

TRAVAUX DIRIGÉS

1 Introduction aux méthodes statistiques et aux probabilités

Exercice 1 : *If you live to be one hundred, you've got it made. Very few people die past that age.* (G. Burns)

Les deux affirmations suivantes sont extraites d'articles récents parus dans la presse quotidienne. Quels commentaires vous inspirent-elles ?

- 1) Les compagnies d'assurance ont constaté que 80% des accidents de voiture se produisaient à moins de 30 km du domicile du conducteur. On en conclut à un relâchement de la vigilance sur les trajets de proximité.
- 2) Il a été prouvé que l'espérance de vie des personnes pratiquant le jogging à 60 ans était significativement supérieure à celle de la population générale du même âge. Ce qui démontre le bénéfice de cette activité.

Exercice 2 : Binomiale et loi de Poisson... en anglais !

A metal is evaporated in vacuum from a hot filament. The resultant metal atoms are incident upon a quartz plate some distance away and form there a thin metallic film. This quartz plate is maintained at a low temperature so that any metal atom incident upon it sticks at its place of impact without further migration. The metal atoms can be assumed equally likely to impinge upon any element of area of the plate.

- 1) If one considers an element of substrate area of size b^2 (where b is roughly speaking the metal atom diameter), explain why the number of metal atoms piled up on this area should be distributed approximately according to a Poisson distribution.
- 2) Suppose that one evaporates enough metal to form a film of mean thickness corresponding to 3 atomic layers. What fraction of the substrate area is then not covered by metal at all ? What fraction is covered by metal layers 3 atoms thick ? 6 atoms thick ?

Exercice 3 : Probabilités conditionnelles

Le test de dépistage d'une maladie est tel que 95% des personnes ayant contracté la maladie voient leur test positif, tandis que pour 95% des personnes en bonne santé, le test donne un résultat négatif. Madame XY subit le test de dépistage. Il est positif. Sachant que 1% de la population féminine du même âge et du même milieu que madame XY est atteinte par la maladie, quelle est la probabilité que Mme XY soit réellement malade ?

Exercice 4 : Quelques rappels d'analyse combinatoire

- 1) On considère que 5 pièces de monnaie sont lancées en même temps. Quelle est la probabilité que n pièces tombent sur pile ? Calculez les probabilités P_0, P_1, P_2, P_3, P_4 et P_5 .
- 2) On lance simultanément 4 dés. Quelle est la probabilité d'obtenir au moins un 6 ? Quelle est la probabilité d'obtenir 4 fois la même face ?

Exercice 5 : Effet de grenaille

Des électrons de charge e sont émis au hasard par le filament chauffé d'un tube à vide. On admet que l'émission d'un électron quelconque n'affecte pas la probabilité d'émission d'un autre.

- 1) Soit un intervalle Δt assez petit pour que la probabilité d'émission de plus d'un électron soit négligeable. On appelle p la probabilité d'émission d'un électron. Quelle est la probabilité q pour qu'aucun électron ne soit émis pendant le temps Δt ?
- 2) Soit un intervalle de temps $t \gg \Delta t$ et $N = \frac{t}{\Delta t}$ le nombre d'intervalles de temps pendant lesquels un électron peut être émis. La charge totale émise est $Q = q_1 + q_2 + \dots + q_N$, où $q_i = e$ si un électron est émis et $q_i = 0$ si aucun électron n'est émis.
 - a) Quelle est la charge moyenne $\langle Q \rangle$ émise par le filament pendant le temps t , en fonction de N, p, e ?
 - b) Quelle est la dispersion $(\Delta Q)^2$ (ou la variance de Q) exprimée en fonction de N, p, q et e ? En donner une expression simplifiée lorsque p est petit.
 - c) L'intensité émise pendant le temps t est donnée par $I = Q/t$. Calculer le rapport $\frac{(\Delta I)^2}{\langle I \rangle^2}$ en fonction de e et t dans le cas où $p \ll 1$.
 - d) Ces fluctuations sont connues sous le nom d'effet de grenaille. D'après ce qui précède, donner les conditions pour lesquelles elles sont les plus importantes. Calculer ΔI pour un courant moyen de $\langle I \rangle = 1 \mu\text{A}$ et un temps de mesure $t = 1 \text{ ms}$.

Exercice 6 : Marche au hasard

Un marcheur ivrogne se déplace sur une droite en sautant aléatoirement à gauche ou à droite (de manière équiprobable) à une distance a de là où il se trouve. À l'instant $t = 0$, il se trouve à l'origine des coordonnées et la durée qui s'écoule entre chacun de ses sauts est τ .

