

## Série d'exercices n°4

### Solution de l'exercice 1

La distribution *du module* des vitesses de Maxwell-Boltzmann s'écrit, pour une molécule de masse  $m$  dans un environnement à la température  $T$  :

$$p(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right).$$

La probabilité que la molécule ait une vitesse de norme comprise entre  $v$  et  $v + dv$  vaut  $dp = p(v)dv$ .

1. La vitesse moyenne se calcule en pondérant chaque vitesse possible par la probabilité d'observer cette vitesse :

$$\langle v \rangle = \int v \, dp(v) \quad (1)$$

$$= \int_0^{+\infty} v p(v) \, dv \quad (2)$$

$$= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \, dv \quad (3)$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \int_0^{+\infty} \eta^3 \exp(-\eta^2) \, d\eta, \quad (4)$$

où, dans la dernière étape, on a utilisé le changement de variable suivant :

$$\eta = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}} v, \quad d\eta = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}} \, dv. \quad (5)$$

L'intégrale de l'expression (4) peut être calculée en utilisant une intégration par parties,

$$\int_0^{+\infty} f \frac{dg}{d\eta} \, d\eta = fg \Big|_0^{+\infty} - \int_0^{+\infty} \frac{df}{d\eta} g \, d\eta,$$

avec  $f(\eta) = \eta^2$  et  $\frac{dg(\eta)}{d\eta} = \eta \exp(-\eta^2)$  :

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \eta^2 \cdot \eta \exp(-\eta^2) \, d\eta &= \underbrace{-\frac{1}{2} \eta^2 \exp(-\eta^2) \Big|_0^{+\infty}}_{=0} + \int_0^{+\infty} \eta \exp(-\eta^2) \, d\eta \\ &= -\frac{1}{2} \exp(-\eta^2) \Big|_0^{+\infty} \\ &= \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Ainsi,

$$\langle v \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}.$$

Sachant qu'une mole de dihydrogène pèse 2 g, la masse  $m$  d'une molécule de dihydrogène vaut :  $m = 2 \text{ [g]} / \mathcal{N}_A = 2 \text{ [g]} / 6,022 \cdot 10^{23} = 3,32 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ . L'application



exercice conceptuel



illustration du cours



problème

\*/\*\*/\*\*\* difficulté

numérique vaut donc :

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 \times 1,38 \cdot 10^{-23} [\text{J K}^{-1}] \times 300 [\text{K}]}{\pi \times 3,32 \cdot 10^{-27} [\text{kg}]}} = 1,78 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1}.$$

2. La vitesse quadratique moyenne se calcule de façon similaire à la vitesse moyenne, c'est-à-dire en pondérant chaque vitesse quadratique possible par la probabilité d'observer cette vitesse quadratique :

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int_0^{+\infty} v^2 p(v) dv \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} v^4 \exp\left(-\frac{m v^2}{2k_B T}\right) dv \\ &= \frac{8k_B T}{\sqrt{\pi m}} \int_0^{+\infty} \eta^4 \exp(-\eta^2) d\eta, \end{aligned}$$

où  $\eta$  est défini comme à l'équation (5). L'intégration par parties se fait cette fois-ci en choisissant  $f(\eta) = \eta^3$  et  $\frac{dg(\eta)}{d\eta} = \eta \exp(-\eta^2)$  :

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \eta^3 \cdot \eta \exp(-\eta^2) d\eta &= \underbrace{-\frac{1}{2} \eta^3 \exp(-\eta^2) \Big|_0^{+\infty}}_{=0} + \frac{3}{2} \int_0^{+\infty} \eta \cdot \eta \exp(-\eta^2) d\eta \\ &= \underbrace{-\frac{3}{4} \eta \exp(-\eta^2) \Big|_0^{+\infty}}_{=0} + \frac{3}{4} \int_0^{+\infty} \exp(-\eta^2) d\eta, \end{aligned}$$

où l'on a intégré une deuxième fois par partie à la deuxième ligne. Sachant que  $\int_0^{+\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}/2$ , on obtient :

$$\int_0^{+\infty} \eta^3 \cdot \eta \exp(-\eta^2) d\eta = \frac{3\sqrt{\pi}}{8},$$

et donc :

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}.$$

L'application numérique donne :  $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = 1,93 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1}$ , ce qui est différent de  $\langle v \rangle$  !

