

Chapitre 10

Éléments de thermodynamique statistique

Exercice 1 **Théorie cinétique du gaz parfait monoatomique**

1. Les atomes qui frappent la paroi de droite sont situés à une distance assez petite de cette paroi pour pouvoir l'atteindre pendant cette durée, soit $c \cdot dt$; leur nombre est donc égal à la moitié (car un sur deux va de gauche à droite) du nombre d'atomes situés dans un parallélépipède rectangle de volume $cdt \cdot a^2$. Or il y a $\frac{N}{a^3}$ atomes par mètre cube (en supposant qu'ils sont régulièrement répartis dans la boîte). On en déduit que $dN = \frac{1}{2} \cdot \frac{N}{a^3} \cdot (vdt) \cdot a^2$.
2. La variation totale est

$$d\vec{p} = dN \cdot \delta\vec{p} = \frac{Nv}{2a} dt \cdot [-2mv\vec{u}_x] = -\frac{Nmv^2}{a} dt \vec{u}_x$$

3. Par application de la loi de la quantité de mouvement, la force subie par le gaz de la part la paroi de droite vaut

$$\vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{gaz}} = \frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{Nmv^2}{a} \vec{u}_x \quad \text{donc} \quad \vec{f}_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} = \frac{Nmv^2}{a} \vec{u}_x$$

4. On en déduit $P_1 = \frac{f}{S} = \frac{f}{a^2} = \frac{Nmv^2}{a^3}$.
5. La surface des parois vaut $6a^2$ pour toute la boîte, donc le triple de la surface $2a^2$ des parois de gauche et de droite réunies. On a donc un effet de dilution de la pression d'un facteur 3, et $P = \frac{P_1}{3} = \frac{Nmv^2}{3a^3}$.
6. En somme $P = \frac{Nmv^2}{3V}$.
7. L'équation d'état des gaz parfaits s'écrit $PV = nRT = \frac{N}{N_A}RT = Nk_B T$. En comparant à la relation obtenue, on en déduit que

$$\frac{1}{3}mv^2 = k_B T \quad \text{donc} \quad v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Pour l'hélium, $v = 1,37 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$.

8. L'énergie cinétique de chaque atome vaut $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$ donc

$$U = U_0 + N \cdot \frac{3}{2}k_B T = U_0 + \frac{3}{2}nRT \quad \text{et} \quad H = U + PV = U + nRT = U_0 + \frac{5}{2}nRT$$

d'où $dU = nC_{V_m}dT$ avec $C_{V_m} = \frac{3}{2}R$, $dH = nC_{P_m}dT$ avec $C_{P_m} = \frac{5}{2}R$, et $\gamma = \frac{5}{3}$.

Exercice 2 Équation d'état d'un gaz de photons

1. Tous les photons se déplacent à la vitesse de la lumière c .
2. $U = \mathcal{E} = Nhf$ donc $N = \frac{U}{hf}$ et $\nu = \frac{N}{a^3} = \frac{U}{hfa^3}$. En remplaçant U par $\mathcal{P} \cdot \Delta t$, on calcule

$$N = \frac{\mathcal{P} \cdot \Delta t}{hf} = 7,14 \cdot 10^{17}$$

3. Un photon sur deux va de gauche à droite, un sur deux dans l'autre sens. Par suite, dN est égal à la moitié du nombre de photons situés dans la zone hachurée de volume $d\tau = a^2 c dt$; en utilisant la grandeur ν :

$$dN = \frac{1}{2} \cdot \nu \cdot d\tau = \frac{1}{2} \cdot \frac{U}{hfa^3} \cdot a^2 c dt = \frac{Uc}{2hfa} dt$$

4. En utilisant l'expression donnée par l'énoncé

$$\delta \vec{p} = \left[-\frac{hf}{c} \vec{u}_x \right] - \left[\frac{hf}{c} \vec{u}_x \right] = -\frac{2hf}{c} \vec{u}_x$$

$$\text{donc } d\vec{p} = dN \cdot \delta \vec{p} = -\frac{U}{a} \vec{u}_x \quad \text{et} \quad \vec{f}_{\text{miroir} \rightarrow \text{photons}} = \frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{U}{a} \vec{u}_x$$

Par application de la troisième loi de Newton,

$$\vec{f}_{\text{photons} \rightarrow \text{miroir}} = -\vec{f}_{\text{miroir} \rightarrow \text{photons}} = \frac{U}{a} \vec{u}_x$$

5. La pression de radiation vaut donc $P_r = \frac{f}{a^2} = \frac{U}{a^3}$.
6. La surface réelle est $6a^2$ donc la pression réelle est la pression de radiation multipliée par le facteur de dilution égal au rapport des surfaces $\frac{2a^2}{6a^2} = \frac{1}{3}$, d'où $P = \frac{P_r}{3} = \frac{U}{3a^3}$.
7. L'équation d'état s'écrit donc $PV = \frac{U}{3}$.
8. On identifie les deux équations d'état :

$$\frac{U}{3} = nRT \quad \text{soit} \quad \frac{U}{3} = \frac{U}{hf\mathcal{N}_A} \cdot RT \quad \text{donc} \quad hf = 3k_B T$$

On calcule $T = \frac{hf}{3k_B} = 7610 \text{ K}$.