- 1) Quelle est la probabilité $P(n; N)$ que le marcheur ait, en N sauts, effectué n sauts vers la droite et $N - n$ vers la gauche. Quelle sera alors sa position x en fonction de N, n et a . Quel est le temps t qu'il lui faut pour faire N sauts ?
- 2) Quel est le nombre moyen de pas vers la droite ?
- 3) Exprimer la dispersion de la variable x , définie par

$$(\Delta x)^2 = \text{var}(x) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

en fonction de N et a , puis en fonction de t, τ et a .

- 4) On va à présent s'intéresser au comportement de $P(n; N)$ lorsque n et N sont très grands devant 1, mais que $n/N = \xi$ est quelconque. En utilisant la formule de Stirling, montrer que $P(n; N)$ prend la forme d'une loi gaussienne en la variable ξ .
- 5) On pose $p(x, t) = a^{-1}P(n, N)$, où n est exprimé en fonction de x et N en fonction de t . Vérifier que p est solution de l'équation

$$\partial_t p - D \partial_x^2 p = 0$$

Connaissez-vous des domaines de la physique où apparaît cette équation ?

Exercice 7 : Déplacement d'une molécule de gaz

On suppose que le déplacement des molécules d'un gaz est isotrope (aucune des trois dimensions de l'espace n'est privilégiée) et aléatoire. On appelle s le vecteur déplacement entre deux collisions. On admet que les déplacements successifs sont statistiquement indépendants et de même longueur.

- 1) Quelle est la position moyenne $\langle r \rangle$ d'une molécule par rapport à sa position initiale après N collisions ?
- 2) Quel est l'écart quadratique moyen $\langle \Delta r^2 \rangle$ après N collisions ?

- 3) Quelle est la probabilité $P(r)dr$ après N collisions ?
- 4) Montrer que le mouvement des molécules de gaz est diffusif, et, déterminer son coefficient de diffusions D (on considère que les collisions s'effectuent à intervalle de temps constant τ).

Exercice 8 : Loi de Rayleigh

On considère un ensemble de particules ponctuelles, réparties aléatoirement dans un plan. On suppose que cette répartition constitue un "champ poissonien", ce qui signifie que le nombre X de particules situées dans un domaine d'aire S du plan est une variable aléatoire obéissant à une loi de Poisson de paramètre σS , où σ désigne le nombre moyen de particules par unité de surface. On choisit une particule arbitraire comme origine O et on désigne par R_1 la distance par rapport à O de la plus proche voisine, par R_2 celle de la seconde plus proche voisine, ..., par R_n celle de la $n^{\text{ème}}$ plus proche voisine.

- 1) On étudie tout d'abord la loi de densité de probabilité de R_1 , notée f_1 . Pour la déterminer, exprimer la probabilité $P(X = 0)$ qu'aucune particule ne se trouve dans une sphère de rayon r . En déduire alors la fonction de répartition de la variable aléatoire R_1 , soit $F_1(r) = P(R_1 < r)$, c'est-à-dire la probabilité pour qu'il y ait au moins une particule à l'intérieur du cercle de rayon r . Montrer que f_1 se met sous la forme

$$f_1(r) = A r e^{-(r/r_0)^2}$$

Expliciter le paramètre r_0 en fonction de σ , puis A en fonction de σ . Vérifier la normalisation de f_1 .

- 2) Calculer les deux premiers moments de la loi f_1 et en déduire la valeur numérique de la variance de f_1 . Quelle signification peut-on donner à r_0 .
- 3) On considère maintenant la loi de répartition $F_2(r) = P_2(R_2 < r)$ associée à la distance de la seconde plus proche voisine. Donner son expression en fonction de r et r_0 . Généraliser ce résultat pour $F_n(r)$. En déduire la loi f_n correspondante. Contrôler le résultat *a posteriori* pour $n = 1$.
- 4) On étudie maintenant la répartition d'un certain amas d'étoiles stellaires, dont on suppose que leur répartition constitue encore un champ poissonien. Attention les étoiles vivent dans un espace tridimensionnel! Généraliser les résultats concernant les expressions de F_1, f_1, \dots, F_n et f_n .

Indication. – On rappelle que

$$I_n = \int_0^{+\infty} dx x^n e^{-ax^2}$$

vérifie $I_n = \frac{n-1}{2a} I_{n-2}$ pour $n \geq 2$ et que $I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ (sauriez-vous montrer ce dernier résultat ?).

