

Facteur de Boltzmann
Notion de Facteur de Boltzmann.

La théorie statistique de Maxwell-Boltzmann affirme que pour tout système formé d'un grand nombre de particules indépendantes, se distribuant sur différents niveaux d'énergie, en équilibre thermique à la température absolue T , la probabilité d'accès à un niveau d'énergie E est proportionnelle au facteur de Boltzmann selon l'expression :

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

T est la température absolue, en Kelvin (K)

k_B est la constante de Boltzmann, $k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

E est l'énergie microscopique concernant une particule accédant à ce niveau énergétique. Ces énergies peuvent se distribuer de façon discrète ou continue.

Le facteur de Boltzmann traduit deux effets antagonistes :

- une tendance spontanée, pour chaque particule indépendante, à redescendre vers le minimum d'énergie,
- une agitation thermique du système, représentée ici par un terme microscopique d'énergie d'agitation thermique $k_B \cdot T$, tendant à distribuer aléatoirement les énergies des particules.

Cas d'un système à deux niveaux.

Considérons d'abord le cas d'un système de N particules, pouvant se distribuer sur 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_1 d'accès au niveau E_1 est :

$$P(E_1) = A \cdot e^{\frac{-E_1}{k_B \cdot T}} = \frac{N_1}{N}$$

et de même pour le niveau E_2 :

$$P(E_2) = A \cdot e^{\frac{-E_2}{k_B \cdot T}} = \frac{N_2}{N}$$

La condition de normalisation $N = N_1 + N_2$ fixe la valeur du facteur constant A .

Comparaison de populations.

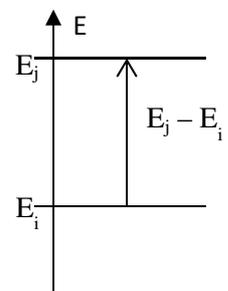
Pour un système comportant différents niveaux discrets d'énergie, notés E_i , l'effectif d'un niveau E_i donné répond de même à : $N_i = B \cdot e^{\frac{-E_i}{k_B \cdot T}}$. Le rapport des effectifs de particules dans deux niveaux E_i et E_j , avec par exemple $E_j > E_i$, s'obtient alors par

$$\frac{N_j}{N_i} = e^{\frac{-(E_j - E_i)}{k_B \cdot T}}$$

Pour $E_j - E_i \gg k_B T$, alors $N_j/N_i \ll 1$: très peu de particules atteignent le niveau le plus élevé ;

Pour $E_j - E_i \approx k_B T$, alors $N_j/N_i < 1$ mais avec N_i et N_j du même ordre sur les deux niveaux ;

Pour $E_j - E_i \ll k_B T$, alors $N_j/N_i \approx 1$: il y a pratiquement autant de particules sur les deux niveaux.


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

On doit alors considérer une distribution de probabilité $p(E)$, c'est à dire que la probabilité $dP(E)$ d'atteindre un niveau d'énergie situé entre E et $E + dE$ sera : $dP(E) = p(E) \cdot dE$ soit :

$$dP(E) = A \cdot e^{\frac{-E}{k_B T}} dE = \frac{dN}{N}$$

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

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

Conclusion.

La notion de facteur de Boltzmann interviendra dans des phénomènes très variés, qui ont en commun de mettre en jeu une forte population de particules indépendantes, soumises à une agitation thermique. Une énergie E caractérisant l'interaction des particules du système dans le phénomène abordé, leur probabilité d'accès à ce niveau d'énergie sera régée par ce facteur de proportionnalité en $\exp(-E/k_B T)$.

Le document propose quelques situations d'application ci-dessous, où l'on pourra constater l'intervention de ce facteur de Boltzmann.

Interprétation statistique du modèle théorique de l'atmosphère isotherme.

