1 Deux illustrations des principes de Boltzmann

1.1 Le facteur de Boltzmann

Q1. On considère un fluide soumis au champ de pesanteur d'intensité constante notée g, dirigé dans le sens décroissant d'un axe vertical noté z. On note $P(z)$ la pression du fluide et $\rho(z)$ sa masse volumique à l'altitude z. Déduire de l'équilibre mécanique du fluide une équation différentielle reliant les fonctions P et ρ.

Q2. On suppose que le fluide est un gaz parfait de masse molaire M. En déduire une relation supplémentaire entre $P(z)$ et $\rho(z)$, en notant $T(z)$ la température du gaz à l'altitude z.

Q3. On suppose par ailleurs le gaz isotherme, c'est-à-dire que $T(z) = T$ indépendamment de l'altitude. En déduire la valeur de $P(z)$ pour tout z ; on notera P_0 la pression en $z = 0$.

Q4. Exprimer la densité volumique de molécules du fluide $n(z)$. Montrer que l'on peut la mettre sous la forme $n_0 \exp[-E_\mathrm{p}(z)/(k_\mathrm{B}T)]$, où E_p est l'énergie potentielle de pesanteur d'une molécule de fluide.

Q5. Définir une hauteur caractéristique pour ce phénomène. En donner la valeur numérique pour l'air, que l'on assimilera à un gaz parfait de masse molaire 29 g.mol^{-1} à la température de 20°C.

Q6. Le modèle étudié dans cet exercice vous semble-t-il adapté à l'étude de l'atmosphère terrestre ?

Données numériques

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314$ J.mol^{-1}.K^{-1}
Accélération du champ de pesanteur : $g = 9,81$ m.s^{-2}
Vitesse de la lumière : $c = 3\ 10^8$ m.s^{-1}

3 Mesure optique de R

La dernière partie du problème est consacrée au principe d'une autre expérience de mesure de R, basée sur l'élargissement des raies d'absorption moléculaire par effet Doppler à cause du mouvement d'agitation thermique des molécules d'un gaz.

3.1 Distribution des vitesses dans un gaz parfait

On considère un gaz parfait monoatomique, constitué d'atomes de masse m, de densité volumique n, en équilibre thermodynamique à la température T. Les atomes ont donc un mouvement d'agitation thermique, que l'on va caractériser dans les questions suivantes.

Dans un premier temps on considère un modèle schématique du mouvement des particules du gaz : leur vitesse est supposée ne pouvoir prendre qu'une des valeurs suivantes, $(\pm v_0, 0, 0)$, $(0, \pm v_0, 0)$, $(0, 0, \pm v_0)$, dans un systèmes de coordonnées cartésiennes dont les axes correspondent aux orientations des faces du parallélépipède qui renferme le gaz. On fait l'hypothèse que les six valeurs possibles de la vitesse sont également représentées parmi les atomes du gaz.

Q53. Combien d'atomes entrent en collision avec une portion de surface δS d'une des parois, pendant un intervalle de temps infinitésimal δt ?

Q54. Quel est le transfert de quantité de mouvement opéré lors du choc entre un atome et la paroi, l'atome étant supposé réfléchi dans la direction opposée à celle de son arrivée ?

Q55. En déduire que la pression exercée par le gaz sur la paroi est

$$P = \frac{1}{3} n\, m\, v_0^2 \,.$$

Q56. Montrer que ce résultat est compatible avec l'équation d'état d'un gaz parfait si l'on prend $v_0 = \sqrt{3 k_{\mathrm{B}} T/m}$.

On reconsidère maintenant ce point à partir du principe général utilisé dans la première partie : la probabilité qu'un atome soit trouvé à la position $\vec{x}$ à $\mathrm{d}^3\vec{x}$, avec une vitesse $\vec{v}$ à $\mathrm{d}^3\vec{v}$ près est proportionnelle au facteur de Boltzmann $\exp[-E(\vec{x}, \vec{v})/(k_{\mathrm{B}}T)]\mathrm{d}^3\vec{x}\mathrm{d}^3\vec{v}$, où $E(\vec{x}, \vec{v})$ est l'énergie d'un atome dans un tel état.