2 Approche microcanonique, entropie

Exercice 9 : Gaz parfait

Les N atomes d'un gaz parfait enfermé dans un volume V portent chacun un moment magnétique $\vec{\mu}$. On néglige les interactions magnétiques qui pourraient résulter de l'existence de ces moments. Si l'on cherche à mesurer la projection de $\vec{\mu}$ sur un axe (disons (Oz)), on trouve soit $+\mu_0$ soit $-\mu_0$ avec un égale probabilité.

- 1) Écrire le hamiltonien du système.
- 2) Déterminer l'entropie microcanonique du système si celui-ci possède une énergie E .
- 3) Sans faire de calcul, prédire l'expression de la pression (ou donner l'équation d'état).
- 4) Si l'on plongeait l'ensemble dans un champ magnétique, esquisser, sans l'effectuer (vous pouvez essayer), le calcul menant à l'entropie.

- 5) Par quelle(s) expérience(s) pourrait-on déterminer l'énergie E (et l'entropie, et la pression et la température) d'un système réel s'approchant au mieux du type de gaz parfait décrit dans les questions 1 à 3 (y compris du point de vue des conditions expérimentales).

Exercice 10 : Vrai – Faux

- 1) Une chaîne polymère est constituée de maillons rigides qui peuvent tourner librement autour de leurs points de jonction. L'entropie de la chaîne vue comme une fonction de sa longueur est
- une fonction croissante.
 - une fonction décroissante.
 - une fonction du type parabole.
 - une fonction du type parabole retournée.
- 2) L'entropie $S(V, E, N)$
- est une fonction concave de V ;
 - est une fonction concave de E ;
 - est une fonction concave de N .
- 3) L'entropie de la réunion de deux systèmes isolés 1 et 2 caractérisés par (V_1, E_1, N_1) et (V_2, E_2, N_2) est la somme de leurs entropies et l'énergie de la réunion des deux systèmes est la moyenne géométrique $E_{1\cup 2} = \sqrt{E_1 E_2}$ des énergies.
- 4) Changer la valeur de k_B change la référence des énergies. L'entropie est définie à une constante près. Changer la valeur de k_B change l'unité des températures.

Exercice 11 : Chaîne polymère

Une chaîne comporte N molécules identiques. Chaque molécule peut se trouver dans deux états α ou β , dont les énergies sont respectivement ε et 0 (on prend l'énergie de la forme β comme référence). Une molécule dans l'état α (resp. β) apporte une contribution a (resp. b) à la longueur L de la chaîne. On suppose que l'énergie de la chaîne est fixée et vaut E . On suppose de plus $N \gg 1$ et $E \gg \varepsilon$.

- 1) Que pensez-vous des deux dernières approximations ? Sont-elles réalistes ?
- 2) On appelle n_α (resp. n_β) le nombre de maillons dans l'état α (resp. β). Relier E , ε et n_α . Relier L , a , b , N et n_α .
- 3) Déterminer la fonction de partition microcanonique $\Omega(E, N)$ de la chaîne. Pourquoi la longueur L ne figure-t-elle pas comme une variable de Ω au même titre que le volume intervient dans la fonction de partition microcanonique d'un gaz parfait.
- 4) Pour quels domaines (donner des estimations ou des valeurs typiques) de n_α et de E la température de la chaîne deviendra-t-elle élevée ? Répondre qualitativement. Et si la température est faible ?
- 5) Déterminer la température T . En déduire n_α en fonction de T , puis E en fonction de T . Quelle est, en fonction de T et ε , la fraction de molécules f_α dans l'état α si la chaîne est à la température T . Simplifier cette expression dans la limite des hautes et basses températures. Procéder de même avec f_β .
- 6) Montrer que $S/N = -k_B f_\alpha \ln f_\alpha - k_B f_\beta \ln f_\beta$. Interpréter cette identité. Existe-t-il une identité similaire pour un gaz parfait ?

3 Systèmes en contact avec un réservoir d'énergie

Exercice 12 : Formalisme de l'étude des fluides

Une boîte de volume V contient N particules ponctuelles de masse m . L'énergie potentielle de l'ensemble de ces particules est $U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Elle ne dépend que des coordonnées $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ des N particules. Ce système est en contact avec un thermostat à la température T .