L'étude classique, à partir du modèle d'une atmosphère isotherme de température T_0 , constituée d'un gaz parfait, dans un champ de pesanteur uniforme amène une pression dépendant de l'altitude selon :

$$P(z) = P_0 e^{\frac{-Mgz}{RT_0}}$$

Soit en explicitant cette relation sur les grandeurs microscopiques que sont $m = M/N_A$ la masse des molécules et $(R/N_A)T_0 = k_B T_0$ l'énergie microscopique d'agitation thermique :

$$P(z) = P_0 e^{\frac{-mgz}{k_B T_0}}$$

Considérons une colonne verticale d'atmosphère de section S. La quantité dN de molécules situées dans cette colonne entre les altitudes z et z+dz est : $dN = N_v(z) \cdot S \cdot dz$, où $N_v(z)$ est la densité particulaire à cette altitude. L'équation des gaz parfait amène $N_v(z) = P(z)/(k_B T_0)$. D'où :

$$dN = \frac{P_0}{k_B T_0} e^{\frac{-mgz}{k_B T_0}} S \cdot dz$$

La quantité dN de molécules situées à l'altitude z à dz près est donc proportionnelle à un facteur de Boltzmann de forme :

$$e^{\frac{-mgz}{k_B T_0}}$$

Ceci traduit la compétition entre deux effets antagonistes :

- la pesanteur tendrait à faire tomber au sol toutes les particules de l'atmosphère, effet relié à l'énergie potentielle de pesanteur $E_p = mgz$
- l'agitation thermique tendrait à distribuer uniformément les particules, effet relié à l'énergie d'agitation thermique $k_B T$

Théorie des collisions.

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**.

1. Chocs bimoléculaires.

Nous considérerons tout d'abord les réactions bimoléculaires en phase gazeuse. Une réaction bimoléculaire, $A + B$ ne peut se produire que lorsque les deux entités chimiques A et B entrent en contact.

La vitesse de la transformation est donc proportionnelle au nombre de chocs bimoléculaires entre A et B par unité de temps (fréquence des chocs). 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.

Fréquence des collisions $\sim C_A \cdot C_B$

(Le symbole \sim est utilisé pour noter la proportionnalité).

Notez que cette relation de proportionnalité avec les concentrations peut être établie par une démonstration géométrique en estimant la fréquence des chocs à partir de la vitesse moyenne des molécules dans la phase gazeuse. Or, cette vitesse moyenne dépend de la température. Plus les molécules se déplacent vite, plus grande sera la fréquence des chocs.

En tenant compte de la distribution des vitesses des molécules dans le gaz, on aboutit à une expression qui fait intervenir la masse et la taille des molécules, ainsi que la température par un facteur en \sqrt{T} . Une telle démonstration dépasse le niveau de cette présentation.

Dans le modèle simple utilisé ci-dessus pour calculer la vitesse des molécules dans le gaz, on considère les molécules comme des masses ponctuelles n'ayant aucune interaction entre elles. On peut affiner ce modèle en assimilant les molécules à des sphères et définir ainsi une section de choc qui tient compte de la taille des molécules. A partir de ce modèle on peut estimer la fréquence des chocs bimoléculaires. Le résultat auquel on aboutit fait intervenir trois facteurs :

- Un facteur en $1/\sqrt{\mu}$ avec μ la masse réduite des molécules A et B qui entrent en collision : m_A et m_B étant respectivement les masses molaires de A et B : $\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$
- Un facteur en σ (appelé section de choc) qui dépend des rayons des sphères représentant les molécules A et B.
- Un facteur en \sqrt{T} qui représente l'influence de la température sur la fréquence des collisions.

Le modèle simple selon lequel tous les chocs entre molécules donneraient lieu à une réaction n'est pas recevable 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. La divergence peut atteindre 10^{12} à 10^{20} !
- L'influence de la température sur la vitesse de réaction suit généralement l'équation d'Arrhenius, c'est à dire fait intervenir un terme en $e^{-E/kT}$ 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 la valeur 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.

2. Energie 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. La distribution des vitesses des molécules dans le gaz a été étudiée au paragraphe précédent. De façon similaire, on peut étudier la distribution de l'énergie cinétique des molécules. Celle-ci s'établit à partir de l'expression de l'énergie cinétique $E_c = (1/2)mv^2$ et de la fonction de distribution des vitesses.

La proportion de molécules ayant une énergie suffisante est donc proportionnelle au facteur de Boltzmann $e^{-\frac{E_a}{RT}}$. Il en résulte que la vitesse v d'une réaction bimoléculaire devrait s'exprimer par une relation de la forme :

$v \sim$ [Fréquence des collisions].[Proportion de molécules ayant une énergie suffisante]
(le symbole \sim est utilisé pour noter la proportionnalité).