Q57. Montrer que la probabilité pour qu'un atome ait une vitesse $\vec{v}$ à $\mathrm{d}^3\vec{v}$ près peut s'écrire

$$g(v_x)\mathrm{d}v_x \; g(v_y)\mathrm{d}v_y \; g(v_z)\mathrm{d}v_z \; , \tag{7}$$

où l'on explicitera la fonction g à une constante multiplicative près.

Q58. En déduire que la vitesse quadratique moyenne vaut

$$\sqrt{\langle \vec{v}^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_{\mathrm{B}}T}{m}} \; ;$$

on utilisera l'identité : $$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}v \; v^2 \; e^{-\beta v^2}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}v \; e^{-\beta v^2}} = \frac{1}{2\beta} \; ,$$

valable pour toute constante β positive.

Q59. Tracer l'allure de la fonction $g(v)$. Exprimer la mi-largeur à $1/e$, que l'on notera v_{t}, définie comme la valeur de v pour laquelle $g(v)$ est divisée par e par rapport à sa valeur maximum, en fonction de k_{B}, T et m. En donner la valeur numérique à 0°C, en prenant pour m la masse d'une molécule d'ammoniac NH_3, de masse molaire 17 g.mol^{-1}. On rappelle que $R = k_{\mathrm{B}}\mathcal{N}_{\mathrm{A}}$ et que la valeur de R est donnée dans le formulaire au début de l'énoncé.

Q60. Dans quel régime de pression le comportement d'un gaz s'approche-t-il de celui d'un gaz parfait ? Pourquoi ?

3.2 Elargissement Doppler des raies d'absorption moléculaires

Q61. On considère une onde plane monochromatique progressive dans la direction donnée par le vecteur unitaire $\vec{n}$, de pulsation ω et de célérité c, décrite en notation complexe par le champ

$$s(\vec{x}, t) = e^{i\omega\left(\frac{\vec{x}\cdot\vec{n}}{c} - t\right)} \; .$$

Un récepteur se déplace à la vitesse $\vec{v}$ dans le champ de cette onde. Quelle est la pulsation ω_{obs} qu'il observe ?

Q62. Citer une manifestation de cet effet dans la vie courante.

Q63. On place un gaz moléculaire dans le champ de cette onde. On suppose que le mouvement d'agitation thermique des molécules de masse m est décrit par la distribution de vitesses obtenue à l'équation (7). Ces molécules peuvent absorber le rayonnement de l'onde lorsque la pulsation qu'elles observent au cours de leur déplacement est égale à ω_{a} (à $\delta\omega$ près, que l'on traitera comme un infiniment petit). Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est proportionnel à la densité volumique de molécules susceptibles d'absorber l'onde incidente. Montrer que $\alpha(\omega)$ peut se mettre, à une constante multiplicative près, sous la forme

$$\frac{1}{\omega} \exp\left[- \left(u \frac{\omega - \widehat{\omega}}{\omega} \right)^2 \right] . \tag{8}$$

Vous expliciterez u et $\widehat{\omega}$ en fonction des grandeurs de l'énoncé.

Q64. Tracer l'allure de $\exp\left[- \left(u \frac{\omega - \widehat{\omega}}{\omega} \right)^2 \right]$ en fonction de ω. Préciser la valeur de ω où cette fonction atteint son maximum, ainsi que les deux pulsations $\omega_- < \omega_+$ où sa valeur est divisée par e par rapport à son maximum.