Exercice 3 **Loi rayon - température**

Le volume du système est $V = \frac{4}{3}\pi r^3$. Lorsque le système se dilate de dr , le premier principe s'écrit $dU = \delta W + \delta Q$; or l'évolution est adiabatique, donc $\delta Q = 0$, et réversible donc quasistatique donc $P_{\text{ext}} = P$ d'où $dU = -PdV$. L'équation d'état du gaz de photons s'écrit $P = \frac{U}{3V} = \frac{u}{3}$ et l'énergie interne $U = uV = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot u$. Le premier principe s'écrit donc

$$d\left(\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot u\right) = -\frac{u}{3} \cdot d\left(\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot u\right)$$

$$\text{donc } 4\pi r^2 u dr + \frac{4}{3}\pi r^3 du = -\frac{4}{3}\pi r^2 u dr \quad \text{soit} \quad r du = -4u dr$$

C'est une équation à variables séparables $\frac{du}{u} = -4\frac{dr}{r}$ donc (en notant u_0 l'énergie interne volumique initiale et r_0 le rayon initial) $\ln \frac{u}{u_0} = -4 \ln \frac{r}{r_0}$ soit $\frac{u}{u_0} = \frac{r_0^4}{r^4}$. Or $u = \alpha T^4$ donc $\frac{T^4}{T_0^4} = \frac{r_0^4}{r^4}$ donc $rT = r_0 T_0 = \text{cste}$. Cette loi peut régir le refroidissement (T diminue) accompagnant la dilatation primitive (r augmente) du proto-univers.

Exercice 4 **Trigonométrie hyperbolique**

1. En utilisant les formules du cours :

$$\frac{\operatorname{sh}x + \operatorname{sh}(3x)}{4\operatorname{ch}^3x} = \frac{2\operatorname{sh}(2x)\operatorname{ch}(x)}{4\operatorname{ch}^3x} = \frac{4\operatorname{sh}(x)\operatorname{ch}^2(x)}{4\operatorname{ch}^3x} = \operatorname{th}x$$

2. En utilisant les formules du cours :

$$\operatorname{th}(a+b) = \frac{\operatorname{sh}(a+b)}{\operatorname{ch}(a+b)} = \frac{\operatorname{sh}a\operatorname{ch}b + \operatorname{sh}b\operatorname{ch}a}{\operatorname{ch}a\operatorname{ch}b + \operatorname{sh}a\operatorname{sh}b}$$

et en divisant haut et bas par $\operatorname{ch}a\operatorname{ch}b$, $\operatorname{th}(a+b) = \frac{\operatorname{th}a + \operatorname{th}b}{1 + \operatorname{th}a\operatorname{th}b}$. En prenant $a = b = x$, on en déduit $\operatorname{th}(2x) = \frac{2\operatorname{th}x}{1 + \operatorname{th}^2x}$.

3. En utilisant le résultat précédent :

$$\frac{2}{\operatorname{th}(2x)} - \frac{1}{\operatorname{th}x} = \frac{2(1 + \operatorname{th}^2x)}{2\operatorname{th}x} - \frac{1}{\operatorname{th}x} = \frac{1 + \operatorname{th}^2x - 1}{\operatorname{th}x} = \operatorname{th}x$$

Exercice 5 Variable aléatoire discrète à spectre fini

1. Le dé est non pipé donc, en notant $p_i = P(X = i)$ avec $i \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$:

$$p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = p_5 = p_6 \quad \text{avec} \quad p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6 = 1$$

$$\text{donc} \quad p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = p_5 = p_6 = \frac{1}{6}$$

On calcule

$$E(X) = \frac{1}{6} + \frac{2}{6} + \frac{3}{6} + \frac{4}{6} + \frac{5}{6} + \frac{6}{6} = \frac{21}{6} = 3,5$$

$$V(X) = \frac{1}{6}(-2,5)^2 + \frac{1}{6}(-1,5)^2 + \frac{1}{6}(-0,5)^2 + \frac{1}{6}(0,5)^2 + \frac{1}{6}(1,5)^2 + \frac{1}{6}(2,5)^2 = \frac{17,5}{6} = 2,9$$

$$\text{donc } \sigma = \sqrt{V(X)} = 1,7.$$

2. Dans un dé à jouer, la somme des faces opposées est toujours égale à 7, donc $p(X = 7) = 1$, $E(X) = 7$, $V(X) = 0$ et $\sigma = 0$.
3. Notons A le coefficient de proportionnalité. Il vient :

$$p_1 = 6A, p_2 = 5A, p_3 = 4A, p_4 = 3A, p_5 = 2A, p_6 = A \quad \text{avec} \quad 6A + 5A + 4A + 3A + 2A + A = 1$$

$$\text{donc } A = \frac{1}{21}. \text{ On calcule}$$

$$E(X) = \frac{6 \times 1 + 5 \times 2 + 4 \times 3 + 3 \times 4 + 2 \times 5 + 1 \times 6}{21} = \frac{56}{21} = \frac{8}{3} = 2,67$$

$$V(X) = \frac{6(-5/3)^2 + 5(-2/3)^2 + 4(1/3)^2 + 3(4/3)^2 + 2(7/3)^2 + 1(10/3)^2}{21} = \frac{140}{63} = \frac{20}{9}$$

$$\text{donc } \sigma = \sqrt{V(X)} = 1,49.$$

4. Dressons une table des résultats des lancers et des sommes obtenues :

	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7
2	3	4	5	6	7	8
3	4	5	6	7	8	9
4	5	6	7	8	9	10
5	6	7	8	9	10	11
6	7	8	9	10	11	12

Chacun des 36 lancers possibles est équiprobable, la probabilité de chaque somme est donc proportionnelle au nombre de fois où ce nombre apparaît dans le tableau :

x	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$P(X = x)$	A	$2A$	$3A$	$4A$	$5A$	$6A$	$5A$	$4A$	$3A$	$2A$	A

La condition de normalisation entraîne que $36A = 1$ donc $A = \frac{1}{36}$. On calcule

$$E(X) = \frac{2 + 2 \times 3 + 3 \times 4 + 4 \times 5 + 5 \times 6 + 6 \times 7 + 5 \times 8 + 4 \times 9 + 3 \times 10 + 2 \times 11 + 12}{36}$$

$$\text{donc } E(X) = \frac{252}{7} = 7.$$

$$V(X) = \frac{(-5)^2 + 2(-4)^2 + 3(-3)^2 + 4(-2)^2 + 5(-1)^2 + 0 + 5 \cdot 1^2 + 4 \cdot 2^2 + 3 \cdot 3^2 + 2 \cdot 4^2 + 5^2}{36}$$

$$\text{donc } V(X) = \frac{210}{36} = \frac{35}{6} \text{ et } \sigma = \sqrt{V(X)} = 2,42.$$

Exercice 6 **Variable aléatoire discrète à spectre infini dénombrable**

1. La somme des probabilités vaut 1 donc

$$1 = \sum_{i=1}^{\infty} Aq^i = Aq \sum_{i=1}^{\infty} q^{i-1} = Aq \sum_{i=0}^{\infty} q^i = \frac{Aq}{1-q}$$

donc $A = \frac{1-q}{q}$.