1) Préliminaires

- Donner un exemple concret de système réel pouvant être modélisé comme ci-dessus.
- Donner l'expression du hamiltonien \mathcal{H} du système.
- Montrer que la fonction de partition canonique $Z(V, T, N)$ s'écrit

$$Z = A(N, T) \times Q_N$$

où $Q_N = \int d^3r_1 \dots d^3r_N e^{-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}$. Déterminer A .

2) Probabilités. Supposons les particules numérotées de 1 à N .

- À l'aide de l'étude préliminaire, exprimer la probabilité $dP^{(N)}$ que la particule 1 soit en \mathbf{r}_1 à $d\mathbf{r}_1$ près, et la particule 2 en \mathbf{r}_2 à $d\mathbf{r}_2$ près, ..., et la particule N en \mathbf{r}_N à $d\mathbf{r}_N$ près, quelle que soit la quantité de mouvement de chacune. Dédire de $dP^{(N)}$ la densité de probabilité associée $f^{(N)}$ en fonction de Q_N, U_N et de $\beta = 1/k_B T$.
- À l'aide de la question précédente, exprimer la probabilité $dP^{(\ell)}$ que la particule 1 soit en \mathbf{r}_1 à $d\mathbf{r}_1$ près, et la particule 2 en \mathbf{r}_2 à $d\mathbf{r}_2$ près, ..., et la particule ℓ en \mathbf{r}_ℓ à $d\mathbf{r}_\ell$ près, quelles que soient les positions des $N - \ell$ particules restantes (et toujours quelle que soit la quantité de mouvement de chacune). Exprimer la densité de probabilité correspondante $f^{(\ell)}$.
- Dédire de ce qui précède la densité de probabilité $\rho^{(\ell)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\ell)$ associée à la probabilité qu'il existe une particule en \mathbf{x}_1 (à $d\mathbf{x}_1$ près) et une particule en \mathbf{x}_2 (à $d\mathbf{x}_2$ près), ..., et une particule en \mathbf{x}_ℓ (à $d\mathbf{x}_\ell$ près).
- On se place dans le cas $\ell = 1$. Lorsque le système est un fluide (gaz ou liquide), justifier le fait que $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ est une constante (que l'on notera ρ_0). Déterminer ρ_0 en calculant au préalable la quantité $\int d^3r \rho^{(1)}(\mathbf{r})$. Commenter. Si le système considéré était un solide cristallin, quelle serait l'allure qualitative de $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ en fonction de \mathbf{r} . Dans la suite on ne s'intéressera plus qu'au cas d'un système fluide.

3) Corrélations. La relation suivante entre $\rho^{(\ell)}$ et ρ_0 définit une fonction $g^{(\ell)}$, appelée fonction de corrélation d'ordre ℓ :

$$\rho^{(\ell)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\ell) = \rho_0^\ell g^{(\ell)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_\ell)$$

- Déterminer $g^{(\ell)}$ pour un gaz parfait.
- Montrer que dans la limite thermodynamique

$$g^{(\ell)} = V^\ell f^{(\ell)} (1 + \mathcal{O}(N^{-1}))$$

4) La fonction de corrélation d'ordre 2

- Quelles doivent être les caractéristiques du fluide pour que l'on puisse écrire que la fonction de corrélation d'ordre 2 ne dépend que de la différence des positions :

$$g^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \stackrel{?}{=} g(|\mathbf{x} - \mathbf{y}|)$$

- b) Déterminer $\int d^3r g(\mathbf{r})$ et expliciter la signification physique de la quantité $4\pi r^2 \rho_0 g(r) dr$, puis celle de $\rho(r) = \rho_0 g(r)$ (attention $\rho \neq \rho^{(2)}$).
- c) Tracer très qualitativement $r \mapsto g(r)$.

5) **Propriétés macroscopiques.** Dans toute cette dernière partie, on suppose que l'énergie potentielle U_N peut s'écrire sous la forme

$$U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} V(\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|)$$

- a) Citer au moins deux exemples de fluides où U_N peut en effet s'écrire sous la forme imposée en précisant l'expression de $V(r)$ dans chacun des deux cas.
- b) Relier l'énergie interne $E = \langle \mathcal{H} \rangle$ à N , β et Q_N .
- c) Montrer que

$$\langle U_N \rangle = \frac{N(N-1)}{2Q_N} \int d^3r_1 \dots d^3r_N e^{-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} V(r_{12}), \quad r_{12} = \|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|$$

- d) En faisant appel aux questions précédentes, en déduire que

$$\langle U_N \rangle = C \int_0^{+\infty} dr r^2 V(r) g(r)$$

où C est à préciser en fonction de N et V . Comment pouvait-on arriver rapidement à cette formule compacte ?

