

PARTIEL DE PHYSIQUE STATISTIQUE

Durée : 3 heures

Les documents et téléphones portables sont interdits.

Certaines formules utiles sont rappelées en fin d'énoncé.

Barème approximatif : Partie A = 10 points ; partie B = 7 points ; partie C = 3 points.

Gaz parfait dans un champ de gravitation

Ce problème vise à étudier, à l'approximation de Maxwell-Boltzmann, un gaz parfait soumis à un champ gravitationnel homogène $\vec{g} = -g\vec{e}_z$. On négligera les degrés de liberté interne qui sont supposés "gelés" dans les conditions du problème. Dans les parties A et B, deux stratégies équivalentes sont suivies pour aboutir à l'expression de la densité en fonction de l'altitude z .

Partie A. Soit un gaz parfait formé de N molécules ponctuelles identiques, indiscernables et de masse m , contenues dans un cylindre de section S et de hauteur L , en contact avec un thermostat à température T (cf. Fig. 1). Soit \mathcal{H} la fonction de Hamilton du gaz (sa forme exacte sera précisée question A.5/).

Quatre questions de cours

1/ Justifier brièvement l'expression suivante, qui donne la fonction de partition du gaz :

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int d^{3N}r d^{3N}p e^{-\beta\mathcal{H}}.$$

2/ Soit ζ la fonction de partition pour une molécule. Donner l'expression de Z en fonction de ζ et N .

3/ Donner l'expression formelle de la densité de probabilité canonique de trouver, dans l'espace des phases, le point représentatif de l'état du gaz dans le volume élémentaire $d^{3N}r d^{3N}p$ situé en $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ et vérifier que cette densité est bien normalisée.

4/ Dans un premier temps, on ne prend pas en compte l'énergie gravitationnelle. La fonction de Hamilton est simplement \mathcal{H}_{cin} , somme des énergies cinétiques des molécules. On appelle Z_0 la fonction de partition associée. Exprimer Z_0 en fonction de $V = SL$, N et de la longueur d'onde thermique Λ_T dont on rappelle la définition : $\Lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$.

5/ Dans la suite de la partie A, on tient compte de l'énergie gravitationnelle, et la fonction de Hamilton devient

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{cin}} + U_G \quad \text{avec} \quad U_G = \sum_{i=1}^N mgz_i. \quad (1)$$

(a) Montrer que la fonction de partition peut se mettre sous la forme : $Z = Z_0 \times [f(X)]^N$ où $f(X)$ est une fonction sans dimension d'un paramètre X également sans dimension (on explicitera X et $f(X)$).

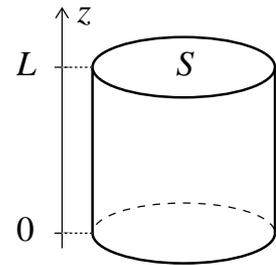


FIG. 1 –

(b) Dans quelle limite peut-on négliger l'effet de la gravitation ?

6/ Montrer que l'énergie moyenne du gaz peut se mettre sous la forme : $\bar{E} = \bar{E}_0 + Nk_B T \times g(X)$ où \bar{E}_0 est l'énergie moyenne en l'absence de gravitation et $g(X)$ une fonction sans dimension que l'on précisera.

7/ Étudier, après les avoir définies, les limites de haute et basse température pour l'énergie. Interpréter physiquement les résultats à haute température.

8/ Soit $P(z)dz$ la probabilité que l'altitude z_i de la $i^{\text{ème}}$ molécule soit dans l'intervalle $[z, z + dz]$.

(a) Montrer que la densité de probabilité $P(z)$ est de la forme $P(z) = C \exp\{-\beta mgz\}$, où C est une constante de normalisation que l'on explicitera (on pourra utiliser le résultat de la question A.3/).

(b) En déduire l'expression de la densité volumique $n(z)$. Tracer son allure et discuter les cas de haute et basse température.

9/ *Application numérique* : De quel facteur la densité varie-t-elle entre le niveau de la mer et l'altitude d'un sommet himalayen ($z \approx 8$ km) ?

Données : masse molaire de l'air $\mathcal{M} = 29$ g.mol⁻¹, Constante des gaz parfaits $R = 8,31$ J.K⁻¹, accélération de la pesanteur $g = 9,81$ m.s⁻².

Quelle(s) critique(s) peut-on faire à ce modèle ?

Partie B. Dans cette seconde partie on considère deux boîtes suffisamment fines pour, qu'au sein d'une boîte, toutes les altitudes z_i des molécules puissent être considérées égales. Les boîtes sont supposées en contact avec le même thermostat et contiennent des gaz de même nature.

1/ **Boîtes séparées.**— On considère deux boîtes 1 et 2 à altitudes respectives 0 et L contenant respectivement N_1 et N_2 molécules et de volumes respectifs $V_1 = S L_1$ et $V_2 = S L_2$ (cf. fig. 2 en oubliant, pour le moment, le tuyau qui relie les deux boîtes).

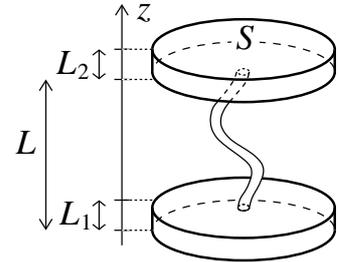


FIG. 2 –

(a) Donner l'expression de la fonction de partition canonique $Z_1(T, V_1, N_1)$ du gaz contenu dans la boîte 1. À quelle condition sur l'épaisseur L_1 de la boîte peut-on négliger l'effet de la gravitation (*i.e.* remplacer tous les z_i par 0 dans le Hamiltonien (1)) ? On supposera par la suite que cette condition est satisfaite.