Q65. Donner l'ordre de grandeur de u, et simplifier en conséquence l'expression de la mi-largeur à $1/e$, $\Delta\omega = (\omega_+ - \omega_-)/2$. Etait-il légitime de négliger le facteur $1/\omega$ dans l'expression (8) pour effectuer ce calcul de la mi-largeur de $\alpha(\omega)$?

Q66. Déduire des questions précédentes que la mesure de $\Delta\omega$ permet d'obtenir la valeur de la constante des gaz parfaits selon

$$R = \frac{Mc^2}{2T}\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_a}\right)^2 ,$$

où M est la masse molaire du gaz considéré.

Q67. Selon la loi de Beer-Lambert le facteur de transmission de l'intensité d'une onde après la traversée d'une épaisseur L d'un milieu de coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est :

$$\mathcal{T}(\omega) = \exp[-\alpha(\omega)L] .$$

La figure 2 présente les résultats d'une expérience de mesure de $\mathcal{T}(\omega)$ à la traversée d'une vapeur d'ammoniac à la température de 0°C. Les différentes courbes correspondent à différentes valeurs de la pression. Dans quel sens la pression évolue-t-elle quand on passe de la courbe 1 à la courbe 5 ?

Q68. Déterminer la mi-largeur à $1/e$ (en MHz) de l'absorption $\alpha(\omega)$ à partir des mesures de $\mathcal{T}(\omega)$ représentées sur la courbe 3 de la figure 2 ; vous préciserez la valeur de $\mathcal{T}$ que vous mesurez au maximum d'absorption et au bord de la mi-largeur.

Q69. Une exploitation plus précise des résultats de l'expérience conduit à une mi-largeur à $1/e$ de 49.9 MHz. En déduire une estimation de la constante des gaz parfaits R.

Q70. Connaissez-vous d'autres causes d'élargissement des raies d'absorption d'un gaz ? Dépendent-elles des conditions (température, pression...) du gaz, et si oui dans quel régime sont-elles minimisées ?

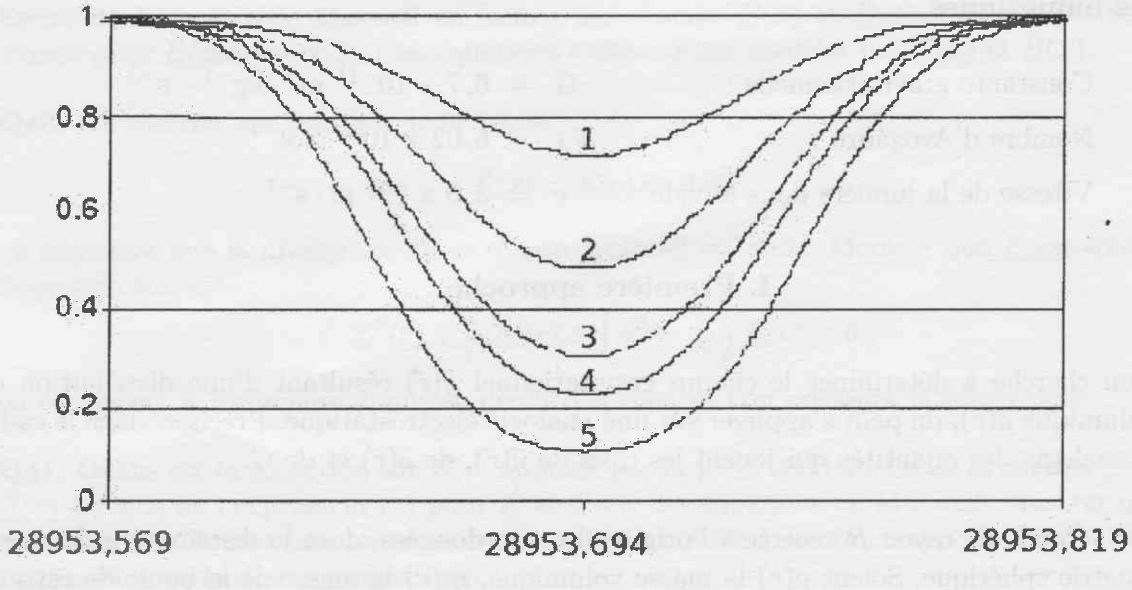
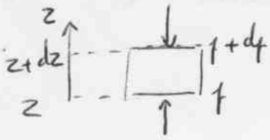


FIG. 2 – Profil d'absorption $\mathcal{T}$ en fonction de la fréquence de l'onde incidente en GHz.