- e) Relier la pression P à Q_N .
- f) Pour de très grands volumes, P ne dépend pas de la forme du récipient contenant le fluide. Pour simplifier les calculs on va supposer qu'il s'agit d'un cube d'arête L , l'origine des coordonnées étant à un sommet du cube. Exprimer l'intégrale multiple Q_N à l'aide des coordonnées $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i/L$ et de V .
- g) Montrer alors la *formule du viriel* :

$$\frac{\partial Q_N}{\partial V} = \frac{N}{V} Q_N - \frac{\beta Q_N}{6V} \int d^3r_1 d^3r_2 r_{12} \frac{dV}{dr_{12}} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

- h) Montrer que P se met sous la forme

$$P = P_{\text{gaz parfait}} + \delta P$$

où l'on déterminera (sans la calculer explicitement) l'expression de δP sous la forme d'une intégrale. Discuter alors le signe de δP .

4 Quelques applications de l'ensemble canonique

Exercice 13 : Vrai-Faux

- 1) Dire si l'ensemble canonique est adapté ou non à la description des systèmes suivants :
- un litre de gaz isolé par la pensée dans une grande pièce (remplie d'air à température ambiante) ;
 - un morceau de fer de quelques grammes dans une pièce ;
 - de l'air liquide dans une bouteille thermos, le tout dans une pièce ;
 - des glaçons qui flottent dans de l'eau liquide.

- 2) Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?
- La fonction de partition canonique est le nombre d'états microscopiques accessibles au système dont l'énergie est fixée, ce qui fixe aussi leur température.
 - Si on connaît la fonction de partition microcanonique on peut en déduire la fonction de partition canonique.
 - La distribution des vitesses d'un gaz parfait est une gaussienne dans l'ensemble canonique.
 - Il est impossible de calculer les potentiels thermodynamiques usuels (enthalpie, entropie) dans l'ensemble canonique sans passer par le calcul de la fonction de partition microcanonique.
- 3) On considère un fluide quelconque, en contact avec un thermostat à la température T , de hamiltonien $\mathcal{H}(\Gamma = \{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}) = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + E_P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. On pose $f(\Gamma) = \frac{1}{Z_N! h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}(\Gamma)}$. Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?
- $d^3r_2 \times \int d^3r_1 d^3r_3 d^3r_4 \dots d^3r_N d^3p_1 \dots d^3p_N f(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\})$ est la probabilité de trouver une particule entre \mathbf{r}_2 et $\mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2$.
 - Pour un système constitué d'une dizaine de particules, les prédictions de l'ensemble canonique coïncident avec celles de l'ensemble microcanonique.
 - Si on rajoute une constante au hamiltonien, les prédictions physiques sont modifiées.
 - On peut montrer que $\int d\Gamma f(\Gamma) < 1$.
 - La fonction de partition canonique est extensive.

Exercice 14 : Un modèle simple pour la fusion d'un solide

- 1) On considère un cristal de volume V composé de $N = \mathcal{N}_A$ molécules de masse m . Dans l'état solide, chaque molécule du cristal est fixée à un noeud du réseau et vibre autour de cette position d'équilibre. On peut considérer en première approximation qu'elle oscille plus ou moins librement dans un volume qui n'excède pas $\frac{V}{N}$. Calculer la fonction de partition canonique et l'entropie S de ce solide en considérant chaque molécule comme un point matériel de masse m libre d'évoluer, sans interaction avec ses voisins, dans un volume $\frac{V}{N}$.
- 2) Calculer la fonction de partition canonique et l'entropie du liquide en considérant que ces mêmes molécules ont maintenant accès au volume total V .
- 3) Calculer la variation d'entropie à la fusion et comparer aux résultats expérimentaux.

corps	température de fusion en K	ΔS à la fusion en cal/K
cc		
<i>Na</i>	370,7	1,66
<i>K</i>	336,1	1,62
<i>Rb</i>	312	1,675
cfc		
<i>Cu</i>	1356	2,00
<i>Ag</i>	1235	2,18
hexagonal		
<i>Zn</i>	692,5	2,61
<i>Cd</i>	594,0	2,54
<i>Hg</i>	234,1	2,40
<i>Al</i>	931,5	2,69
<i>Ti</i>	563	2,61
cfc		
<i>Ne</i>	24,5	3,29
<i>A</i>	83,8	3,22
<i>Kr</i>	116	3,38
divers		
<i>H₂</i>	13,95	2,02
<i>D₂</i>	186,5	2,52
<i>H₂O</i>	273,16	5,28
<i>D₂O</i>	276,92	

(1)

Exercice 15 : Séparation isotopique par ultracentrifugation

Un cylindre de révolution de rayon R et de hauteur H contient N molécules de masse M d'un gaz parfait à la température T . On fait tourner ce cylindre autour de son axe à la vitesse angulaire constante ω . En régime permanent, et du fait des chocs moléculaires, on admettra qu'une molécule située à une distance r de l'axe de rotation possède une accélération normale égale à $r\omega^2$.

