

# Probabilités – 2008-09

CONTRÔLE n°3 du 15 décembre 2008

Date d'édition : 10 décembre 2008

## Maxwell – Boltzmann – Einstein – Perrin

(20 pts)

Durée : 2 heures. Document : une feuille 21 × 29,7 manuscrite. Les trois parties sont indépendantes.

### I. Équilibre de l'atmosphère isotherme (expérience de Perrin et Bruhat : estimation de $\mathcal{N}$ , 1912).

L'atmosphère en équilibre est supposée isotherme, à température  $T$ ; nous nous proposons de calculer ses caractéristiques à l'altitude  $z$ . L'atmosphère est assimilée à un gaz parfait d'équation d'état molaire  $PV = RT$ .

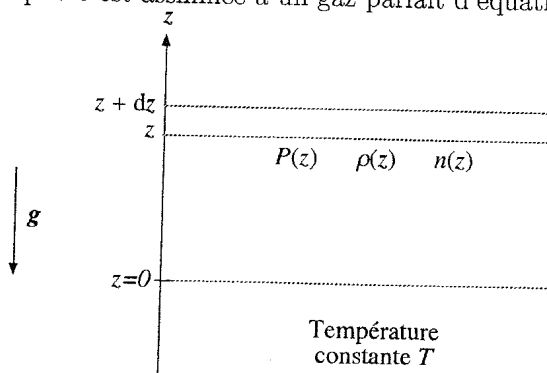


FIGURE 1 : Équilibre d'une tranche d'atmosphère.

Nous poserons :

$P(z)$  : pression en  $z$ ,  $n(z)$  : nbre de particules par unité de vol. en  $z$ ,  $\rho(z)$  : masse volumique en  $z$ ,  
 $v(z)$  : volume massique en  $z$ ,  $M$  : masse molaire de l'air,  $\mathcal{N}$  : nombre d'Avogadro.  
 $R$ , constante des gaz parfaits est égale à  $k_B \mathcal{N}$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

1. Par équilibre du poids et des forces de pression dans une tranche d'atmosphère (figure 1), établir l'équation  $\frac{dP}{dz} = -\rho g$ . La résoudre pour trouver la pression  $P(z)$  à l'altitude  $z$  après avoir montré que  $\rho(z) = \frac{mP(z)}{k_B T}$ .

Par l'équation d'état, trouver une relation entre  $P(z)$  et le nombre de particules par unité de volume à l'altitude  $z$ ,  $n(z)$ . En déduire  $n(z)$  en fonction de  $n_0$  ( $n$  en  $z = 0$ ),  $m = \frac{M}{\mathcal{N}}$ ,  $g$ ,  $z$  et  $T$ , puis la probabilité  $d\mathcal{P}(z)$  de trouver une particule à l'altitude  $z$  à  $dz$  près.

2. De quel type de loi de probabilité s'agit-il ? Calculer l'énergie potentielle moyenne  $\langle \epsilon \rangle$  d'une particule de gaz ainsi que l'écart-type  $\sigma_\epsilon$  associé.

## II. Distribution de Maxwell-Boltzmann

### A. Distribution des vitesses de Maxwell (1850)

Vers 1850, Maxwell a proposé une loi de distribution des vitesses des particules dans un gaz, de densité de probabilité

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = K \exp \left\{ -a(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right\} \quad (a > 0) \quad (1)$$

Pour cela, il s'est basé sur deux hypothèses physiques : l'isotropie de l'espace (invariance par rapport aux rotations, donc aux directions de l'espace) et l'indépendance des comportements selon les trois axes.

1. Identifier ces hypothèses sur la forme (1). Quel est le type de cette distribution ?
2. Calculer les moyennes  $\langle v_x \rangle$ ,  $\langle v_y \rangle$ ,  $\langle v_z \rangle$ . Le résultat est-il correct ? À quelle hypothèse physique supplémentaire (non précisée précédemment) est-il relié ?

TOURNER S.V.P. .../...

3. Calculer les moyennes  $\langle v_x^2 \rangle$ ,  $\langle v_y^2 \rangle$ ,  $\langle v_z^2 \rangle$ . Quelle information sur le gaz apporte ce calcul ?
4. La comparaison avec les résultats de la théorie cinétique des gaz a conduit à l'expression plus précise

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = K \exp \left\{ -\frac{m}{2k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right\} \quad (2)$$

où  $m$  est la masse d'une particule du gaz et  $T$  la température du gaz. Préciser les valeurs des moyennes  $\langle v_x^2 \rangle$ ,  $\langle v_y^2 \rangle$ ,  $\langle v_z^2 \rangle$  et calculer la vitesse quadratique moyenne d'une particule.