(b) Montrer que le potentiel chimique est donné par $\mu_1 = -k_B T \ln(\zeta_1/N_1)$ où ζ_1 est la fonction de partition pour un atome, qu'on exprimera en fonction de Λ_T et $V_1 = S L_1$.

(c) Dans la boîte 2, on suppose de même que les molécules sont toutes à la même altitude L . Donner (presque sans calcul) la fonction de partition $Z_2(T, V_2, N_2)$. En déduire l'expression du potentiel chimique μ_2 .

2/ **Question de cours: Condition d'équilibre thermodynamique entre les boîtes connectées.**

Les deux boîtes sont maintenant connectées par un tuyau très fin leur permettant d'échanger des molécules (cf. figure 2).

- (a) Quelle contrainte relie N_1 et N_2 ?
- (b) Rappeler sans démonstration, le théorème qui régit l'évolution spontanée d'un système en équilibre avec un thermostat après suppression d'une contrainte.
- (c) Montrer qu'il en résulte que la valeur la plus probable de N_1 sera obtenue pour l'égalité $\mu_1 = \mu_2$.
- (d) À quelle(s) condition(s) cette relation peut-elle être considérée comme une condition d'équilibre thermodynamique ?

3/ Relation entre les densités.— Dédurre de la condition d'équilibre thermodynamique de la question B.2/(c) la relation entre les densités volumiques N_1/V_1 et N_2/V_2 dans les deux boîtes. Comparer ce résultat à celui de la partie A.

4/ Relation entre les pressions.— On note P_α la pression qui règne dans la boîte α ($\alpha = 1$ ou 2).

- (a) Donner l'expression de P_α en fonction de la dérivée partielle appropriée de l'énergie libre F_α .
- (b) En déduire l'expression de P_α en fonction de T , N_α et V_α . Commenter.
- (c) En utilisant le résultat de la question B.3/, déterminer la relation entre P_1 et P_2 . Commenter.

Partie C. On se propose, dans cette dernière partie, de revenir sur la démonstration du résultat de la question B.2/(c). On rappelle, qu'en situation canonique, la probabilité d'obtenir une valeur donnée d'une variable interne s'obtient en sommant les probabilités des microétats qui conduisent à cette valeur.

1/ Montrer que la probabilité pour que la boîte 1 contienne N_1 molécules est donnée par :

$$\text{Proba}[N_1] = \frac{Z_1(N_1) \times Z_2(N_{\text{tot}} - N_1)}{Z} .$$

On définira N_{tot} puis Z (en fonction de Z_1 et Z_2).

2/ Exprimer ensuite cette probabilité en fonction des énergies libres $F_1(T, V_1, N_1)$ et $F_2(T, V_2, N_2)$, et en déduire le résultat déjà obtenu en B.2/(c).

Rappels :

- Intégrales utiles : $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = (\pi/\alpha)^{1/2}$ ($\alpha > 0$) et $\int_0^L dx e^{-\gamma x} = \gamma^{-1}(1 - e^{-\gamma L})$
- Développement de Stirling : $\ln(N!) = N[\ln(N) - 1] + \mathcal{O}(\ln N)$.

Ce qui suit n'a pas été posé au partiel, mais constitue un développement naturel des parties précédentes et un bon entraînement aux techniques de l'ensemble canonique.

Partie D. Dans cette partie on va calculer la forme du profil de pression en fonction de l'altitude d'une manière différente de celle utilisée dans la partie B. On modifie ici légèrement le système étudié. On considère le cylindre de la figure 1 auquel on enlève maintenant un petit volume Ω situé à l'altitude z_0 (cf. Fig. 3). Dans toute cette partie on fera l'approximation $\Omega \ll V$.

1/ Calculer la fonction de partition ζ_Ω d'une seule molécule. On fera l'hypothèse

$$\int_{V-\Omega} d^3r e^{-\beta mgz} \simeq \int_V d^3r e^{-\beta mgz} - \Omega e^{-\beta mgz_0} .$$

Dans quelle condition sur Ω , β , m et g cette hypothèse est-elle justifiée ? On supposera cette condition désormais vérifiée.

2/ On montrera alors que la fonction de partition Z_Ω de N molécules s'écrit comme le produit de Z (calculée à la partie A.5/(a)) et d'un terme qui dépend de Ω , V , $\exp\{-\beta mgz_0\}$ et $f(X)$.

3/ Calculer l'énergie libre F_Ω du système. On donnera son expression en fonction F (énergie libre correspondant au système traité dans la partie A), Ω , β et $n(z_0)$ (densité volumique calculée à la partie A).

4/ Justifier que la pression à l'altitude z_0 est

$$P(z_0) = \left(\frac{\partial F_\Omega}{\partial \Omega} \right)_{N,V,T} .$$

En déduire l'expression de $P(z_0)$ en fonction de $n(z_0)$ et $k_B T$. Commenter.

5/ Justifier que la force subie par le petit volume exclu est

$$\mathcal{F}(z_0) = - \left(\frac{\partial F_\Omega}{\partial z_0} \right)_{N,V,T} .$$

Donner alors l'expression de $\mathcal{F}(z_0)$ en fonction de $n(z_0)$, Ω et mg . Commenter.

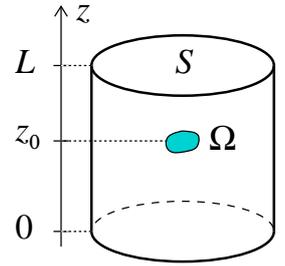


FIG. 3 -