- 1) Donner l'expression de la force centrifuge à laquelle est soumise une molécule située à la distance r de l'axe de rotation. Donner l'expression de l'énergie totale (cinétique et potentielle) d'une telle molécule en supposant que cette énergie potentielle est nulle sur l'axe de rotation.
- 2) Calculer la fonction de partition Z d'une molécule de gaz. Calculer l'énergie interne et donner sa valeur pour $\omega \rightarrow 0$.
- 3) Calculer la capacité calorifique molaire à volume constant. Donner sa valeur pour $\omega \rightarrow 0$.
- 4) Calculer le rapport des pressions dans le gaz aux distances 0 et r , $\frac{P(r)}{P(0)}$.
- 5) Calculer $\frac{P(r)}{P(0)}$ pour un cylindre de rayon $R = 10$ cm tournant à 6 000 tours/min, et rempli d'azote gazeux (masse molaire $M = 28$ g/mol) à la température 300 K. L'effet est-il appréciable ? À quelle température peut-on atteindre un rapport de pression égal à 2 ?
- 6) On utilise cette méthode pour séparer les deux isotopes ^{235}U et ^{238}U de l'uranium. Calculer le rapport

$$\frac{n_1(r)}{n_1(0)} / \frac{n_2(r)}{n_2(0)}$$

pour un cylindre de 20 cm de rayon tournant à 10 000 tours/min. On fera le calcul à $T = 300$ K.

Exercice 16 : Gaz parfait dans un champ de gravitation

On considère un cylindre de section S et de hauteur L , d'axe parallèle à la verticale du champ de gravitation (l'axe (Oz) est dirigé vers le haut et l'accélération de la pesanteur est $\mathbf{g} = -g\mathbf{e}_z$). Le cylindre contient un gaz parfait monoatomique (N particules de masse m) et il est en contact avec un thermostat à la température T .

- 1) Déterminer la fonction de partition canonique du système.
- 2) Déterminer l'énergie interne du gaz. Examiner en particulier la limite $L \rightarrow 0$ de cette expression et commenter.
- 3) Exprimer le nombre de molécules $N(z)dz$ se trouvant entre les altitudes z et $z + dz$ (quelles que soient leurs quantités de mouvement). Examiner la limite $L \rightarrow +\infty$. Pouvait-on s'attendre à ce résultat ?
- 4) En déduire le rapport des densités de molécules à deux altitudes z_1 et z_2 .
- 5) On considère un cylindre de 1 m de haut rempli d'azote gazeux à la température ambiante. L'effet de la pesanteur est-il observable ?
- 6) Calculer le rapport des densités entre le sommet du Mont Blanc (4 800 m) et le niveau de la mer. L'effet de la pesanteur est-il observable ? Les hypothèses utilisées dans ce problème vous semblent-elles justifiées pour cette application ?
- 7) À la surface de la terre ($z = 0$) les fractions molaires de N_2 et de O_2 sont respectivement 0,78 et 0,21. Quelle est la concentration relative d'azote par rapport à l'oxygène à 100 km d'altitude ? Calculer la pression totale et les pressions partielles à cette altitude. Commenter.
- 8) Jean Perrin a mesuré la distribution des particules dans un champ de gravitation en fonction de leur altitude z . Après corrections, on peut affecter chaque particule d'une masse effective $m = 8,2 \cdot 10^{-18}$ kg à $T = 293$ K. Les résultats de l'expérience sont consignés dans le tableau suivant :

altitude z (en cm)	nombre moyen de particules
0,000	100
0,003	47
0,006	23
0,009	17