- Pour deux molécules A et B différentes de diamètres respectifs d_A et d_B et de masses m_A et m_B , le facteur [Fréquence des collisions] (noté Z_{AB}) est lui-même proportionnel à :

$$Z_{AB} = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_a^2 C_A C_B$$

avec σ la section de choc qui se calcule par $\sigma = \pi \cdot d^2$ avec $d = \frac{1}{2} (d_A + d_B)$
 μ la masse réduite qui se calcule par $\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$ et N_a est la constante d'Avogadro.

- Le facteur [Proportion de molécules ayant une énergie suffisante] est proportionnel à $e^{-\frac{E_a}{RT}}$.
On obtient :

$$v = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} C_A C_B$$

En comparant cette relation avec celle de la loi de vitesse du second ordre $v = k \cdot C_A \cdot C_B$, on en déduit que, dans le cadre de cette théorie, le coefficient de vitesse k prend la forme :

$$k = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

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

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 σ 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

$$k = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

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.

SPECTRES DE RAIES, ANALYSE DE LA COMPOSITION ET DE LA TEMPERATURE DES ETOILES

FORMATION DU SPECTRE DE RAIES DE L'ATOME D'HYDROGENE

L'atome d'hydrogène est l'atome le plus simple et c'est lui qui possède le spectre le plus simple. Nous nous contenterons donc de décrire le spectre de cet élément, qui est par ailleurs le plus répandu dans l'univers.

Les premières raies spectrales de l'hydrogène que l'on ait étudiées sont situées dans le domaine visible du spectre, bien qu'elles aillent en se resserrant vers une limite située dans le proche ultraviolet. Cette série de raies s'appelle la "série de Balmer", du nom du physicien suisse ayant découvert la loi qui régit l'espacement en longueurs d'onde des raies. Les premières raies sont numérotées au moyen de l'alphabet grec. La première raie, H_{α} a la longueur d'onde 656,2 nm elle est donc rouge ; la seconde, H_{β} , est bleue à 486,1 nm, la troisième, H_{γ} est violette à 434,0 nm, et ainsi de suite. Les dernières sont très rapprochées ; il n'y a plus de raies pour des longueurs d'onde plus courtes que 364,6 nm. Cette longueur d'onde limite est la "limite de la série de Balmer".

L'atome d'hydrogène peut absorber ou émettre des quantités d'énergie bien particulières : celles qui correspondent au passage de l'atome d'un niveau d'énergie à un autre. Le passage d'un niveau caractérisé par une énergie E_n à un niveau plus bas, caractérisé par une énergie E_p inférieure à E_n se fait avec émission de la différence d'énergie $E_n - E_p$.

En utilisant la description quantique de la lumière, on voit que l'atome peut émettre un photon dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux. Cette énergie correspond, par la formule de Planck (énergie $E = h\nu$), à une onde électromagnétique de fréquence ν (ou de longueur d'onde $\lambda = c/\nu$) bien définie. Le saut d'énergie se manifeste donc par une raie d'émission dans le spectre de l'atome.

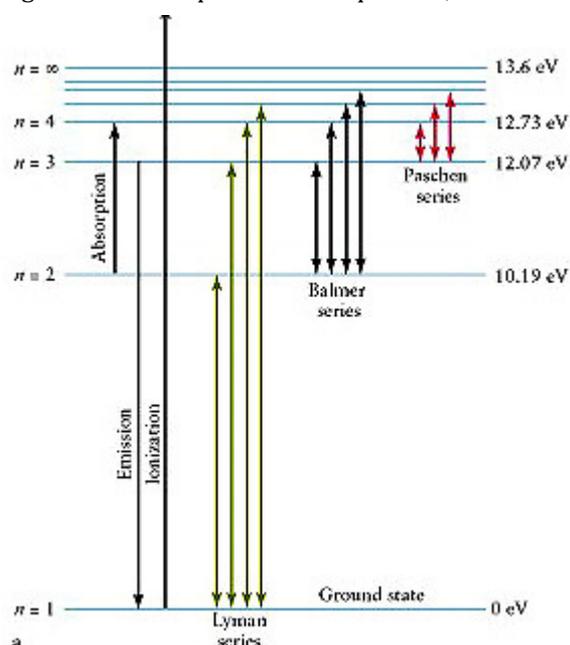
L'atome d'hydrogène peut aussi absorber de l'énergie, ceci lui permettant de passer d'un niveau inférieur à un niveau supérieur, par exemple en absorbant un photon.

