

## 2 Thermodynamique, Corrigé

### 2.1 Équilibre isotherme de l'atmosphère

1. Pour une mole de volume  $M/\rho$ , l'équation d'état s'écrit  $Mp(z) = \rho(z)RT$ .

2. Comme en hydrostatique élémentaire,  $dp = -\rho(z)gdz$ .

3. En éliminant la masse volumique au profit de la pression, on trouve  $dp = -Mgp(z)dz/(RT)$ , soit une dérivée proportionnelle à la fonction, ce qui est caractéristique d'un comportement exponentiel, et on a donc  $p(z) = p(0) \exp(-Mgz/(RT))$ .

4. Comme  $p$  et  $\rho$  restent proportionnels,  $\rho(z) = \rho(0) \exp(-Mgz/(RT))$ .

5. Que l'on peut aussi lire comme  $n(z) = n(0) \exp(-mgz/(kT))$ , où  $n$  est le nombre de molécules par unité de volume,  $m = M/\mathcal{N}$  la masse d'une molécule et  $k = R/\mathcal{N}$  le nombre d'Avogadro. On a un comportement de Boltzmann typique avec  $\exp[-E/(kT)]$ , où  $E$  est l'énergie. En fait, si on regarde plus en détail, on aura à la fois un facteur  $\exp[-E/(kT)]$  pour l'énergie potentielle, et un autre pour l'énergie cinétique, qui décrit la distribution des vitesses.

### 2.2 Équilibre adiabatique de l'atmosphère

Reprendre l'exercice précédent en supposant non plus un équilibre isotherme, mais un équilibre adiabatique de l'atmosphère, soit  $pV^\gamma = C^{\text{te}}$  pour une quantité donnée. Décrire comment varie la température en fonction de l'altitude.

### 2.3 Détente adiabatique

1. L'énergie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température (loi de Joule), pas de son volume. Si on prélève au hasard des molécules au milieu du gaz, le reste occupera plus de volume, mais ne verra pas sa température évoluer.

Dans une approche microscopique, il s'agit d'une population dont l'énergie cinétique moyenne est  $\langle mv^2/2 \rangle$ . Si on prélève au hasard, sans biais, l'énergie moyenne des particules restantes est inchangée.

2. Dans une détente adiabatique,  $T \propto V^{1-\gamma}$ , donc ici, pour une petite variation

$$\frac{\delta T}{T} \simeq -(\gamma - 1) \frac{V'}{V} .$$

Si on calcule la vitesse quadratique moyenne pour une distribution de Maxwell–Boltzmann, on trouve

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty v^4 \exp(-mv^2/(2kT)) dv}{\int_0^\infty v^2 \exp(-mv^2/(2kT)) dv} = 3kT/m ,$$

ce qui correspond bien à une énergie cinétique moyenne de  $3kT/2$ .

Comme on l'a vu en cours à propos de la séparation isotopique, les particules sortent d'autant mieux que leur vitesse normale au trou, soit  $v_x > 0$  est plus grande. Comme  $v_x = v \cos \vartheta$  sur des axes appropriés, le calcul précédent devient pour les particules qui s'échappent

$$\langle v^2 \rangle' = \frac{\int_0^\infty v^5 \exp(-mv^2/(2kT)) dv}{\int_0^\infty v^3 \exp(-mv^2/(2kT)) dv} = 4kT/m ,$$

soit une énergie cinétique 1/3 plus grande que la moyenne de tout le récipient.

Une autre manière consiste à dire que  $\langle mv_y^2/2 \rangle = \langle mv_z^2/2 \rangle = kT/2$ , tandis que, pour les particules qui sortent avec  $v_x > 0$ , et d'autant mieux que  $v_x$  est plus grand,

$$\langle v_x^2 \rangle' = \frac{\int_0^\infty v_x^3 \exp(-mv_x^2/(2kT)) dv_x}{\int_0^\infty v_x \exp(-mv_x^2/(2kT)) dv_x} = \frac{2kT}{m},$$

(on part de  $\int_0^\infty u \exp(-au^2) du = K/a$  par considérations de dimension, et on dérive par rapport à  $a$ ), ce qui donne bien  $\langle mv^2/2 \rangle' = 2kT$ .

Un bilan de chaleur élémentaire permet d'évaluer l'énergie restante comme étant ( $n$  est le nombre de moles initiales,  $n' \ll n$  le nombre de moles perdues)

$$\frac{3}{2}R(n - n')(T + \delta T) + n' 2R = \frac{3}{2}nRT, \quad \text{d'où} \quad \frac{T + \delta T}{T} = \frac{n - 4n'/3}{n - n'},$$

soit au premier ordre

$$\frac{\delta T}{T} = -\frac{1}{3} \frac{n'}{n},$$

dont l'identification avec le traitement classique donne un intéressant

$$\gamma = \frac{4}{3} = 1.33,$$

à comparer au vrai  $\gamma = 5/3$ . Il est vrai que la formule de la transformation adiabatique, pour le traitement classique, se réfère à un processus collectif, ce qui n'est pas exactement le cas si l'orifice esgt très petit et que les particules sortent une à une.