2. L'espérance vaut

$$E(X) = A \sum_{i=1}^{\infty} iq^i = Aq \sum_{i=1}^{\infty} iq^{i-1} = Aq \sum_{i=0}^{\infty} iq^{i-1}$$

Si on pose $f(x) = \frac{1}{1-x} = \sum_{i=0}^{\infty} x^i$, alors en dérivant

$$f'(x) = \frac{1}{(1-x)^2} = \sum_{i=0}^{\infty} ix^{i-1}$$

donc $E(X) = \frac{A}{(1-q)^2} = \frac{1}{q(1-q)}$

Exercice 7 **Prise en compte des variations de g avec l'altitude**

1. Si $z \ll R_T$, on peut faire un développement limité en $\frac{z}{R_T}$:

$$g(z) = \frac{\mathcal{G}m_T}{R_T^2 \left(1 + \frac{z}{R_T}\right)^2} = g_0 \left(1 + \frac{z}{R_T}\right)^{-2} \simeq g_0 \left(1 - \frac{2z}{R_T}\right)$$

2. La loi de la statique des fluides $\frac{dP}{dz} = -\rho(z)g(z)$, l'équation d'état des gaz parfaits $P(z)M = \rho(z)RT$ et l'expression de $g(z)$ conduisent à l'équation différentielle

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{P(z)M}{RT} \cdot g_0 \left(1 - \frac{2z}{R_T}\right) \quad \text{soit} \quad \frac{dP}{P} = -\frac{Mg_0}{RT} \left(1 - \frac{2z}{R_T}\right) dz$$

Cette équation à variables séparables d'intègre entre $z = 0$ où $P = P_0$ et z :

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{Mg_0}{RT} \left(z - \frac{z^2}{R_T}\right) \quad \text{donc} \quad P = P_0 e^{-\frac{Mg_0}{RT} \left(z - \frac{z^2}{R_T}\right)}$$

3. Cette forme est un facteur de Boltzmann

$$P(z) = P_0 e^{-\frac{mg_0 \left(z - \frac{z^2}{R_T}\right)}{k_B T}}$$

et $mg_0 \left(z - \frac{z^2}{R_T}\right)$ est l'énergie potentielle de pesanteur modifiée par la prise en compte des variations de g avec l'altitude z .

Exercice 8 Atmosphère adiabatique

1. L'équation d'état des gaz parfaits s'écrit $P_0 M = \rho_0 R T_0$ donc $\rho_0 = \frac{P_0 M}{R T_0} = 1,21 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
2. La loi de Laplace s'écrit $P(z) V^\gamma(z) = P_0 V_0^\gamma$ avec $\rho(z) = \frac{m}{V(z)}$ et $\rho_0 = \frac{m}{V_0}$ donc

$$P(z) \left(\frac{m}{\rho(z)} \right)^\gamma = P_0 \left(\frac{m}{\rho_0} \right)^\gamma \quad \text{donc} \quad P(z) \rho^{-\gamma}(z) = P_0 \rho_0^{-\gamma}$$

3. On en déduit que $\rho(z) = \rho_0 \frac{P^{1/\gamma}(z)}{P_0^{1/\gamma}}$ et la loi de la statique des fluides s'écrit donc

$$\frac{dP}{dz} = -\rho_0 g \frac{P^{1/\gamma}(z)}{P_0^{1/\gamma}} \quad \text{soit} \quad P^{-1/\gamma} dP = -\rho_0 P_0^{-1/\gamma} dz$$

Cette équation à variables séparables s'intègre entre $z = 0$ et z :

$$\frac{P^{-\frac{1}{\gamma}+1}}{-\frac{1}{\gamma}+1} - \frac{P_0^{-\frac{1}{\gamma}+1}}{-\frac{1}{\gamma}+1} = -\rho_0 P_0^{-1/\gamma} z \quad \text{donc} \quad P = P_0 \left[1 - \frac{(\gamma-1)\rho_0 g}{\gamma P_0} z \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

4. Cette expression ne fait pas apparaître de facteur exponentiel et on ne peut donc pas définir un facteur de Boltzmann.
5. La pression s'annule lorsque $1 - \frac{(\gamma-1)\rho_0 g}{\gamma P_0} z = 0$, l'épaisseur de l'atmosphère dans ce modèle vaut donc $z_{\max} = \frac{\gamma P_0}{(\gamma-1)\rho_0 g} = 29,5 \text{ km}$.

Exercice 9 **Altitude moyenne d'une molécule d'air**

1. Par définition de $\nu(z)$: $dN = \nu(z) \cdot S dz = \nu_0 \mathcal{B}(z) \cdot S dz$.
2. L'altitude moyenne des molécules vaut

$$\langle z \rangle = \frac{\int_{z=0}^{\infty} z dN}{\int_{z=0}^{\infty} dN} = \frac{\nu_0 S \int_{z=0}^{\infty} z e^{-\frac{mgz}{k_B T}} dz}{\nu_0 S \int_{z=0}^{\infty} e^{-\frac{mgz}{k_B T}} dz}$$

Le numérateur se calcule par intégration directe et le dénominateur par intégration par parties. On obtient, après simplifications : $\langle z \rangle = \frac{k_B T_0}{mg}$

3. $\langle z \rangle = 8\,800$ m, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'altitude de l'Everest. $P(\langle z \rangle) = P_0 e^{-1}$ donc $\frac{P(\langle z \rangle)}{P_0} = 0,37$, ce qui explique l'essoufflement et les malaises des alpinistes à haute altitude.
4. On déduit de ce qui précède que $\langle e_p \rangle = \langle mgz \rangle = mg \langle z \rangle = k_B T$.