Mais ceci n'est possible que si le photon possède exactement l'énergie nécessaire, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le niveau d'arrivée et le niveau de départ. Cela veut donc dire que si l'on envoie sur de l'hydrogène une collection de photons de diverses longueurs d'onde (c'est-à-dire une lumière blanche), seuls les photons qui ont juste l'énergie nécessaire pour effectuer une des transitions possibles peuvent être absorbés. On observera donc un spectre continu, correspondant aux photons qui sont passés librement sans interagir, parsemé de raies d'absorption, correspondant aux photons sélectivement absorbés, qui ont donc disparu du faisceau de lumière pour certaines longueurs d'onde discrètes caractéristiques de l'atome.

Puisque les longueurs d'onde des photons émis et des photons absorbés sont calculées de la même façon à partir des différences d'énergie entre les mêmes niveaux, on comprend pourquoi les raies d'émission et les raies d'absorption se produisent aux mêmes longueurs d'onde.

Lorsque le niveau inférieur est le plus bas (niveau fondamental), la série de raies porte le nom de série de Lyman. Cette série de raies est située dans l'ultraviolet. Au contraire, la série de raies correspondant à un niveau inférieur de rang $n = 3$ est située dans l'infrarouge : on l'appelle série de Paschen. La série de Balmer est celle qui correspond au niveau inférieur $n = 2$.

On note que l'énergie nécessaire pour ioniser l'atome d'hydrogène à partir de son niveau fondamental est 13,6 eV. Tout photon de longueur d'onde inférieure à 91,15 nm (qui est la limite de la série de Lyman) est susceptible d'ioniser



l'atome d'hydrogène dans son état fondamental ; l'énergie supplémentaire (différence entre l'énergie du photon et l'énergie d'ionisation) est communiquée à l'électron libre sous forme d'énergie cinétique.

De même, si l'atome est initialement dans son premier état excité ($n = 2$), la longueur d'onde limite provoquant l'ionisation est égale 364,6 nm : c'est la limite de la série de Balmer. Tout photon de longueur d'onde inférieure à cette valeur peut provoquer l'ionisation de l'atome.

EXCITATION ET IONISATION PAR LES COLLISIONS

La lumière peut exciter un atome, en portant cet atome sur un niveau élevé ; elle peut aussi l'ioniser en lui apportant l'énergie suffisante pour que l'électron échappe à l'attraction du noyau. La théorie précédente l'explique.

Des collisions entre les atomes et d'autres particules, telles que des électrons ou d'autres atomes, peuvent avoir le même effet : l'énergie fournie à l'atome pour l'exciter ou l'ioniser est prélevée sur l'énergie cinétique de la particule qui entre en collision. L'effet de ces collisions est lié à la température. A basse température, les collisions avec des particules de faibles vitesses ne fournissent pas suffisamment d'énergie pour exciter l'atome qui reste ainsi dans son niveau d'énergie fondamental. A mesure que la température augmente, le nombre d'atomes excités, c'est-à-dire dans des états d'énergie $n = 2$, $n = 3$, etc., augmente. Ainsi, au-delà de 10000 K, l'ionisation des atomes d'hydrogène par collision devient importante.

L'état stable d'un atome est son niveau d'énergie fondamental. Lorsqu'un atome est porté dans un niveau excité, il n'y reste pas longtemps. Il revient spontanément à son niveau fondamental en émettant un photon dont la longueur d'onde correspond à la variation d'énergie relative à cette transition.