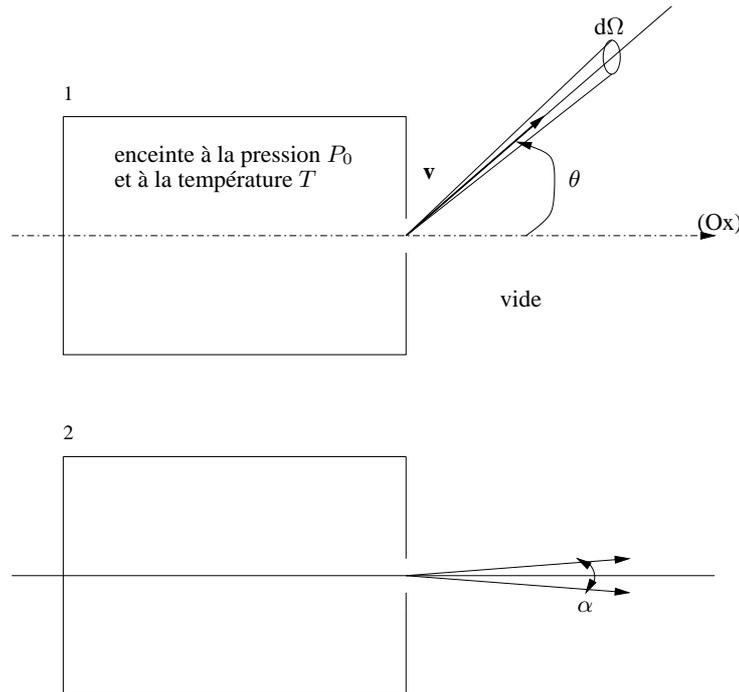
En faisant, comme Jean Perrin, l'hypothèse que ces particules se distribuent dans ce mouvement brownien selon une loi barométrique, déterminer la constante de Boltzmann k_B .

5 Théorie cinétique

Exercice 17 : Vidange d'un réservoir

Un réservoir de volume V est rempli d'un gaz parfait à la pression P_i . Un orifice de section s laisse s'échapper le gaz vers l'extérieur où règne une pression $P_0 < P_i$. L'extérieur est à la température T et constitue un thermostat pour le récipient.

- 1) Évaluer par analyse dimensionnelle le temps τ nécessaire qu'il faut attendre pour que les pressions s'égalisent.
- 2) En supposant que le gaz est réparti de manière homogène à l'intérieur du récipient à tout instant, calculer la densité à l'intérieur du récipient à un instant t quelconque.



Exercice 18 : Jet effusif

La technique des jets atomiques et moléculaires, connue depuis 1911, permet de disposer d'atomes ou de molécules qui se déplacent en ligne droite dans le vide, sans collision entre eux. L'intérêt du procédé est qu'on peut sélectionner ceux d'entre-eux dont le vecteur vitesse est proche d'une valeur donnée, tant en module qu'en direction (*jet monocinétique*). Les expériences sont faites sur des molécules d'iode (I_2 , $M = 274$ g/mol), constituant un gaz parfait. On négligera les forces de pesanteur.

- 1) On appelle n le nombre de molécules par unité de volume qui sont à la température $T = 300$ K et à la pression $P_0 = 40$ Pa, comme sur la figure 1, où le trou, très mince, a pour diamètre $D = 1$ mm. Calculer le nombre de molécules $d\Phi$ qui traversent le trou par unité de temps, dans un cône d'angle solide $d\Omega$, dont la direction moyenne fait l'angle θ avec la normale (Ox) au plan du trou.
- 2) En déduire le nombre total Φ de molécules qui traversent le trou pendant l'unité de temps, et procéder à l'application numérique.
- 3) Représenter en coordonnées polaires $\frac{1}{\Phi} \frac{d\Phi}{d\Omega}$ en fonction de θ . On estime la "directivité" du jet par l'angle $\theta_{1/2}$ pour lequel $\frac{d\Phi}{d\Omega}$ a la moitié de sa valeur maximale en fonction de θ . Calculer $\theta_{1/2}$.
- 4) On s'intéresse maintenant, non plus à la variation du nombre de molécules en fonction de θ , mais à cette variation en fonction du module v de leur vecteur vitesse.
 - a) Combien de molécules de module de vitesse entre v et $v+dv$ sortent par unité de temps de l'enceinte dans un cône d'axe (Ox) , d'ouverture angulaire α très faible (cf. figure 2) ?
 - b) Pour quelle valeur v_m ce nombre est-il maximal ? Faire l'application numérique.
 - c) Quelle est la largeur de la distribution des modules de vitesse pour laquelle le facteur de Boltzmann est supérieur ou égal à $\frac{1}{2}$ (application numérique) ?
 - d) Calculer numériquement le nombre total de molécules qui sortent par unité de temps pour $\alpha = 0,025$ rad.