5. Une mole de gaz parfait monoatomique est constitué de  $N$  particules ponctuelles (que l'on supposera de masses  $m$  identiques) n'interagissant pas. La seule énergie intervenant dans le gaz au repos est donc l'énergie cinétique des particules. Calculer l'énergie interne  $U$  d'un tel gaz, définie comme la moyenne de l'énergie cinétique totale de ses particules. Quelle est la capacité calorifique molaire  $C_V$  de ce gaz (définie comme  $(\frac{\partial U}{\partial T})_V$ ).

### B. Généralisation de Boltzmann (1870)

La comparaison des résultats obtenus dans les deux parties précédentes conduit à une généralisation de la statistique dans les corps macroscopiques. Elle a été proposée vers 1870 par Boltzmann et est relative à la (densité de) probabilité associée à un objet macroscopique dont l'énergie totale (cinétique et potentielle) des particules le composant est  $E$  :

$$\rho(E) = \lambda \exp \left\{ -\frac{E}{k_B T} \right\} \quad (3)$$

On considère maintenant une mole de gaz parfait constitué de molécules diatomiques, particules toujours ponctuelles et sans interaction, mais ayant une structure interne : elles sont constituées de deux atomes pouvant éventuellement tourner autour de leur centre de masse (rotation des molécules diatomiques) ou se rapprocher et s'éloigner l'un de l'autre dans un mouvement vibratoire (vibration des molécules diatomiques). Chaque particule dispose donc de 3 paramètres  $(v_x, v_y, v_z)$  associés à sa translation, 2 associés à sa rotation : les deux composantes de moment cinétique  $\ell_X$  et  $\ell_Y$  pertinentes, et 1 associé à sa vibration : la distance internucléaire (variable)  $r$ . On admettra que l'état d'une particule est déterminé, aux différentielles près, par la donnée de  $\{v_x, v_y, v_z, \ell_X, \ell_Y, r, \dot{r}\}$ , et l'état du système gazeux par l'ensemble de ces paramètres pour toutes les molécules.

1. On admet tout d'abord qu'il n'y a ni rotation ni vibration des molécules. Calculer l'énergie interne  $U$  et la capacité calorifique molaire  $C_V$  du gaz (voir II.A.5). Comment peut-on justifier l'absence de rotation et de vibration ?

2. On admet que la rotation des molécules est possible, mais pas leur vibration. L'énergie de rotation d'une molécule est donnée par  $\frac{1}{2J}(\ell_X^2 + \ell_Y^2)$ ,  $J$  étant un moment d'inertie moléculaire. Calculer l'énergie totale  $\epsilon$  d'une molécule, l'énergie interne  $U$  et la capacité calorifique molaire  $C_V$  du gaz.

3. On admet que la rotation et la vibration des molécules sont possibles. L'énergie de vibration d'une molécule est composée d'une énergie cinétique, donnée par  $\frac{\mu}{2} \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = \frac{\mu}{2} \dot{r}^2$ ,  $\mu$  étant la masse réduite déduite des masses des deux atomes, et d'une énergie potentielle, donnée par  $\frac{k}{2} r^2$ ,  $k$  étant un paramètre de raideur dépendant des forces électrostatiques liant les deux atomes. Calculer l'énergie interne  $U$  et la capacité calorifique molaire  $C_V$  du gaz.

4. Qu'est-ce que le principe d'équipartition de l'énergie ?

### III Capacité calorifique des solides (Einstein, 1907).

Les propriétés thermodynamiques d'un solide ayant une structure cristalline sont attachées aux vibrations des atomes autour de leur point d'équilibre dans le cristal. On montre que pour un atome, l'énergie de vibration est quantifiée et on l'admettra de la forme  $\epsilon_v = \hbar\omega v$ ;  $\omega$  étant la pulsation de vibration de la particule et  $v$  un nombre quantique entier positif que l'on supposera pouvoir être aussi grand que l'on veut ( $v = 0, 1, 2, \dots, \infty$ ).

1. Soit un cristal à la température  $T$  contenant  $N$  atomes; on admet que la statistique de Boltzmann (3) s'applique. Exprimer le nombre  $\nu(\epsilon_v)$  d'atomes du cristal d'énergie  $\epsilon_v$ . En déduire la probabilité qu'un atome ait l'énergie  $\epsilon_v$ .

NB : on rappelle que pour  $A > 0$  et  $n \in \mathbb{N}$ ,  $\sum_{n=0}^{\infty} \exp\{-nA\} = \frac{1}{1 - \exp\{-A\}}$

2. Calculer l'énergie interne  $U$ .

3. Montrer que la capacité calorifique molaire  $C_V$  du cristal (voir II.A.5) est  $C_V = NR \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{+\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{+\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2}$ . Donner une allure de la variation de  $C_V$  avec  $T$ .

Ce modèle a été proposé par Einstein en 1907 pour préciser la loi de Dulong et Petit de 1819, très insuffisante. Il a été amélioré par Debye en 1912.