Fin de l'épreuve

Q1 

Morceau de fluide de section de base S

Relation fondamentale de la dynamique au morceau de fluide : $pS - (p+dp)S - \rho S dz g = 0$

d'où $\boxed{dp = -\rho g dz}$ z ascendant

Q2 GP $pV = nRT$ or $\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V}$

donc $\boxed{\frac{pM}{RT} = \rho}$

Q3 $dp = -\frac{pM}{RT} g dz$

Séparer les variables p et z (T est constant)

$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dz$

Intégrer : $\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mg}{RT} z$ $\boxed{p = p_0 e^{-\frac{Mg}{RT} z}}$

Q4 Une densité est homogène à $[L]^{-3}$

$n = \frac{N}{V} = \frac{n}{V}\mathcal{N}_a = \frac{m}{MV}\mathcal{N}_a = \rho\frac{\mathcal{N}_a}{M} = \frac{p}{RT}\mathcal{N}_a$

$n = \frac{\mathcal{N}_a}{RT} p_0 e^{-\frac{Mg}{RT} z}$ avec $n_0 = \frac{\mathcal{N}_a p_0}{RT}$

$n = n_0 e^{-\frac{Mg}{RT} z}$

$\frac{M}{R} = \frac{m_1 \mathcal{N}_a}{k_B \mathcal{N}_a}$ où m_1 est la masse d'1 particule

$n = n_0 e^{-\frac{m_1 g z}{k_B T}}$ $\boxed{m_1 g z \text{ représente l'énergie potentielle de pesanteur d'une particule de fluide}}$

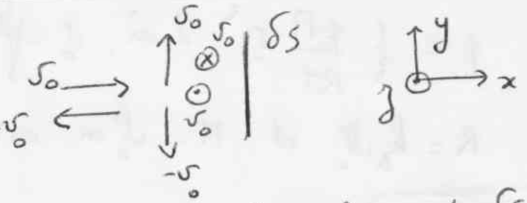
$\boxed{n = n_0 e^{-\frac{E_p}{k_B T}}}$ (OK)

Q5 L'exposant n'a pas de dimension donc $\boxed{\frac{k_B T}{m_1 g} \text{ est une hauteur caractéristique}}$

$\boxed{\text{ou bien } \frac{RT}{Mg} \text{ aussi}}$

AN : $\frac{RT}{Mg} = \frac{8,314\times(20+273)}{29\times10^{-3}\times 9,81} = 8,5$ km

Q6. L'atmosphère terrestre n'étant pas isotherme, le modèle précédent ne lui est pas vraiment adapté.

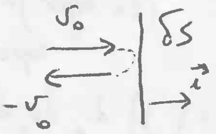
Q53 

les seules particules choquant δS sont celles qui arrivent perpendiculairement à δS avec la vitesse $+v_0$.

$\boxed{\frac{1}{6} \text{ d'entre elles vont dans la bonne direction}}$

Les atomes qui choquent δS pendant dt sont contenus dans le volume de surface de base δS et de longueur $v_0 dt$.

La densité étant n, cela fait un nombre $\boxed{dN = \frac{1}{6} n\, \delta S\, v_0\, dt}$

Q54 

Le choc est supposé élastique la particule repart en sens opposé avec $-v_0$.

