)}P$, soit $\frac{\mathrm{d}P}{P} = -\frac{Mg}{R}\frac{\mathrm{d}z}{T_0 - \Gamma z}$; en intégrant : $\ln\frac{P}{P_0} = \frac{Mg}{R\Gamma}\ln\left(1 - \frac{\Gamma z}{T_0}\right)$. $\alpha = \frac{0{,}0290\times 9{,}81}{8{,}314\times 6{,}5\times 10^{-3}} = 5{,}26$.

Q-2) $\left(1 - \frac{32{,}5}{288}\right)^{5{,}26} = 0{,}887^{5{,}26} = 0{,}532$, contre $\mathrm{e}^{-5/8{,}42} = 0{,}552$ en isotherme : écart de $4\,\%$. Le modèle isotherme est acceptable sur quelques kilomètres ; il surestime la pression en altitude car l'air réel, plus froid, est plus dense.

Q-3) $\ln\frac{P}{P_0} = \alpha\ln\left(1 - \frac{\Gamma z}{T_0}\right) \approx -\alpha\frac{\Gamma z}{T_0} = -\frac{Mgz}{RT_0}$: on retrouve $\mathrm{e}^{-z/H}$.

Q-4) Non : la loi de Boltzmann suppose l'équilibre avec **un** thermostat de température uniforme. L'atmosphère réelle n'est pas à l'équilibre thermique (elle est chauffée par le sol et se refroidit par rayonnement) ; seul l'équilibre mécanique (statique des fluides) est vérifié.

EXERCICE 13 Enrichissement de l'uranium par ultracentrifugation

L'hexafluorure d'uranium UF_6 gazeux contient les isotopes ^{235}U et ^{238}U ; les masses molaires correspondantes de UF_6 sont $M_5 = 349{,}03\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$ et $M_8 = 352{,}04\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$. Le gaz, à $T = 300\,\mathrm{K}$, est placé dans un cylindre de rayon R_c tournant à la vitesse angulaire ω autour de son axe, avec une vitesse périphérique $v = \omega R_c = 600\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$. On néglige la pesanteur.

Q-1) Justifier que, dans le référentiel du cylindre, une molécule de masse m possède l'énergie potentielle $E_p = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2$. En déduire la loi $n^*(r)$ pour chaque espèce.

Q-2) On note $\eta(r) = \frac{n_5^*(r)}{n_8^*(r)}$. Montrer que $\frac{\eta(0)}{\eta(R_c)} = \exp\left(\frac{(M_8-M_5)v^2}{2RT}\right)$ et calculer ce facteur de séparation.

Q-3) L'uranium naturel contient $0{,}72\,\%$ de ^{235}U ; les réacteurs utilisent un combustible à $4\,\%$ environ. Évaluer le nombre d'étages de séparation successifs nécessaires (en supposant qu'un étage réalise le facteur précédent sur le rapport η). Commenter.

Q-4) Pourquoi la séparation serait-elle bien plus difficile avec la pesanteur seule ?

Correction

Q-1) La force d'inertie d'entraînement $m\omega^2 r\vec{u}_r$ (la force de Coriolis ne travaille pas et ne modifie pas la répartition d'équilibre) dérive de $E_p = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2$. Loi de Boltzmann : $n_i^*(r) = n_i^*(0)\exp\left(\frac{m_i\omega^2 r^2}{2k_BT}\right)$.

Q-2) $\frac{\eta(0)}{\eta(R_c)} = \exp\left(\frac{(m_8-m_5)\omega^2R_c^2}{2k_BT}\right) = \exp\left(\frac{(M_8-M_5)v^2}{2RT}\right) = \exp\left(\frac{3{,}01\times10^{-3}\times3{,}6\times10^5}{2\times8{,}314\times300}\right) = \mathrm{e}^{0{,}217} = 1{,}24$: le gaz prélevé près de l'axe est enrichi en isotope léger de $24\,\%$ (en rapport isotopique) par rapport à celui de la paroi.

Q-3) η doit passer de $\frac{0{,}72}{99{,}28} = 7{,}25\times10^{-3}$ à $\frac{4}{96} = 4{,}17\times10^{-2}$, facteur $5{,}75$: $n = \frac{\ln 5{,}75}{\ln 1{,}24} \approx 8$ étages idéaux. En pratique, on monte des centaines de centrifugeuses en cascade, chaque étage réel étant loin de l'équilibre idéal.

Q-4) Avec la pesanteur, il faudrait comparer $\Delta m\,gh$ à k_BT : $\frac{\Delta M\,gh}{RT} = \frac{3\times10^{-3}\times9{,}81\times h}{2494} \approx 1{,}2\times10^{-5}\,h$ (en m) : il faudrait une colonne de dizaines de kilomètres ! La centrifugeuse crée une accélération de l'ordre de $\frac{v^2}{R_c} \sim 10^6\,g$ pour $R_c \sim 4\,\mathrm{cm}$.

EXERCICE 14 Colonne de gaz et suspension de nanoparticules

Un tube vertical de hauteur $h = 2{,}00\,\mathrm{m}$, fermé, contient du dioxyde de carbone ($M = 44{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) en équilibre à $T = 300\,\mathrm{K}$, sous une pression moyenne voisine de $1\,\mathrm{bar}$.

Q-1) Calculer la différence relative de pression entre le bas et le haut du tube. Commenter l'hypothèse usuelle de pression uniforme dans un récipient.

Q-2) Calculer l'énergie potentielle moyenne de pesanteur d'une molécule (origine au bas du tube) et la comparer à k_BT.

Q-3) On remplace le gaz par une suspension de nanoparticules d'or de rayon $20\,\mathrm{nm}$ dans l'eau ($\rho_{or} = 19{,}3\times10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$). Calculer H. La suspension est-elle homogène sur la hauteur du tube ? sur $1\,\mathrm{cm}$?

Correction

Q-1) $H = \frac{RT}{Mg} = \frac{8{,}314\times300}{0{,}044\times9{,}81} = 5{,}78\,\mathrm{km}$; $\frac{\Delta P}{P} \approx \frac{h}{H} = 3{,}5\times10^{-4}$: la pression est uniforme à mieux que $0{,}04\,\%$, ce qui justifie l'hypothèse.

Q-2) $h \ll H$: répartition quasi uniforme, $\langle z \rangle \approx \frac{h}{2} = 1\,\mathrm{m}$; $\langle E_p \rangle = mg\frac{h}{2} = \frac{0{,}044}{6{,}02\times10^{23}} \times 9{,}81 \times 1 = 7{,}2 \times 10^{-25}\,\mathrm{J}$, soit $1{,}7 \times 10^{-4}\,k_BT$.

Q-3) $V = \frac{4}{3}\pi(2 \times 10^{-8})^3 = 3{,}35 \times 10^{-23}\,\mathrm{m}^3$, $m_{\text{app}} = (19300 - 1000)V = 6{,}13 \times 10^{-19}\,\mathrm{kg}$; $H = \frac{k_BT}{m_{\text{app}}g} = \frac{4{,}14\times10^{-21}}{6{,}01\times10^{-18}} = 0{,}69\,\mathrm{mm}$. Sur $2\,\mathrm{m}$, toutes les particules sont au fond ; même sur $1\,\mathrm{cm}$ ($\approx 14H$), la suspension est très inhomogène à l'équilibre (atteint toutefois très lentement).