S3-MIAS. Physique Statistique — 17 janvier 2005
Université Paris-Sud

TD 5 : Théorie cinétique

Intégrales gaussiennes. Calculer les intégrales :

$$I_n(a) = 2\int_0^{+\infty} \mathrm{d}x\, x^n\, \mathrm{e}^{-ax^2}$$

1 Densité de probabilité

Rappels : Les propriétés statistiques d'une variable aléatoire continue sont caractérisée par la densité de probabilité $p(x)$ définie comme suit : $p(x)\mathrm{d}x$ est la probabilité pour que la variable aléatoire se trouve dans l'intervalle $[x, x+\mathrm{d}x[$. La distribution doit être normalisée :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\, p(x) = 1\ . \tag{1}$$

La valeur moyenne d'une fonction de la variable x s'exprime comme :

$$\langle f(x)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x\, p(x)\, f(x)\ . \tag{2}$$

1. Distribution gaussienne.
Soit la distribution

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\mathrm{e}^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}$$

a) Vérifier que la distribution est normalisée.

b) Calculer la valeur moyenne $\langle x\rangle$ puis l'écart type $\Delta x^2 = \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2$.

2. Distribution de Poisson.
On considère une variable aléatoire positive distibuée selon la loi

$$p(x) = \lambda\,\mathrm{e}^{-\lambda x}\ . \tag{3}$$

a) Calculer $\langle x^n\rangle$ puis l'écart type $\Delta x^2 = \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2$. Quelle est la relation entre $\langle x\rangle$ et Δx ?

b) Quelle est la probabilité $\mathrm{Proba}[x > x_0]$? Quelle est la valeur médiane x_m, définie par $\mathrm{Proba}[x > x_m] = 1/2$?

c) Soient deux variables x et y, statistiquement indépendantes (décorrélées) et distribuées par cette loi. Calculer la distribution $\mathcal{P}_2(S)$ de $S = x+y$. Quelle est la valeur moyenne $\langle S\rangle$ et l'écart type ΔS ? Quelle est la valeur typique (valeur de S pour laquelle la distribution est maximale) ?

d) On considère maintenant N variables poissoniennes $x_1, ..., x_N$ statistiquement indépendantes. On s'intéresse à la distribution $\mathcal{P}_N(S)$ de $S = x_1 + \cdots + x_N$. Trouver une relation de récurrence entre $\mathcal{P}_N(S)$ et $\mathcal{P}_{N-1}(S)$. En déduire la distribution $\mathcal{P}_N(S)$. Vérifier la normalisation et calculer $\langle S\rangle$ et ΔS.

2 Distribution de Maxwell - Pression cinétique

On considère un gaz parfait de N atomes contenu dans un volume V à température T.

1. *Distribution de Maxwell.*
a) Quelle est la distribution $p(\vec{v})$ de la vitesse d'un atome ?
b) Quelle est la distribution $p_x(v_x)$ de la vitesse dans une direction ?
c) Quelle est la distribution $q(v)$ du module de la vitesse ?

2. *La température : une approche microscopique.*
a) Que valent les valeurs moyennes suivantes $\langle \vec{v} \rangle$, $\langle v_x^2 \rangle$, $\langle \vec{v}^2 \rangle$?
b) Calculer $\langle E_c \rangle$.
A.N. : Calculer l'ordre de grandeur de la vitesse des molécules d'un gaz d'Oxygène à $T = 300\,\mathrm{K}$.

3. *La pression : une approche microscopique.*
a) On définit la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{v})$ comme suit : $\mathrm{d}N(\vec{r}, \vec{v}) = f(\vec{r}, \vec{v})\mathrm{d}\vec{r}\mathrm{d}\vec{v}$ est le nombre d'atomes dans le volume $\mathrm{d}\vec{r}$ autour de $\vec{r}$ et de vitesses dans le volume $\mathrm{d}\vec{v}$ autour de $\vec{v}$. Donner $f(\vec{r}, \vec{v})$.
b) On se place au voisinage d'une paroi du récipient. Quel est le nombre de particules ayant une vitesse $\vec{v}$ qui frapperont une petite surface δS de la paroi pendant un intervalle de temps $\mathrm{d}t$?
c) Si le choc de chaque atome avec la paroi est élastique, quelle est l'impulsion transférée à la paroi au cours du choc ?
d) Quelle est l'impulsion moyenne transférée par les atomes ayant une vitesse $\vec{v}$ à la paroi pendant $\mathrm{d}t$?
e) Quelle est la pression exercée par le gaz sur la paroi ?
f) Calculer la force moyenne exercée par un gaz à pression P =1 atm sur une paroi de 10×10 cm^2.