La variation de quantité de mouvement est $\vec{dp} = -mv_0\vec{i} - mv_0\vec{i} = \boxed{-2mv_0\vec{i}}$ par l'atome

Q55 La variation de quantité de mouvement totale des atomes pendant dt est :

$-\frac{2mv_0\vec{i}}{6} n\,\delta S\, v_0\, dt = -\frac{mv_0 n\,\delta S\, v_0\, dt\, \vec{i}}{3}$

La force exercée par δS (la paroi) sur eux est d'après la relation fondamentale de la dynamique $\delta\vec{F}_{ext} = \frac{\vec{dp}}{dt} = -\frac{m}{3} v_0 n\,\delta S\, v_0 \vec{i}$

La force que ces atomes exercent sur δS est donc l'opposé, par théorème des interactions

$\delta\vec{F}_{sur\,\delta S} = \frac{m}{3} v_0 n\,\delta S\, v_0 \vec{i}$

La pression exercée par ces atomes sur δS est :

$p = \frac{\|\delta\vec{F}_{sur\,\delta S}\|}{\delta S}$ $\boxed{p = \frac{m v_0^2 n}{3}}$ (OK)

Q56 La densité $n = \frac{N}{V}$ ← nombre total d'atomes dans le volume V

Or $Nm = m_{totale}$ masse totale des atomes dans le volume V donc $1 = \frac{1}{3} m_{totale} \frac{v_0^2}{V} = \frac{1}{3}\rho v_0^2$

Pour le gaz parfait $\rho = \frac{1\, M}{RT}$ (cf Q2)

donc $1 = \frac{1}{3}\frac{1\, M}{RT} v_0^2$ d'où $v_0 = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

Comme $R = k_B N_a$ et $M = N_a m$ on a bien

$\boxed{v_0 = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}}$ (OK)

Q57 "La probabilité de trouver la particule en $\vec{x}$ à $d\vec{x}$ près avec une vitesse $\vec{v}$ à $d^3\vec{v}$ près est proportionnelle à $\exp\left[-\frac{E(\vec{x},\vec{v})}{k_BT}\right] d^3\vec{x}\, d^3\vec{v}$"

Comme $E(\vec{x},\vec{v}) = \frac{1}{2} m v^2$ pour 1 atome, E ne dépend pas de $\vec{x}$. Du coup la probabilité de trouver la particule avec une vitesse $\vec{v}$ à $d^3\vec{v}$ près est proportionnelle à $\exp\left[-\frac{E(\vec{v})}{k_BT}\right] d^3\vec{v}$ (En effet $\int_{espace} d^3\vec{x} = V$)

soit à $\exp\left[-\frac{1}{2}\frac{m}{k_BT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)\right] dv_x\, dv_y\, dv_z$

à $\underbrace{\exp\left[-\frac{mv_x^2}{2k_BT}\right] dv_x}_{g(v_x)}\ \underbrace{\exp\left[-\frac{mv_y^2}{2k_BT}\right] dv_y}_{g(v_y)}\ \underbrace{\exp\left[-\frac{mv_z^2}{2k_BT}\right] dv_z}_{g(v_z)}$

A un facteur près: $g(v_x)$

Proba ($\vec{v}$ à $d^3\vec{v}$ près) $= A e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x\, A e^{-\frac{mv_y^2}{2k_BT}} dv_y\, A e^{-\frac{mv_z^2}{2k_BT}} dv_z$

Q58 $\langle v^2\rangle = \langle v_x^2+v_y^2+v_z^2\rangle = \langle v_x^2\rangle+\langle v_y^2\rangle+\langle v_z^2\rangle$

$\langle v^2\rangle = 3\langle v_x^2\rangle$ car les 3 directions sont équiprobables.

