LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

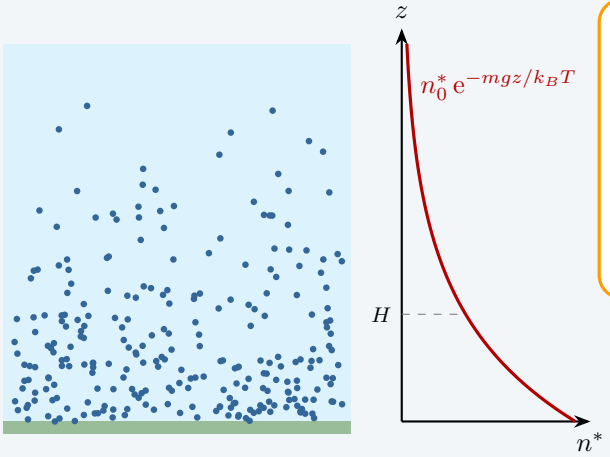
Classes préparatoires aux grandes écoles
MP — Physique-chimie
Année 2026-2027

FICHE RÉSUMÉ

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 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

Dans une atmosphère isotherme, la densité de molécules décroît comme e^{-mgz/k_BT} : la probabilité de trouver une molécule à l'altitude z est proportionnelle au facteur de Boltzmann de son énergie potentielle. On généralise : une particule indépendante en équilibre avec un thermostat occupe un état d'énergie E_i avec une probabilité proportionnelle à e^{-E_i/k_BT}. Tout se joue dans la comparaison de k_BT ($\approx 26\,\mathrm{meV}$ à $300\,\mathrm{K}$) aux écarts d'énergie : un état excité très au-dessus de k_BT reste vide, des états proches devant k_BT sont presque également peuplés.

I Échelles et probabilités

Échelle	Longueur	Description	Exemple de nombre de particules
Microscopique	$10^{-10}\,\mathrm{m}$	positions, vitesses, niveaux d'énergie	une molécule
Mésoscopique	$1\,\mu\mathrm{m}$	grandeurs locales moyennées (ρ, P, T)	2×10^{7} (gaz) à 3×10^{10} (liquide)
Macroscopique	$1\,\mathrm{m}$	P, V, T, U, S	$\sim 10^{23}$

Définition — Probabilités R

P_α = fraction du temps passée dans le micro-état α ; $\sum_\alpha P_\alpha = 1$; $\langle X\rangle = \sum_\alpha P_\alpha X_\alpha$; $\Delta X = \sqrt{\langle X^2\rangle - \langle X\rangle^2}$.

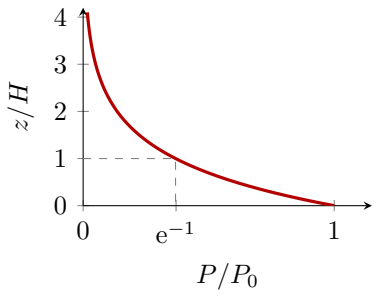
II Atmosphère isotherme et poids de Boltzmann

Nivellement barométrique R D

$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z} = -\rho g$ et $\rho = \frac{PM}{RT}$, T uniforme :

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

$n^*(z) = n_0^*\,\mathrm{e}^{-mgz/k_BT}$; $R = N_Ak_B$, $m = \frac{M}{N_A}$.



Poids de Boltzmann R D

Probabilité qu'une molécule soit entre z et $z+\mathrm{d}z$ (colonne infinie, normalisation $\int_0^\infty \mathrm{d}P = 1$) :

$$\mathrm{d}P(z) = \frac{1}{H}\exp\left(-\frac{mgz}{k_BT}\right)\mathrm{d}z \qquad \langle z\rangle = H \qquad \langle E_p\rangle = k_BT$$

Compétition : l'énergie potentielle range les molécules en bas, l'agitation thermique (k_BT) les disperse.