Exercice 19 : Élargissement d'une raie par effet Doppler

Un atome émettant un rayonnement n'est généralement pas au repos, mais plutôt soumis à l'agitation thermique. Pour un observateur dans le référentiel fixe du laboratoire, on considère l'émission comme issue d'une source en mouvement à la vitesse $v \ll c$ (c est la vitesse de propagation de l'onde), ce qui permet d'utiliser l'expression classique de l'effet Doppler. Si on appelle θ l'angle entre la direction d'observation et le vecteur vitesse, la fréquence observée ν par l'observateur s'obtient à partir de la fréquence ν_0 de la transition par la formule

$$\nu - \nu_0 = \delta\nu = \nu_0 \frac{v \cos \theta}{c}$$

On considère une assemblée de N atomes en contact avec un thermostat à la température T .

- 1) Justifier numériquement que $v \ll c$ et démontrer que $\frac{\delta\nu}{\nu_0} = \frac{v \cos \theta}{c}$.
- 2) On appelle (Ox) l'axe d'observation et $v_x = v \cos \theta$. Combien d'atomes dN ont leur vitesse entre v_x et $v_x + dv_x$.
- 3) Sachant que la puissance émise par l'assemblée d'atomes entre ν et $\nu + d\nu$ est proportionnelle au nombre d'atomes émettant ces fréquences, estimer la puissance $P_\nu(\nu)d\nu$ émise entre ν et $\nu + d\nu$.
- 4) Vérifier que $P_\nu(\nu)$ est une loi gaussienne dont on donnera la moyenne $\bar{\nu}$ et la variance $(\Delta\nu_D)^2 \equiv \bar{\nu}^2 - \bar{\nu}^2$. Quel est le sens physique de $\Delta\nu_D$? Calculer numériquement $\Delta\nu_D$ pour le sodium à $T = 500$ K (le sodium émet une lumière jaune).

6 Quelques applications de l'ensemble grand-canonique

Exercice 20 : Le gaz parfait

Une boîte de volume V et maintenue à la température T est en contact avec un réservoir de particules au potentiel chimique μ . Les particules n'interagissent pas. Quel est le nombre moyen de particules dans le récipient? Retrouver l'équation d'état.

Exercice 21 : Adsorption d'un gaz à la surface d'un solide

Un récipient de volume V contient un gaz parfait de molécules monoatomiques. Ce gaz est en contact avec un solide dont la surface peut piéger des atomes du gaz. On suppose que cette surface se comporte comme un ensemble de pièges ou de sites d'adsorption. Chaque site peut absorber un seul atome, dans un état (unique) d'énergie $-\varepsilon_0$. L'ensemble est en équilibre à la température T et on peut considérer que l'ensemble des atomes adsorbés (phase adsorbée) constitue un système dont le nombre de particules n'est pas fixé, mais dont le potentiel chimique μ et la température T sont fixés par le gaz dans lequel est plongé le système. Le solide présente A sites d'adsorption possibles.

- 1) Calculer la fonction de partition canonique $Z(A, T, N)$ d'un ensemble de N atomes adsorbés. Bien entendu, on suppose que $A > N$.
- 2) En déduire la fonction de partition grand-canonique $\Xi(A, T, \mu)$ de la phase adsorbée.
- 3) Calculer le nombre moyen d'atomes adsorbés \bar{N}_{ads} en fonction de ε_0 , μ , A et T . En déduire la probabilité d'occupation d'un site, notée $\theta = \frac{\bar{N}_{\text{ads}}}{A}$.
- 4) Le potentiel chimique μ est fixé par le gaz parfait. En déduire une expression pour le nombre moyen d'atomes adsorbés \bar{N}_{ads} en fonction de la pression du gaz P , du nombre de sites A et de la température T (on négligera le nombre d'atomes adsorbés devant le nombre d'atomes du gaz). On posera

$$P_0(T) = k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\beta\varepsilon_0}$$

On exprimera θ en fonction de P et de $P_0(T)$.

- 5) Tracer les *isothermes de Langmuir*, c'est-à-dire les courbes $P \mapsto \theta(P)$.
- 6) Citer des situations dans lesquelles un gaz est effectivement adsorbés sur une surface et donner l'ordre de grandeur typique de ε_0 . Voyez-vous les inconvénients de la description simplifiée présentée dans cet exercice ?