La probabilité que l'atome ait v_x à dv_x près s'écrit $A e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x$

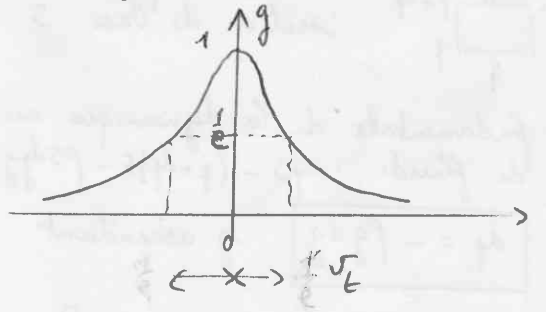
Si on intègre sur toutes les valeurs de v_x la probabilité est 1: $1 = \int_{-\infty}^{+\infty} A e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x$

Or $\langle v_x^2\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 A e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x$

donc $\langle v^2\rangle = 3\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x} = \frac{3}{2\frac{m}{2k_BT}}$

d'où $\boxed{\langle v^2\rangle = \frac{3k_BT}{m}}$ (OK)

Q59 $g(v_x)$ est proportionnelle à $e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}$



$\frac{1}{e} = e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}}$ pour $v_x = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}\,(\pm 1)$

$\boxed{v_t = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}}$ $\quad v_t = \sqrt{\frac{2\times 8{,}314 \times 273}{17\times 10^{-3}}}$

$\frac{k_B}{m} = \frac{R}{N_a}\frac{N_a}{M} = \frac{R}{M}$ $\quad \underline{v_t = 517\ m.s^{-1}}$

Q60 Le gaz approche le modèle du gaz parfait lorsque la pression est très faible (moins d'interaction entre atomes)

Q61 Emetteur fixe $\longrightarrow$ L Récepteur mobile $\longrightarrow v_x$

à $t=0$: émission 1er top reçu à $\frac{L}{c}$ L étant la distance Emetteur-Récepteur quand celui-ci reçoit le 1er top.

à T: émission 2e top reçu à $\frac{L+v_xT}{c} + T$

d'où $T_{obs} = \frac{L+v_xT}{c} + T - \frac{L}{c} = T\left(1+\frac{v_x}{c}\right)$

$\omega_{obs} = \omega\left(1+\frac{v_x}{c}\right)^{-1} \simeq \omega\left(1-\frac{v_x}{c}\right)$

$\omega_{obs} = \omega\left(1-\frac{v_x}{c}\right)$	si l'atome s'éloigne dans le sens de l'onde
$\omega_{obs} = \omega\left(1+\frac{v_x}{c}\right)$	si l'atome s'approche vers l'onde

Q62 Sirène d'ambulance

Q63 On déduit la vitesse $v_x = \pm\frac{(\omega_{obs}-\omega)}{\omega} c$

L'atome absorbe si $\omega_{obs} = \omega_a$ donc si sa vitesse $v_x = \pm\frac{(\omega_a-\omega)}{\omega} c$

Or la probabilité que l'atome ait la vitesse v_x à dv_x près est $A e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x$

donc $\alpha(\omega)$ est proportionnel à $e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} dv_x$

càd à $e^{-\frac{m}{2k_BT}\frac{(\omega_a-\omega)^2c^2}{\omega^2}}\, c\,\frac{d\omega_a}{\omega}$

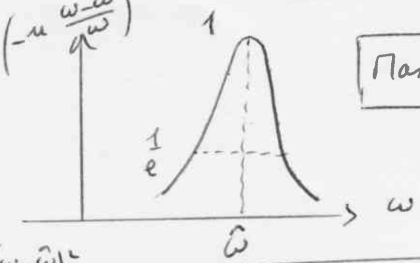
A un facteur près c'est : (c $\delta\omega_a$ est une constante)

$$\boxed{\frac{1}{\omega} e^{-\frac{m c^2 (\omega_a-\omega)^2}{2 k_B T\, \omega^2}}}$$

donc

$$\boxed{\begin{aligned}\hat{\omega} &= \omega_a \\ u &= \sqrt{\frac{m}{2 k_B T}}\, c = \frac{c}{v_t}\end{aligned}}$$