On peut se demander pourquoi, dans le cas où l'atome est excité par absorption d'un photon et où il se désexcite en émettant un photon identique à celui qui a été absorbé, le bilan global pour l'observateur se solde par une raie d'absorption, alors qu'il semble qu'il devrait être nul. Ceci tient au fait que le photon absorbé provient d'une direction donnée, qui est celle du faisceau lumineux envoyé sur le milieu gazeux, alors que la réémission se fait au hasard dans n'importe quelle direction. Il y a bien de temps en temps un photon qui est réémis dans la direction du faisceau, mais la plupart des photons sont réémis dans des directions différentes. Ainsi l'observateur qui regarde dans la direction du faisceau lumineux incident voit un spectre continu, parsemé de raies d'absorption ; celles-ci correspondent aux photons absorbés par le gaz, parce qu'ils ont l'énergie correspondant à une transition de l'atome qui constitue ce gaz, et réémis le plus souvent dans des directions autres que celle du faisceau incident, c'est-à-dire qu'ils sont perdus pour lui.

Un observateur, qui serait situé dans une direction autre que celle du faisceau incident, verrait ceux des photons réémis qui se trouvent dans sa direction. Il verrait donc des raies d'émission. Mais ces raies sont beaucoup moins intenses que les raies d'absorption observées dans la direction du faisceau incident, puisque la réémission étant isotrope, seule une faible partie de la lumière absorbée est réémise dans une direction donnée.

LE SPECTRE DE RAIES RENSEIGNE SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE ET LA TEMPÉRATURE DU MILIEU OU SE SONT FORMÉES CES RAIES

La première condition pour qu'une raie spectrale, caractéristique d'un élément chimique, puisse se former est évidemment que cet élément chimique soit présent : si on observe les raies de la série de Balmer de l'hydrogène dans le spectre d'une étoile, cela signifie qu'il y a certainement de l'hydrogène dans cette étoile. Le spectre de raies d'une étoile, ou de tout autre astre, nous renseigne donc sur les divers éléments chimiques présents dans cet astre.

Cependant la réciproque n'est pas vraie : si on n'observe pas les raies d'absorption de la série de Balmer de l'hydrogène dans une étoile, cela ne veut pas dire nécessairement qu'il n'y ait pas d'hydrogène dans les couches superficielles de cette étoile. En effet, la formation d'une raie spectrale en absorption correspond au passage d'un atome d'un niveau d'énergie excité de départ à un niveau d'énergie d'arrivée de plus grande énergie. Encore faut-il, pour que la raie puisse se produire, qu'il y ait effectivement des atomes ayant le niveau d'énergie de départ.

Considérons l'exemple de trois étoiles dont les couches superficielles ont des températures respectivement de 3 000 K, 8 000 K et 20 000 K.

Dans l'étoile la plus froide, l'énergie d'agitation thermique n'est pas assez grande pour porter les atomes d'hydrogène dans le premier niveau excité (ni a fortiori dans les niveaux supérieurs) : tous les atomes d'hydrogène sont donc dans

leur niveau fondamental. Considérons maintenant la lumière formée dans les couches plus profondes, donc plus chaudes, de l'étoile qui donne un spectre continu. Les photons de longueurs d'onde 656,2 nm, 486,1 nm, 434,0 nm etc., qui correspondent aux raies successives de la série de Balmer H_α , H_β , H_γ etc., sont présents dans cette lumière, mais ils ne sont pas absorbés par l'hydrogène des couches superficielles parce qu'ils ont l'énergie correspondant à la transition entre le niveau $n = 2$ et un niveau supérieur, et qu'il n'existe pas d'atome d'hydrogène dans ce niveau d'énergie $n = 2$.

Pour une température plus élevée, l'énergie d'agitation thermique devient suffisante pour qu'un certain nombre d'atomes soient excités dans le niveau $n = 2$ et absorbent les photons correspondant à une raie de Balmer. C'est le cas pour une étoile de température superficielle de l'ordre de 8 000 K, dans laquelle on observe effectivement les raies de la série de Balmer en absorption.

Si la température est encore plus élevée, l'énergie d'agitation thermique devient capable d'ioniser l'hydrogène. Pour une température de 20 000 K, l'hydrogène est en très grande proportion ionisé : il ne reste plus beaucoup d'atomes d'hydrogène, ces atomes étant par ailleurs répartis dans les divers niveaux excités supérieurs, et les raies de Balmer ne peuvent donc se former.