3 Paradoxe de Gibbs et entropie de mélange

La fonction de partition d'une particule dans une boîte de volume V est $z(T, V) = V\,(aT)^{q/2}$ où la constante a et l'exposant q dépendent de la nature du gaz (atomique, moléculaire, masse des molécules, etc).

A. Particules discernables.

1. Donner la fonction de partition d'un gaz de N particules *discernables*. Déduire l'entropie canonique $S(T, V, N)$.

2. Un volume $2V$ contenant du gaz est séparé en deux volumes égaux par une paroi amovible. La pression et la température sont les mêmes dans chaque compartiment.
a) Calculer l'entropie totale S_i du système.
b) On retire la paroi. Calculer l'entropie S_f.
c) Déduire l'entropie de mélange $\Delta S \stackrel{\text{def}}{=} S_f - S_i$. Pourquoi ce résultat est-il surprenant ? Comment l'interpréter ?

B. Particules indiscernables.

1. Donner la fonction de partition d'un gaz de N particules *indiscernables* puis son entropie canonique $S(T, V, N)$.

2. Montrer que $S(T, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(T, V, N)$, où λ est un paramètre réel positif. En déduire que l'entropie de mélange ΔS calculée au A.2 est maintenant nulle.

3. *Entropie de mélange de deux gaz différents.* On considère deux gaz 1 et 2 de N_1 et N_2 molécules, contenus dans deux volumes V_1 et V_2 séparés par une paroi.
a) Les deux gaz ont même température et même pression. Quelles contraintes cela implique-t-il sur N_1, N_2, V_1 et V_2 ?
b) Calculer l'entropie de mélange (variation d'entropie lorsqu'on retire la paroi) qu'on exprimera en fonction de N_1 et N_2 seulement.

4. Reprendre le calcul si les gaz sont identiques.

4 Gaz parfait monoatomique

Un gaz de N atomes sans interaction est contenu dans un volume V et se trouve à une température T. L'énergie des atomes est purement cinétique : $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}$. La fonction de partition classique est :

$$Z_\beta = \frac{1}{N!} \int \frac{\mathrm{d}\vec{r}_1 \cdots \mathrm{d}\vec{r}_N \mathrm{d}\vec{p}_1 \cdots \mathrm{d}\vec{p}_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \, \mathrm{e}^{-\beta \mathcal{H}(\vec{p}_1, \cdots, \vec{p}_N)} \,. \tag{4}$$

La présence de $(2\pi\hbar)^{3N}$, où $\hbar$ est la constante de Planck, rend l'expression adimensionnée car $(2\pi\hbar)^3$ est le volume d'un état dans l'espace des phases à une particule. Justifier la présence du $N!$

1. Calculer explicitement la fonction de partition. On fera apparaître la longueur thermique de de Broglie $\Lambda_{\mathrm{dB}} \stackrel{\mathrm{def}}{=} \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$ (vérifier qu'elle a bien la dimension d'une longueur).

2. Calculer la pression canonique $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$ du gaz.

3. *Formule de Sackur-Tétrode.* Calculer l'entropie canonique $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$. Vérifier qu'on obtient une quantité extensive.

4. Calculer l'énergie moyenne $\overline{E}$ puis la chaleur spécifique à volume constant $C_V \stackrel{\mathrm{def}}{=} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$.

5 Atmosphère isotherme dans un champ de pesanteur

Un gaz parfait est soumis au champ de pesanteur. On suppose que la température du gaz est indépendante de l'altitude z.