Exercice 10 **Dégénérescence**

1. Les 5 états correspondent aux 5 abscisses possibles pour la particule. Pour chacune d'elle, calculons les distances $r_1 = O_1M$ et $r = O_2M$, et l'énergie du système, somme des deux énergies d'interaction avec les particule de charge Q .

x	r_1	r_2	E
$-\frac{2a}{3}$	$\frac{a}{3}$	$\frac{5a}{3}$	$\frac{18}{5}\varepsilon = 3,6\varepsilon$
$-\frac{a}{3}$	$\frac{2a}{3}$	$\frac{4a}{3}$	$\frac{9}{4}\varepsilon = 2,25\varepsilon$
0	a	a	2ε
$\frac{a}{3}$	$\frac{4a}{3}$	$\frac{2a}{3}$	$\frac{9}{4}\varepsilon = 2,25\varepsilon$
$\frac{2a}{3}$	$\frac{5a}{3}$	$\frac{a}{3}$	$\frac{18}{5}\varepsilon = 3,6\varepsilon$

Les trois énergies possibles sont donc $E_1 = 2\varepsilon$, $E_2 = 2,25\varepsilon$ et $E_3 = 3,6\varepsilon$.

2. Les états E_2 et E_3 sont dégénérés car ils correspondent chacun à deux états distincts.
 3. On a $g_1 = 1$, $g_2 = 2$ et $g_3 = 2$. La probabilité d'occuper l'état E_2 (par exemple) vaut :

$$p_2 = P\left(\left[E = E_2 \text{ et } x = -\frac{a}{3}\right] \text{ ou } \left[E = E_2 \text{ et } x = \frac{a}{3}\right]\right) =$$

$$A\mathcal{B}(E_2) + A\mathcal{B}(E_2) = 2Ae^{-\frac{E_2}{k_B T}} = A \cdot g_2 e^{-\frac{E_2}{k_B T}}$$

4. Par définition :

$$Z = e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + 2e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + 2e^{-\frac{E_3}{k_B T}} = e^{-2} + 2e^{-2,25} + 2e^{-3,6} = 0,401$$

On en déduit

$$p_1 = \frac{e^{-2}}{Z} = 0,338, \quad p_2 = \frac{2e^{-2,25}}{Z} = 0,526 \quad \text{et} \quad p_3 = \frac{2e^{-3,6}}{Z} = 0,136$$

On remarque que le niveau d'énergie le plus bas (E_1) n'est pas le plus probable à cause de la dégénérescence de l'état E_2 : le facteur 2 entraîne $p_2 > p_1$ bien que $\mathcal{B}(E_2) < \mathcal{B}(E_1)$. L'énergie moyenne est $\langle E \rangle = p_1 E_1 + p_2 E_2 + p_3 E_3 = 2,35\varepsilon$.

5. L'énergie d'interaction électrique entre deux particules de même charge q situées à deux abscisses distinctes n'est négligeable devant l'énergie individuelle de chaque particule que si $\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a} \ll \frac{Qq}{4\pi\epsilon_0 a}$ soit $Q \gg q$. Mais même dans ce cas, deux particules ne peuvent coexister au même endroit, car la force de répulsion deviendrait infinie : c'est un cas d'**exclusion**. Les particules ne sont pas indépendantes. En particulier, N ne peut dépasser le nombre de places possibles pour les particules, donc $N \leq 5$.

Exercice 11 **Loi d'Arrhenius**

1. A étant un réactif, $[A]$ diminue au cours du temps, $d[A]$ est donc négatif. Il est proportionnel au nombre de complexes activés qui se forment pendant la durée dt , car ils évoluent vers $C + D$, donc proportionnel à
 - la durée dt
 - la probabilité que deux molécules A et B se croisent et forment un complexe activé.
 On en déduit que

$$d[A] = -\lambda \cdot P([A + B = AB^*]) \cdot dt$$

2. L'événement $[A + B = AB^*]$ est la conjugaison des deux événements indépendants : $[A$ et B se croisent] et $[A$ et B au contact l'un de l'autre forment le complexe activé]. La probabilité du premier événement est proportionnelle aux concentrations en A et B . A et B étant au contact l'un de l'autre, ils forment un système $\{A, B\}$ dont les trois états possibles sont $[A+B]$, $[AB^* = CD^*]$ et $[C + D]$. La probabilité de la transformation $A + B = [AB^* = CD^*]$ est proportionnelle au rapport entre les probabilités des deux états :

$$\frac{P([AB^* = CD^*])}{[A + B]} = \frac{e^{-\frac{E^*}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_1}{k_B T}}} = e^{-\frac{(E^* - E_1)}{k_B T}}$$

En conclusion :

$$P([A + B = AB^*]) = \mu e^{-\frac{(E^* - E_1)}{k_B T}} [A][B]$$

3. Les deux relations établies donnent :

$$d[A] = -\lambda \mu e^{-\frac{(E^* - E_1)}{k_B T}} [A][B] dt \quad \text{soit} \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = \lambda \mu e^{-\frac{(E^* - E_1)}{k_B T}} [A][B]$$

C'est bien la loi de vitesse attendue avec

$$k = \lambda \mu e^{-\frac{(E^* - E_1)}{k_B T}} \quad \text{donc} \quad \ln k = \ln(\lambda \mu) - \frac{(E^* - E_1)}{k_B T}$$

Posons $E_a = \mathcal{N}_A \cdot (E^* - E_1)$: c'est l'énergie d'activation molaire correspondant au gap énergétique entre $A + B$ et $[AB^* = CD^*]$, et à la hauteur du col énergétique qu'il faut franchir, en partant de $A + B$, pour atteindre $C + D$. On en déduit

$$\ln k = \ln(\lambda \mu) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{donc} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

qui est bien la loi d'Arrhénius.