## 2.4 Hypersphère

1. Un volume est  $\propto R^n$ , une surface  $\propto R^{n-1}$ .

2. On généralise ici 1.2.4. À gauche, on intègre  $\exp(-x_1^2 + \dots + x_n^2)$  sur tout l'espace. À droite, on passe en coordonnées polaires à  $n$  dimensions. L'élément d'intégration est  $dx_1 \dots dx_n$  et, après intégration sur les variables angulaires, il ne reste que la surface de la sphère et l'intégration sur la variable radiale, avec un élément d'intégration  $d\tau = S_n r^n dr$ , qui est l'espace compris entre la sphère de rayon  $r$  et celle de rayon  $r + dr$ .

On trouve

$$\{\pi^{n/2}\} = \left\{ S_1 \frac{\sqrt{\pi}}{2}, S_2 \frac{1}{2}, S_3 \frac{\sqrt{\pi}}{4}, S_4 \frac{1}{2}, S_5 \frac{3\sqrt{\pi}}{8}, \dots \right\}$$

3. La surface de la sphère de rayon  $r$  multipliée par  $dr$  est l'espace compris entre la sphère de rayon  $r$  et celle de rayon  $r + dr$ . Soit  $S_n r^{n-1} dr = d[C_n r^n]$  et donc  $S_n = nC_n$ .

## 2.5 Fluctuations de densité

L'énoncé a été lu avec soit 10 fois la pression atmosphérique, soit 10 pascals. Dans la première hypothèse, on obtient

1. Aux conditions normales, il y a  $\mathcal{N} = 6 \times 10^{23}$  molécules dans  $V_0 = 22,41$ , soit dans un cube  $a^3$  un nombre  $\mathcal{N}a^3/V_0$ . Une pression 10 fois plus grande donne une densité 10 fois plus grande, soit  $\langle i \rangle = 5,78 \times 10^7$ .

2. Supposons qu'il y ait un grand nombre de molécules,  $N$ , dans un volume  $V$  très grand par rapport à  $a^3$ . La probabilité qu'une molécule soit dans la boîte  $a^3$  est  $p = a^3/V \ll 1$ . Avec la loi

binomiale, la probabilité d'avoir  $i$  particules dans la boîte est  $C_N^i p^i (1-p)^{(N-i)}$ . On retrouve la valeur moyenne  $\langle i \rangle = Np = Na^3/V$ , et l'écart quadratique est  $\Delta i = \sqrt{Np(1-p)} \simeq \sqrt{Na^3/V} = \sqrt{\langle i \rangle}$ . Donc  $\Delta i / \langle i \rangle = 1/\sqrt{\langle i \rangle} \simeq 0,00013$ .

3. Le plus simple est de remplacer la loi binomiale, peu commode pour les calculs numériques, par la distribution gaussienne (soit  $b = \langle i \rangle$ )

$$\mathcal{P}_G = \frac{1}{\sqrt{2\pi b}} \exp \left[ -\frac{(i-b)^2}{2b} \right],$$

Pour  $b = 5,78 \times 10^7$ , on trouve  $\mathcal{P}(b) = 5 \times 10^{-5}$  et  $\mathcal{P}(0,95b) = 10^{-31413}$ , très faible.

Si l'on recommence les calculs avec 10 pascals, on obtient les valeurs numériques  $b = \langle i \rangle = 578.571$ ,  $\Delta i / \langle i \rangle \simeq 0.04$ ,  $\mathcal{P}(b) \sim 0.016$   $\mathcal{P}(0.95b) \sim 0.00804718$ .

Il faut remarquer que pour un nombre de 578 atomes dans la boîte, en moyenne, on n'est pas encore en régime de distribution de Poisson. La limite de Poisson serait obtenue en écrivant a probabilité d'avoir 1 particule dans la boîte est  $p = a^3/V$  pour une particule, et donc  $P(n) = C_N^n p^n (1-p)^{N-n} \simeq (Np)^n / n!$  si  $n \ll N$  et en identifiant avec Poisson  $P'(n) = \exp(-\lambda) \lambda^n / n!$  si  $\lambda = Np = i$  est *petit*, ce qui n'est pas le cas. On aurait une distribution de Poisson avec, par exemple, une pression de  $10^{-5}$  pascal.

## 2.6 Répartition

1. C'est une généralisation, dite *multinomiale*, de la distribution binomiale. La probabilité est

$$\mathcal{P}(N_1, \dots, N_5) = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! N_4! N_5!} \left( \frac{1}{5} \right)^N,$$

2. Pour  $N_i = 200 \forall i$ , on trouve  $1,413 \times 10^{-6}$ . Si, par exemple, on change  $N_1 = 201$  et  $N_2 = 199$ , on a seulement  $1,406 \times 10^{-6}$

3. On peut invoquer des raisons de symétrie, et de récurrence. Si on fige les  $N_i$ , sauf deux, on retrouve la distribution binomiale, avec un maximum de densité pour  $N_1 = N_2$ .