1. Donner la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{v})$ pour les particules du gaz. Déduire la densité n du gaz en fonction de l'altitude.

2. On suppose que l'on peut utiliser localement l'équation d'état des gaz parfaits. Comment la pression varie-t-elle avec l'altitude ?

3. Sachant que la masse volumique de l'air est de $\rho_{\mathrm{air}} = 1.2\,\mathrm{kg.m^{-3}}$ dans les conditions normales de température et de pression, donner la pression au sommet du Mont-Blanc.

6 Effusion

Un gaz est contenu dans un récipient de volume V. Un petit trou de surface δS est fait dans une paroi, par lequel les molécules du gaz peuvent s'échapper. Le trou est suffisamment petit pour que l'on puisse supposer que le gaz est à l'équilibre thermodynamique dans l'enceinte.

1. Imaginons que toutes les molécules ont la même vitesse $v_x \vec{u}_x$, perpendiculaire à la paroi. Quel est le nombre de molécules qui sortent du récipient pendant un intervalle de temps $\mathrm{d}t$?

2. On suppose que le gaz est à température T. Les vitesses des molécules sont distribuées par la loi de Maxwell. Quel est alors le nombre de molécules sortant du récipient pendant un intervalle de temps $\mathrm{d}t$?

3. On suppose que la température est maintenue constante.
a) Comment le nombre N de molécules contenues dans le récipient varie-t-il au cours du temps ?
b) Considérons un gaz d'Helium contenu dans un récipient de 1 litre à température ambiante et initialement à 1 atm. Le trou a une surface de $\delta S = 1\,\mu\mathrm{m}^2$. Au bout de combien de temps le récipient aura-t-il perdu la moitié de ses atomes ?

4. Deux gaz parfaits 1 et 2 sont séparés par une paroi percée. Le gaz 1 (resp. 2) est à température T_1 et pression p_1 (resp. T_2 et p_2). À quelle condition sur les températures et les pressions les nombres de particules dans les deux récipients restent-ils constants ?

5. Enrichissement de l'Uranium. On considère un gaz d'hexafluorure d'Uranium UF_6 contenu dans un récipent de volume V percé d'un petit trou. On néglige par la suite la variation du nombre de molécules dans le récipient. Les deux isotopes de l'uranium, ^{238}U et ^{235}U, sont naturellement dans des proportions 99.3% et 0.7%. On appelle N_1 (resp. N_2) le nombre de molécules contenant l'isotope ^{238}U (resp. ^{235}U).
a) Montrer que la proportion des isotopes n'est pas la même dans le gaz ayant quitté le récipient par effusion.
b) Comment faut-il procéder pour obtenir une proportion de 2.5% d'^{235}U ?

6. Effusion depuis une enceinte adiabatique. À la question **3**, on a étudié la variation du nombre de particules contenues dans le récipient lorsque ce dernier est maintenu à une température T constante. Dans cette question on fait l'hypothèse que les parois du récipient sont adiabatiques. En perdant des particules, le gaz perd de l'énergie et sa température décroit. On suppose que le trou est assez petit pour que la distribution des vitesses soit encore la distribution d'équilibre de Maxwell, avec une température dépendant lentement du temps.
a) Calculer l'énergie perdue par le gaz pendant un intervalle de temps $\mathrm{d}t$. On considèrera un gaz monoatomique.
b) On pose $\lambda = \frac{\delta S}{V}\sqrt{\frac{k}{2\pi m}}$. Écrire deux équations différentielles pour N et T.
c) Résoudre ces équations différentielles. Pour cela il est plus simple de considérer les variables $x = N$ et $y = NT$, fonctions de $\tau = \lambda t$. Comparer le comportement à grand temps de N avec celui trouvé à la question **3**.

Une intégrale utile.
On définit la fonction Γ :

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty \mathrm{d}x\, t^{z-1}\mathrm{e}^{-t}\,.$$

On peut facilement prouver que $\Gamma(z+1) = z\,\Gamma(z)$.
Pour un argument entier : $\Gamma(n+1) = n!$
Pour un argument demi entier $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$, $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, etc...