Exercice 12 **Force de Keesom entre molécules polaires**

1. Par application de la loi statistique de Boltzmann,

$$N_P = A e^{\frac{-E_P}{k_B T}} = N_0 e^{\frac{J}{k_B T r^3}} \quad \text{et} \quad N_A = A e^{\frac{-E_A}{k_B T}} = N_0 e^{-\frac{J}{k_B T r^3}}$$

où A est un facteur de normalisation qu'on pourrait calculer en écrivant que $N_P + N_A = N$.
Par suite

$$\vec{f} = \frac{N_P \vec{f}_P + N_A \vec{f}_A}{N_P + N_A} = \frac{-A e^{\frac{J}{k_B T r^3}} \frac{3J}{r^4} + A e^{-\frac{J}{k_B T r^3}} \frac{3J}{r^4}}{A e^{\frac{J}{k_B T r^3}} + A e^{-\frac{J}{k_B T r^3}}} \vec{u}_z = -\frac{3J}{r^4} \text{th} \left(\frac{J}{k_B T r^3} \right) \vec{u}_z$$

2. L'énergie d'agitation thermique permet de passer de E_P à E_A si $k_B T > E_A - E_P = 2E_A = \frac{2J}{r^3}$.
3. Si $k_B T \gg \frac{2J}{r^3}$, on utilise l'équivalent $\text{th} x \simeq x$ pour $x \ll 1$:

$$\text{th} \left(\frac{J}{k_B T r^3} \right) \simeq \frac{J}{k_B T r^3}$$

$$\text{donc} \quad \vec{f} = -\frac{3J}{r^4} \cdot \frac{J}{k_B T r^3} \vec{u}_z = -\frac{3J^2}{k_B T r^7} \vec{u}_z$$

L'énergie potentielle de Keesom vérifie

$$-\frac{dE_{pK}}{dr} = -\frac{3J^2}{k_B T r^7} \quad \text{donc} \quad E_{pK} = -\frac{J^2}{2k_B T r^6} \quad \text{et} \quad K = \frac{J^2}{2k_B T}$$

4. Considérons un système formé de n moles de gaz dont les constituants sont des molécules polaires, dans une enceinte sphérique de diamètre $2r$. Alors la distance moyenne entre deux molécules est de l'ordre de r . Le modèle des gaz de Van der Waals est un modèle correctif du modèle des gaz parfaits. Affaiblissons les deux hypothèses fondamentales du gaz parfait.
- Le volume propre des molécules n'est pas négligé devant celui de l'enceinte : dans le « modèle des sphères dures », on considère que le volume d'une molécule est v_0 et celui des $n\mathcal{N}_A$ molécules vaut donc nb avec $b = \mathcal{N}_A v_0$ exprimé en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Le volume libre dans l'enceinte est donc $V^* = V - nb$. b est appelé le **covolume**.
 - Les interactions entre les molécules n'est pas négligé. La force de Keesom étant attractive, les molécules sont agglomérées au centre de l'enceinte, et la pression P mesurée sur les parois est inférieure à la pression réelle P^* au sein du gaz. On pose donc $P^* = P + \delta P$, δP étant un terme correctif homogène à une pression qui prend en compte les forces de Keesom. Or une pression est exprimée en Pascal avec

$$\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2} = \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$$

et est donc homogène à une énergie. Or :

- l'énergie due aux interactions de Keesom est, pour un couple de molécules $E_{pK} = -\frac{K}{r^6}$,
- le volume est proportionnel à r^3 : $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ donc $r^3 = \frac{3V}{4\pi}$
- et il y a $N = \frac{N_0(N_0-1)}{2} \simeq \frac{N_0^2}{2} = \frac{n^2 \mathcal{N}_A^2}{2}$ couples de molécules.

L'énergie de Keesom vaut donc en valeur absolue

$$E_K = N|E_{pK}| = \frac{n^2 \mathcal{N}_A^2 K}{2 \left[\frac{3V}{4\pi} \right]^2} = \frac{n^2 a}{V^2} \quad \text{avec} \quad a = \frac{8\pi^2 \mathcal{N}_A^2 K}{9}$$

et on l'identifie au terme correctif de la pression : $\delta P = \frac{n^2 b}{V^2}$.

L'équation de Van der Waals s'obtient en écrivant l'équation des gaz parfait avec les pression et volume corrigés :

$$P^* V^* = nRT \quad \text{soit} \quad \left(P + \frac{n^2 b}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Exercice 13 **Température d'inversion**

1. On a :

$$Z = e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + 2e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + 4e^{-\frac{E_3}{k_B T}} \quad \text{et}$$

$$p_1 = \frac{e^{-\frac{E_1}{k_B T}}}{Z} = \frac{1}{Z}, \quad p_2 = \frac{2e^{-\frac{E_2}{k_B T}}}{Z} \quad \text{et} \quad p_3 = \frac{4e^{-\frac{E_3}{k_B T}}}{Z}$$

2. Quand
- $T \rightarrow 0$
- , les exponentielles tendent vers 0 et

$$Z_0 = 1, \quad p_{10} = 1, \quad p_{20} = 0 \quad \text{et} \quad p_{30} = 0$$

3. Quand
- $T \rightarrow \infty$
- , les exponentielles tendent vers 1 et

$$Z_\infty = 1 + 2 + 4 = 7, \quad p_{1\infty} = \frac{1}{7}, \quad p_{2\infty} = \frac{2}{7} \quad \text{et} \quad p_{3\infty} = \frac{4}{7}$$