A mesure que la température croît, la proportion d'atomes excités au niveau $n = 2$ par rapport au nombre total d'atomes et d'ions commence d'abord par augmenter pour ensuite diminuer. L'intensité des raies de la série de Balmer de l'hydrogène passe par un maximum pour une température voisine de 10 000 K. Cette intensité est donc un indicateur de la température qui règne dans le milieu où ces raies se sont formées. En observant le spectre de la première étoile dans une gamme plus large, incluant le domaine ultraviolet, on aurait pu voir les raies de la série de Lyman en absorption, puisqu'elles correspondent à une transition à partir du niveau fondamental.

En définitive, une raie donnée est d'autant plus intense que :

- l'élément chimique qu'elle caractérise est plus abondant ;
- la proportion d'atomes occupant l'état d'énergie qui correspond au niveau de départ de la transition produisant cette raie est plus élevé.

Dans la pratique, il est possible de séparer les deux effets. Si l'on considère plusieurs raies d'un même élément chimique formées à partir de niveaux d'énergie différents, on peut, en comparant les intensités de ces raies, déterminer la température du milieu où elles se forment. Pour une température donnée, une raie donnée est d'autant plus intense que l'élément qui la produit est plus abondant. L'étude des raies d'absorption dans le spectre d'une étoile permet donc de déterminer la température de la région où se produisent ces raies et l'abondance des divers éléments chimiques dans l'étoile.

Questions :

1. Théorie des collisions :
 - 1.1 A quel niveau la notion de facteur de Boltzmann intervient-elle dans cette théorie ?
 - 1.2 La loi de vitesse de réaction construite à partir de cette théorie est-elle en plein accord avec la loi d'Arrhenius ?
 - 1.3 De quel phénomène relève le facteur \sqrt{T} évoqué dans le texte ?

2. Spectres d'absorption :
 - 2.1 Expliquer sommairement les mécanismes mis en jeu dans les phénomènes d'émission et d'absorption lumineuse par les atomes.
 - 2.2 Quelle est la particularité des raies de la série de Balmer dans le spectre de l'atome d'hydrogène ? Pourquoi peut-on voir les raies de la série de Lyman quelle que soit la température ? A quelle condition les raies de la série de Paschen seront-elles observables ?
 - 2.3 Retrouver à partir des indications du graphe les longueurs d'ondes d'absorption des deux premières raies de la série de Balmer.
 - 2.4 Evaluer le rapport de proportion entre les atomes d'hydrogène situés dans les états $n = 1$ et $n = 2$ aux températures de 3000 K et de 10000K.

3. Expérience de Jean PERRIN.

Dans certaines conditions, une suspension de petites particules solides dans un liquide se comporte comme un gaz parfait, dans lequel le rôle des molécules serait joué par les particules solides. Au tout début du XX^e siècle, Jean Perrin a eu l'idée de placer une suspension de grains de gomme-goutte sous l'objectif d'un microscope. Il a pu ainsi compter le nombre de particules présentes dans des tranches de petite épaisseur situées à différentes altitudes. Cette expérience lui a permis de remonter à la valeur du nombre d'Avogadro.

 - 3.1 Exprimer l'énergie potentielle d'un grain situé à l'altitude z (on tiendra compte de la poussée d'Archimède).
 - 3.2 En utilisant le facteur de Boltzmann, montrer que le nombre de grains compris dans une colonne verticale entre les altitudes z et $z+dz$ est de la forme $dN = A \cdot \exp(-z/L)$ où A est une constante et L une quantité que l'on exprimera en fonction du rayon r des grains, de la constante des gaz parfait R , du nombre d'Avogadro N_A , des masses volumiques ρ et ρ_0 respectives de la gomme-goutte et de l'eau, de la température T et de l'accélération g de la pesanteur.
 - 3.3 A un niveau de référence $z = 0$, on décompte 100 grains dans une tranche de petite épaisseur Δz donnée. A l'altitude $z = 90,0 \mu\text{m}$, le décompte dans une tranche de même épaisseur amène 17 grains. En déduire une valeur du nombre d'Avogadro N_A .

Données :

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $r = 0,212 \mu\text{m}$; $\rho = 1,19 \text{ g.cm}^{-3}$; $\rho_0 = 1,00 \text{ g.cm}^{-3}$; $T_0 = 293 \text{ K}$; $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$