3. La vitesse la plus probable correspond à celle associée au maximum de la distribution de Maxwell-Boltzmann. Si l'on note  $v_{\text{pm}}$  cette vitesse, on a ainsi :

$$\begin{aligned} \left. \frac{dp}{dv} \right|_{v_{\text{pm}}} &= 0 \\ \Rightarrow 4\pi v_{\text{pm}} \left( 2 - \frac{m}{k_B T} v_{\text{pm}}^2 \right) \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m v_{\text{pm}}^2}{2k_B T}\right) &= 0 \\ \Rightarrow 2 - \frac{m}{k_B T} v_{\text{pm}}^2 &= 0 \\ \Rightarrow v_{\text{pm}} &= \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = 1,57 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1}. \end{aligned}$$



4. En règle générale, la probabilité que la vitesse d'une molécule ait une norme comprise entre  $v_1$  et  $v_2$  s'obtient en intégrant la distribution de Maxwell-Boltzmann entre  $v_1$  et  $v_2$ . Cependant, dans le cas présent,  $v_1$  et  $v_2$  sont suffisamment proches pour approximer l'intégrale par la formule du rectangle :

$$\int_{v_1}^{v_2} p(v) dv \approx p(v_1) (v_2 - v_1).$$

La probabilité  $p_0$  que la vitesse d'une molécule ait une norme comprise entre 400 m/s et 401 m/s vaut :

$$p_0 = p(400 \text{ [m s}^{-1}\text{]}) \times 1 \text{ [m s}^{-1}\text{]} = 8,6 \cdot 10^{-5}.$$

Le nombre de molécules  $N_0$  avec une vitesse comprise entre 400 m/s et 401 m/s s'obtient en multipliant le nombre total de molécules  $N$  par la probabilité  $p_0$  :

$$N_0 = N p_0 = 0,5 \text{ [mol]} \times 6,022 \cdot 10^{23} \times 8,6 \cdot 10^{-5} = 2,59 \cdot 10^{19} \text{ molécules.}$$

## Solution de l'exercice 2

1. Non, la vitesse quadratique moyenne dépend de la masse de la particule.

$$\langle v_x^2 \rangle = 3 \frac{k_B T}{m_x}$$

et

$$\frac{\langle v_{N_2}^2 \rangle}{\langle v_{O_2}^2 \rangle} = \frac{m_{O_2}}{m_{N_2}}$$

2. Pour un gaz parfait le rapport  $P/T$  à volume constant est constant et proportionnel au nombre de moles :  $P/T = nR/V$ . On voit (pas besoin d'une calculatrice) que ce rapport est constant jusqu'à  $T \approx 3000K$  et ensuite croît pour arriver à une valeur double à  $T \approx 5000K$ , signe que la dissociation en oxygène atomique est complète.

T(K)	300	1000	2000	3000	4000	5000
P( $10^5$ Pa)	1	3.33	6.69	10.3	19.2	32.2
Valeur de P si $n = Cst$	1	3.33	6.67	10	$2 \times 6.67 = 13.34$	$5 \times 3.33 = 16.6$

3.  $E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{GM_T m}{r} = 0$  pour la vitesse de libération ( $v = 0$  à l'infini).

$$\text{Donc } v_l = \left( \frac{2GM_T}{R_T} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

À la surface de la Terre  $g = \frac{GM_T}{R_T^2}$  et donc  $v_l = (2gR_T)^{\frac{1}{2}}$ .

4. En combinant l'expression de  $\langle v^2 \rangle$  (question 1) et celle de  $v_l$  (question 2) ainsi que la masse de la particule  $m_X = M_X/N_A$ , on trouve (après avoir remplacé  $k_B N_A = R$ ) :

$$T_l = \frac{2}{3} \frac{M_X g R_T}{R}$$

$$T_l(O_2) = 1.6 \times 10^5 K$$

$$T_l(O) = 8.2 \times 10^4 K$$



à ces températures l'oxygène est complètement dissocié et c'est la valeur  $T_l(O) = 8.2 \times 10^4 K$  qu'il faut retenir.

$$T_l(H_2) = 1 \times 10^4 K$$

$$T_l(H) = 5.1 \times 10^3 K$$

Rq : seulement les ordres de grandeur suffisaient pour la réponse.

5.

$$5000 K \leq T_f \leq 82000 K$$

### Solution de l'exercice 3

Cet exercice s'apparente au tirage aléatoire de boules de différentes couleurs dans une urne. Commençons par définir quelques variables :

- Soit  $N_{\text{tot}}$  le nombre total de molécules dans l'atmosphère
- Soit  $N_{\text{JC}}$  le nombre de molécules expirées par Jules César (dans un 1 litre d'air).
- Soit  $N_i$  le nombre de molécules inhalées par une personne au cours d'une inspiration (de 3 litres d'air). On a :  $N_i = 3N_{\text{JC}}$ .

La probabilité  $p_1$  qu'*au moins* une molécule expirée par Jules César soit aujourd'hui inhalée au cours d'une inspiration peut s'écrire en fonction de sa probabilité complémentaire comme

$$p_1 = 1 - p_0, \quad (6)$$

où  $p_0$  désigne la probabilité qu'*aucune* molécule de Jules César ne soit inhalée. Cette probabilité  $p_0$  peut se calculer en raisonnant en termes de boules dans une urne. On peut considérer l'atmosphère comme une urne géante, dans laquelle les molécules expirées par Jules César correspondent à des boules d'une certaine couleur (mettons rouge), et les autres molécules à des boules d'une autre couleur (noir). Dans le cadre de cette analogie, une inspiration s'apparente à une tirage aléatoire de  $N_i$  boules. La probabilité de n'inhaler aucune molécule expirée par Jules César correspond à la probabilité de tirer  $N_i$  boules noires successivement. Cette dernière se calcule comme :

$$p_0 = p_n^{N_i}, \quad (7)$$

où  $p_n$  désigne la probabilité de tirer une boule noire au cours d'un tirage. Or,

$$p_n = 1 - p_r = 1 - \frac{N_{\text{JC}}}{N_{\text{tot}}}, \quad (8)$$

où  $p_r$  dénote la probabilité de tirer une boule rouge. En introduisant l'équation (8) dans l'équation (7), et en utilisant le fait que  $N_i = 3N_{\text{JC}}$ , on trouve :

$$p_0 = \left(1 - \frac{N_{\text{JC}}}{N_{\text{tot}}}\right)^{3N_{\text{JC}}}.$$