4. À basse température, c'est
- $E_1 = 0$
- qui est l'énergie la plus probable ; à haute température, c'est
- $E_3 = 2\varepsilon$
- . À la température
- T_V
- :

$$Z_v = 1 + 2e^{-\ln 2} + 4e^{-2\ln 2} = 3 \quad \text{et} \quad p_{1v} = p_{2v} = p_{3v} = \frac{1}{3}$$

C'est donc la température à laquelle les trois énergies sont équiprobables ; en dessous de T_v , $E_1 = 0$ est la plus probable, au dessus de T_v , c'est $E_3 = 2\varepsilon$. Il est donc vraisemblable que ce soit au voisinage de T_v que la capacité thermique passe par un maximum. Ce changement d'énergie s'accompagne d'un changement des états occupés. Toute propriété physique (autre que l'énergie) associée à ces états subira donc un changement lorsque la température franchit T_v . La mesure de T_v est alors possible expérimentalement.

Exercice 14 **Modèle du laser**
1. Étude des répartitions par l'équilibre radiatif.

- (a) La fréquence du photon est donnée par la formule de de Broglie : $\varepsilon = h \cdot f$ où h est la constante de Planck.
- (b) L'énergie du photon est égale à la différence entre les deux niveaux d'énergie des atomes, donc l'énergie du système est constante.
- (c) A chaque absorption, N_1 diminue de 1, N_2 augmente de 1 et n diminue de 1. À chaque émission, N_2 diminue de 1, N_1 augmente de 1 et n augmente de 1.
- (d) Le taux d'absorption (respectivement émission) est le rapport entre le nombre de photons absorbés (resp. émis) et la durée dt . On en déduit que

$$\begin{cases} dN_1 = -n(\text{abs}) + n(\text{ems}) = -WN_1 \cdot dt + (A + W)N_2 \cdot dt \\ dN_2 = n(\text{abs}) - n(\text{ems}) = WN_1 \cdot dt - (A + W)N_2 \cdot dt \end{cases}$$

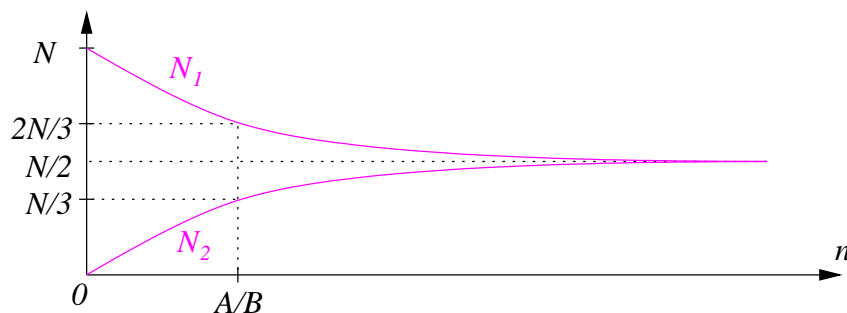
donc $\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = -WN_1 + (A + W)N_2 \\ \frac{dN_2}{dt} = WN_1 - (A + W)N_2 \end{cases}$ avec $N_1 + N_2 = N$

- (e) En régime permanent, les dérivées temporelles sont nulles et les deux nombres vérifient le système

$$\begin{cases} -WN_1 + (A + W)N_2 = 0 \\ N_1 + N_2 = N \end{cases} \quad \text{donc} \quad \begin{cases} N_1 = \frac{A+W}{A+2W}N = \frac{A+Bn}{A+2Bn}N \\ N_2 = \frac{W}{A+2W}N = \frac{Bn}{A+2Bn}N \end{cases}$$

Les allures sont celles de fonctions homographiques, avec les trois points et limites suivants :

u	0	$\frac{A}{B}$	$+\infty$
W	0	A	$+\infty$
N_1	N	$\frac{2N}{3}$	$\frac{N}{2}$
N_2	0	$\frac{N}{3}$	$\frac{N}{2}$


2. Étude des répartitions par l'équilibre thermodynamique.

- (a) La répartition statistique est donnée par la loi de Boltzmann :

$$N_1 = Ae^{-\frac{E_1}{k_B T}} \quad \text{et} \quad N_2 = Ae^{-\frac{E_2}{k_B T}} \quad \text{donc} \quad \frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}}$$

- (b) $E_2 - E_1 = \varepsilon = \frac{hc}{\lambda} = 3,3 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ et $k_B T = 4,1 \cdot 10^{-21}$ donc $\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} = e^{-80} = 1,8 \cdot 10^{-35}$.

3. L'état excité est donc presque totalement dépeuplé, $N_2 \simeq 0$ et $N_1 \simeq N$. Les deux lois de répartition sont donc compatibles si le nombre de photons vaut $n \simeq 0$, ce qui correspond à l'extinction du laser. Lorsque le laser est en fonctionnement, pour obtenir par exemple $n = \frac{A}{B}$ photons, il faut que $N_1 = \frac{2N}{3}$, $N_2 = \frac{N}{3}$, ce qui est incompatible avec l'équilibre thermodynamique à la température T . Pour obtenir cet état, on donne de l'énergie au système avec un flash puissant, qui fait passer une majorité des atomes à l'état excité, ce qui correspond à

une inversion de population ($N_2 > N_1$ ou N_2 et N_1 du même ordre de grandeur) par rapport à l'état naturel (où $N_2 \ll N_1$). *Remarque : l'étude complète du laser nécessite la prise en compte de trois niveaux d'énergie et la définition d'un système complet {atomes, photons} dont l'état est caractérisé par le quadruplet $|N_1, N_2, N_3, n >$.*

Exercice 15 Étude d'un système à deux niveaux d'énergie 0 et ε

1. Les seules énergies possibles sont $E_{\text{tot}} = n \cdot \varepsilon$ avec $n \in \{0, \dots, N\}$.
2. Pour obtenir une énergie totale $E_{\text{tot}} = n \cdot \varepsilon$, il suffit de choisir n particules dans l'état $E_2 = \varepsilon$ et $N - n$ dans l'état $E_1 = 0$. On en déduit

$$\Omega(E_{\text{tot}} = n \cdot \varepsilon) = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

3. L'événement ($E_{\text{tot}} = n \cdot \varepsilon$) est le résultat des deux événements indépendants :
 - le système acquiert l'énergie $n \cdot \varepsilon$
 - n particules parmi les N sont choisies pour occuper l'état d'énergie ε .