Q 64 $\quad \exp\left(-u \frac{\omega-\hat{\omega}}{\omega}\right)^2$



$\boxed{\text{Max en } \hat{\omega} = \omega_a}$

$$\frac{1}{e} = e^{-u^2\left(\frac{\omega-\hat{\omega}}{\omega}\right)^2} \Longrightarrow \boxed{\begin{aligned}\omega_+ &= \hat{\omega}\left(1-\frac{1}{u}\right)^{-1} \\ \omega_- &= \hat{\omega}\left(1+\frac{1}{u}\right)^{-1}\end{aligned}}$$

o. d. g de $u = \frac{c}{v_t} = \frac{3.10^8}{517} \gg 1$ donc $\boxed{\frac{1}{u} \to 0}$

alors $\omega_+ = \hat{\omega}\left(1+\frac{1}{u}\right)$ et $\omega_- = \hat{\omega}\left(1-\frac{1}{u}\right)$

$$\boxed{\Delta\omega = \frac{\hat{\omega}}{u} = \frac{\omega_a v_t}{c}}$$

$\Delta\omega \ll \omega_a$ car $\frac{v_t}{c} \ll 1$ donc la valeur ω de l'onde peut être considérée constante dans cet intervalle $[\omega_- ; \omega_+]$. Il est donc légitime de ne pas tenir compte du $\frac{1}{\omega}$ de (8) pour traiter Q 64.

Q66 $\quad \frac{\Delta\omega}{\omega_a} = \frac{v_t}{c} = \frac{1}{c}\sqrt{\frac{2 k_B T}{m}} = \frac{1}{c}\sqrt{\frac{2RT}{M}}$

d'où $\boxed{R = \frac{M c^2}{2T}\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_a}\right)^2}$ (OK)

Q67 Il paraît normal que la pression croisse des courbes 1 à 5 de sorte que le coefficient d'absorption soit de plus en plus fort dans un milieu de plus en plus dense.

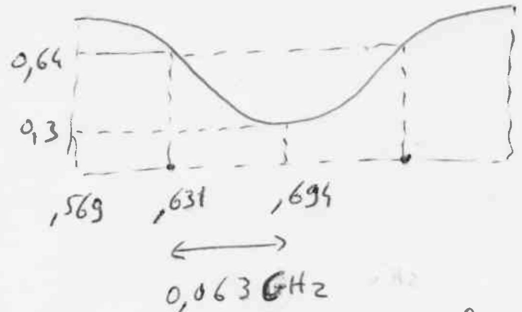
Q 68 Choisissons une des courbes : la 3 par exemple. On lit au maximum d'absorption $\begin{cases} T_{max} = 0,3 \\ \hat{\omega} = 28953,694 \text{ GHz}\end{cases}$ ce qui correspond à

$0,3 = \exp\left[-\alpha(\hat{\omega}) L\right]$

On cherche les ω_+ ω_- tels que on ait $\exp\left[-\frac{\alpha(\hat{\omega}) L}{e}\right]$ càd $\exp\left[-\alpha(\hat{\omega})L\right]^{\frac{1}{e}}$ soit $(0,3)^{\frac{1}{e}}$

Or $0,3^{\frac{1}{e}} = 0,64$

Graphiquement cela même ici (à peu près)



soit 63 MHz de mi-largeur

(Rq : la lecture du graphe est peu précise)

Q 69 $\quad R = \frac{M c^2}{2T}\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_a}\right)^2$

$$R = \frac{17 \times 10^{-3} \times 9 \times 10^{16}}{2 \times 273,15}\left(\frac{49,9}{28953,694 \times 10^3}\right)^2$$

$R = 7,65$

Q 70. • Les collisions conduisent à un élargissement ; elles dépendent de la pression. Elles sont minimisées à basse pression.

• Elargissement naturel : rien n'est connu à une précision infinie. Ceci est indépendant de p et T.