Comme  $N_{\text{JC}} \ll N$ , on peut utiliser le développement limité  $\ln(1 + \epsilon) = \epsilon + \mathcal{O}(\epsilon^2)$  pour simplifier l'expression ci-dessus :

$$p_0 = e^{3N_{\text{JC}} \ln(1 - \frac{N_{\text{JC}}}{N_{\text{tot}}})} \approx e^{-3 \frac{N_{\text{JC}}^2}{N_{\text{tot}}}}.$$

En remplaçant  $p_0$  par son expression dans l'équation (6), on obtient finalement la formule pour la probabilité d'inhaler au moins une molécule expirée par Jules César au cours d'une inspiration,

$$p_1 \approx 1 - e^{-3N_{\text{JC}}^2/N_{\text{tot}}}. \quad (9)$$



exercice conceptuel



illustration du cours



problème

\*/\*\*/\*\* difficulté

4/5

Afin de calculer  $p_1$ , il nous reste encore à estimer le nombre de molécules expirées par Jules César  $N_{JC}$  et le nombre total de molécules dans l'atmosphère  $N_{tot}$ .

En ce qui concerne le calcul de  $N_{tot}$ , considérons une fine couche atmosphérique d'épaisseur  $dh$  et située à une hauteur  $h$  par rapport à la surface de la Terre. La variation  $dp$  de la pression atmosphérique entre les surfaces inférieure et supérieure de cette couche peut se calculer à l'aide de la formule hydrostatique :

$$dP = -\rho g dh, \quad (10)$$

avec  $\rho$  la densité de l'atmosphère et  $g$  la constante gravitationnelle. Or,  $\rho$  peut s'écrire comme :

$$\rho = \frac{m dn}{S dh}, \quad (11)$$

où  $dn$  correspond au nombre de molécules contenues dans la fine couche atmosphérique,  $m$  dénote la masse d'une seule molécule et  $S$  correspond à la surface de la couche atmosphérique. Sachant que la couche atmosphérique est située à une hauteur  $h$  par rapport à la surface de la Terre, on a :

$$S = 4\pi(R + h)^2 \approx 4\pi R^2, \quad (12)$$

où  $R = 6371$  km dénote le rayon de la Terre (qui est beaucoup plus grand que  $h$ ). En introduisant les équations (11) et (12) dans (10), on trouve :

$$dP = -\frac{mg}{4\pi R^2} dn.$$

En intégrant cette équation entre  $h = 0$  (la surface de la Terre) et  $h = +\infty$ , et en utilisant le fait que  $p(h \rightarrow +\infty) = 0$ , on obtient finalement :

$$P_0 = \frac{mg}{4\pi R^2} N_{tot},$$

où  $P_0 = 10^5$  Pa dénote la pression atmosphérique à la surface de la Terre. En inversant cette expression, on trouve la formule pour le nombre total de molécules contenues dans l'atmosphère :

$$N_{tot} = \frac{4\pi R^2}{mg} p_0. \quad (13)$$

Dans l'expression ci-dessus, la masse d'une molécule d'air s'obtient en divisant la masse molaire de l'air  $M_a$  par le nombre de molécules contenues dans une mole (c.-à-d. le nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}_A$ ) :

$$m = \frac{M_a}{\mathcal{N}_A} = \frac{29 \cdot 10^{-3}}{6.022 \cdot 10^{23}} \approx 4.81 \cdot 10^{-26} \text{ kg.}$$

L'application numérique donne :  $N_{tot} = 1,08 \cdot 10^{44}$ .

Le nombre de molécules expirées par Jules César s'obtient à partir de la loi des gaz parfaits, appliquée à la surface de la Terre :

$$\begin{aligned} N_{JC} &= \frac{P_0 V}{R T_0} \mathcal{N}_A \\ &= \frac{10^5 \text{ [Pa]} \times 10^{-3} \text{ [m}^3\text{]}}{8,314 \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]} \times 298,15 \text{ [K]}} \times 6,022 \cdot 10^{23} \\ &= 2,43 \cdot 10^{22}. \end{aligned}$$

En introduisant les valeurs pour  $N_{tot}$  et  $N_{JC}$  dans l'équation (9), on trouve que la probabilité d'inhaler une molécule expirée par Jules César est d'environ  $1 - e^{-16.4} \approx 1$  !