La probabilité de cet événement est donc proportionnelle au produit du facteur de Boltzmann d'énergie $n\varepsilon$ par le nombre de répartitions possibles Ω_n , soit

$$p_n = A\Omega_n \cdot \mathcal{B}(n \cdot \varepsilon) = A \frac{N!}{n!(N-n)!} e^{-\frac{n \cdot \varepsilon}{k_B T}}$$

4. Allure des courbes.

Cas 1 À faible température, $\frac{\varepsilon}{k_B T} \gg 1$ et l'exponentielle du facteur de Boltzmann est donc une fonction décroissant très fortement avec n , et elle "écrase" la fonction Ω . Le maximum de p_n est obtenu pour $n^* = 0$, soit $E_{\text{tot}}^* = 0$. En effet, l'énergie d'agitation des particules ne leur permet que difficilement d'atteindre $E_2 = \varepsilon$ et il est donc très probable que tous restent dans l'état minimal $E_1 = 0$, donc $E_{\text{tot}}^* = 0$

Cas 2 À moyenne température, $\frac{\varepsilon}{k_B T} \simeq 1$. p_n est alors le produit d'une fonction Ω qui ressemble à une gaussienne dont le pic est obtenu pour $n = \frac{N}{2}$ par le facteur de Boltzmann qui est une fonction exponentielle décroissante : son maximum est obtenu pour une valeur n^* inférieure à $\frac{N}{2}$. L'énergie du système vaut donc $E_{\text{tot}}^* = n^* \varepsilon$. En effet, l'énergie d'agitation permet à un nombre significatif de particules d'atteindre E_1 et l'énergie de probabilité maximale correspond à un compromis entre nombre de répartitions assez important et facteur de Boltzmann pas trop faible.

Cas 3 À haute température, $\frac{\varepsilon}{k_B T} \ll 1$. p_n est alors le produit d'une fonction Ω qui ressemble à une gaussienne dont le pic est obtenu pour $n = \frac{N}{2}$ par le facteur de Boltzmann qui est une fonction exponentielle très lentement décroissante, et qu'on peut considérer comme constante : son maximum est obtenu pour une valeur $n^* = \frac{N}{2}$. Ceci correspond au cas où le nombre de distributions est maximal. L'énergie du système vaut donc $E_{\text{tot}}^* = \frac{N}{2} \varepsilon$. En effet, l'énergie d'agitation est tellement grande que les deux états E_1 et E_2 deviennent équiprobables, l'état le plus probable est donc celui correspondant au nombre maximal de répartitions et où la moitié des particules est dans chaque état, donc $E_{\text{tot}}^* = \frac{N}{2} \varepsilon$.

5. Dans le cas 2, plus la valeur de N est grande, plus le pic est étroit autour de ce maximum est étroit. Lorsque le nombre de particules est très grand, le profil de la courbe a la forme d'un pic très haut et de largeur très faible par rapport à la largeur du graphique. L'énergie du système E_{tot} est alors égale à l'énergie la plus probable et la fluctuation relative de l'énergie $\frac{\Delta E}{E_{\text{tot}}}$ tend vers zéro, ce qui justifie le caractère presque certain de l'énergie.

Exercice 16 **Finesse du pic de probabilité**

1. Les termes $(\Delta E)^2$ et $(\delta\varepsilon)^2$ sont des constantes, indépendantes de N , donc par passage à la limite, cette inégalité reste vraie et le terme de droite tend vers 0.
2. Il y a équivalence entre les événements

$$\left| \frac{E_{\text{tot}}}{N} - \langle E \rangle \right| \geq \delta\varepsilon \quad \text{et} \quad |E_{\text{tot}} - N \langle E \rangle| \geq N\delta\varepsilon$$

Prenons $\delta\varepsilon = \frac{\langle E \rangle}{N^{\frac{1}{4}}}$. L'inégalité s'écrit alors :

$$P \left(|E_{\text{tot}} - N \langle E \rangle| \geq N \cdot \frac{\langle E \rangle}{N^{\frac{1}{4}}} \right) \leq \frac{(\Delta E)^2}{N \left(\frac{\langle E \rangle}{N^{\frac{1}{4}}} \right)^2}$$

$$\text{soit } P \left(|E_{\text{tot}} - N \langle E \rangle| \geq N^{\frac{3}{4}} \langle E \rangle \right) \leq \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \left(\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \right)^2$$

L'événement contraire a donc une probabilité

$$P \left(|E_{\text{tot}} - N \langle E \rangle| < \left[N^{\frac{3}{4}} \langle E \rangle \right] \right) > \left[1 - \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \left(\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \right)^2 \right]$$

N est de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro, et le rapport $\frac{\Delta E}{\langle E \rangle}$ est de l'ordre ou inférieur à 1. Le terme de droite est donc égal à 1 à 10^{-11} près, l'événement

$$|E_{\text{tot}} - N \langle E \rangle| < \left[N^{\frac{3}{4}} \langle E \rangle \right]$$

qui peut aussi s'écrire

$$\left[N \langle E \rangle - N^{\frac{3}{4}} \langle E \rangle \right] < E_{\text{tot}} < \left[N \langle E \rangle + N^{\frac{3}{4}} \langle E \rangle \right]$$

est donc presque certain, et la fluctuation de l'énergie totale est majorée :

$$\Delta E_{\text{tot}} < \left[N^{\frac{3}{4}} \langle E \rangle \right]$$

On en déduit une majoration de l'écart relatif

$$\frac{\Delta E_{\text{tot}}}{\langle \Delta E_{\text{tot}} \rangle} < \frac{N^{\frac{3}{4}} \langle E \rangle}{N \langle E \rangle} = \frac{1}{N^{\frac{1}{4}}}$$

Il tend donc vers zéro quand N tend vers l'infini.