III Loi de Boltzmann

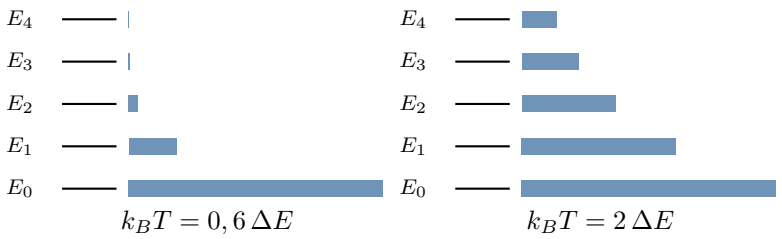
Particule indépendante en équilibre avec un thermostat R

$$P_i = A\,\exp\left(-\frac{E_i}{k_BT}\right) \qquad \frac{P_2}{P_1} = \frac{\langle N_2\rangle}{\langle N_1\rangle} = \exp\left(-\frac{E_2-E_1}{k_BT}\right)$$

A fixé par $\sum_i P_i = 1$ (T3). Version continue : $\mathrm{d}P = A\,\mathrm{e}^{-E(q)/k_BT}\mathrm{d}q$. Niveau dégénéré ($g_i$ états) : $g_i A\,\mathrm{e}^{-E_i/k_BT}$ (hors programme).

★ À retenir

$E_2 - E_1 \gg k_BT$	état supérieur vide : degré de liberté **gelé**
$E_2 - E_1 \ll k_BT$	états presque **équipeuplés** (comportement classique)
$E_2 - E_1 \sim k_BT$	populations très sensibles à T
Toute $T > 0$	le fondamental est le plus peuplé (inversion = hors équilibre, laser)
Sensibilité	$\dfrac{\mathrm{d}r}{r} = \dfrac{\Delta E}{k_BT}\dfrac{\mathrm{d}T}{T}$ pour $r = \dfrac{P_2}{P_1}$: phénomènes activés (Arrhenius)



Populations relatives de niveaux équidistants : elles s'égalisent quand T augmente.

Ordres de grandeur

$k_BT = 4{,}1\times10^{-21}\,\mathrm{J} \approx 26\,\mathrm{meV} \approx \frac{1}{40}\,\mathrm{eV}$ à $300\,\mathrm{K}$; $RT = 2{,}5\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$. Atmosphère : $H \approx 8\,\mathrm{km}$. Excitations électroniques 1–10 eV (gelées) ; vibrations 0,1–0,5 eV (gelées, $\theta \sim 10^3\,\mathrm{K}$) ; rotations 0,1–1 meV (actives) ; spin dans 1 T : 0,1 meV (équipeuplé).

IV Applications

Sédimentation et centrifugation R

- Grains en suspension : $E_p = (\rho-\rho_\ell)Vgz$, $H = \frac{k_BT}{(\rho-\rho_\ell)Vg}$ (quelques dizaines de µm) : expérience de Perrin, mesure de N_A.
- Centrifugeuse : $E_p = -\frac{1}{2}m\omega^2r^2$, $n^*(r) \propto \exp\left(\frac{m\omega^2r^2}{2k_BT}\right)$: séparation isotopique (UF_6), séparation de macromolécules.
- Mélange de gaz : chaque constituant a sa hauteur d'échelle $\frac{RT}{M_ig}$ (les légers dominent la haute atmosphère).

V Méthodes et pièges

☞ Méthode — Utiliser le facteur de Boltzmann M

- Identifier la particule indépendante, son énergie (potentielle de pesanteur, centrifuge, magnétique $\mp\mu B$, niveau quantique…) et le thermostat.
- Écrire $P_i \propto \mathrm{e}^{-E_i/k_BT}$ (ou une densité de probabilité) ; utiliser un **rapport** pour éliminer la constante, ou normaliser.
- Comparer ΔE à k_BT (ou ΔE_m à RT) ; pour $\frac{\Delta E}{k_BT} \ll 1$, développer : $\tanh x \approx x$, $\mathrm{e}^{-x} \approx 1 - x$.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Ne pas oublier le signe moins : e^{-E/k_BT} ; un niveau d'énergie négative a un facteur supérieur à 1.
- k_B s'associe à une énergie par particule, R à une énergie molaire.
- Sédimentation : la masse à utiliser est la masse **apparente** (poussée d'Archimède).
- La loi de Boltzmann suppose l'équilibre thermique avec un thermostat unique : elle ne décrit pas une atmosphère à gradient de température.
- Une hausse de T **diminue** la probabilité du fondamental.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je sais donner les ordres de grandeur des trois échelles et de k_BT.
- ☐ Je sais établir $P(z) = P_0\mathrm{e}^{-z/H}$ et calculer H.
- ☐ Je sais normaliser $\mathrm{d}P(z)$ et calculer $\langle z \rangle$.
- ☐ Je sais énoncer la loi de Boltzmann et ses conditions d'application.
- ☐ Je sais exploiter un rapport de populations et dire si un degré de liberté est gelé.
- ☐ Je sais estimer l'effet d'une variation de température sur une population excitée.