Exercice 17 **Caractère quasi-certain de la densité particulaire**

1. Divisons l'enceinte complète de volume V en Q cases de volume v . La k -ième particule est animée d'un mouvement d'agitation permanent et elle se déplace de façon aléatoire dans l'enceinte ; elle peut donc se trouver de façon équiprobable dans chaque case. On en déduit que la probabilité de trouver la particule dans la case désignée est donc $\frac{1}{Q}$, donc

$$P(\xi_k = 1) = \frac{1}{Q} = \frac{1}{\frac{V}{v}} = \alpha$$

L'espérance vaut donc

$$m = \langle \xi_k \rangle = 0 \cdot P(\xi_k = 0) + 1 \cdot P(\xi_k = 1) = \alpha$$

2. $0^2 = 0$ et $1^2 = 1$ donc la variable aléatoire ξ_k et la variable aléatoire $(\xi_k)^2$ sont identiques, elles ont même loi de probabilité et même espérance. Par suite :

$$\sigma_k^2 = \text{Var}(X_k) = \langle (\xi_k)^2 \rangle - (\langle \xi_k \rangle)^2 = \alpha - \alpha^2 = \alpha(1 - \alpha)$$

3. Le nombre n est égal au nombre d'entiers k pour lesquels $\xi_k = 1$

$$\text{donc } n = \sum_{k=1}^N \xi_k$$

4. En utilisant le résultat donné par l'énoncé, il vient

$$\langle n \rangle = Nm = N\alpha = N \frac{v}{V} \quad \text{donc} \quad \langle \nu \rangle = \frac{\langle n \rangle}{v} = \frac{N}{V} = \nu_0$$

$$\text{et } \text{Var}(n) = N\sigma^2 = N\alpha(1 - \alpha)$$

L'écart quadratique moyen de n est donc $\Delta n = \sqrt{N\alpha(1 - \alpha)}$ et celui de ν vaut donc $\Delta \nu = \frac{\sqrt{N\alpha(1 - \alpha)}}{v}$. L'écart relatif est donc

$$\frac{\Delta \nu}{\langle \nu \rangle} = \frac{\frac{\sqrt{N\alpha(1 - \alpha)}}{v}}{\frac{N\alpha}{v}} = \frac{\sqrt{N\alpha(1 - \alpha)}}{N\alpha} = \sqrt{\frac{1 - \alpha}{\alpha}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Si N est de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro, Cherchons à quelle condition sur α ce nombre est petit devant 1, par exemple inférieur à 10^{-4} :

$$\sqrt{\frac{1 - \alpha}{\alpha}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \leq 10^{-4} \Leftrightarrow \frac{1 - \alpha}{\alpha} \leq 6 \cdot 10^{15} \quad \text{soit} \quad \alpha \geq 1,7 \cdot 10^{-16}$$

soit encore v est inférieur ou de l'ordre de grandeur de $10^{-16}V$. Ce calcul donne donc une estimation des dimensions relatives du volume mésoscopique par rapport au volume macroscopique. Si V est de l'ordre du litre, alors v peut être considéré comme un volume mésoscopique si son volume est de l'ordre du micromètre-cube. Si v est au moins égal à cette valeur, alors la densité moyenne de particules dans la case est égale à ν_0 et sa fluctuation relative est inférieure à $\frac{1}{10\,000}$: ν est donc égale à ν_0 de façon quasi-certaine.

Exercice 18 **Modifications dans le modèle de la molécule diatomique**

1. On néglige les deux termes d'énergie cinétique de rotation dans l'expression de l'énergie cinétique totale de la molécule :

$$ec \simeq \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\dot{x}_G^2 + \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\dot{y}_G^2 + \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\dot{z}_G^2$$

Le nombre de degrés de liberté quadratiques vaut donc 3 et

$$\langle ec \rangle = \langle \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\dot{x}_G^2 \rangle + \langle \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\dot{y}_G^2 \rangle + \langle \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\dot{z}_G^2 \rangle = 3 \times \frac{1}{2}k_B T$$

donc $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$.

2. La distance entre les deux atomes n'est plus constante, donc l'énergie cinétique est la somme des 6 termes indépendants suivants

$$ec = \frac{1}{2}m_1\dot{x}_1^2 + \frac{1}{2}m_1\dot{y}_1^2 + \frac{1}{2}m_1\dot{z}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{x}_2^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{y}_2^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{z}_2^2$$

L'énergie mécanique est la somme de ec et de l'énergie potentielle élastique $\frac{1}{2}k(M_1M_2 - \ell_0)^2$. On en déduit que

$$\langle em \rangle = \langle ec \rangle + \langle ep \rangle = 6 \times \frac{1}{2}k_B T + \frac{1}{2}k_B T = \frac{7}{2}k_B T$$

donc $C_{V,m} = \frac{7}{2}R$.

Exercice 19 **Prise en compte des anisotropies du solide**

1. On empêche les mouvements selon l'axe z , on perd donc le terme $\frac{1}{2}m\dot{z}^2$ dans l'énergie cinétique et le terme $\frac{1}{2}kz^2$ dans l'énergie potentielle élastique. Le nombre de termes quadratiques indépendants passe donc de 6 à 4 donc $C_m = 4 \cdot \frac{1}{2}R = 2R$.
2. La valeur moyenne d'un terme quadratique indépendant dans l'énergie de la particule vaut $\frac{1}{2}k_B T$ quel que soit ce terme, donc C_m n'est pas modifié par la distinction des constantes de raideur dans les différentes directions.