



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

## TD6 - mélange de gaz

*Jérôme Tribollet*

Transcrit par  
PIERRE GUICHARD

L3 Semestre 5 2020

# 1 Statistique de Maxwell-Boltzmann I : étude d'un gaz parfait monoatomique

Le mouvement du centre de masse d'une particule possède trois degrés de liberté, les trois mouvements de translation correspondants sont indépendants et équivalents.

Dans la direction  $x$ , les niveaux d'énergie sont donnés (cf. cours) par :  $\epsilon_{txn_1} = n_1^2 \frac{h^2}{8ma^2} \equiv n_1^2 k_B \theta_x$  où  $m$  est la masse de la particule,  $h$  la constante de Planck,  $a$  la dimension du récipient contenant le gaz dans la direction  $x$ ,  $n_1$  un nombre quantique entier positif ou nul,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $\theta_x$  une température caractéristique du quantum d'énergie de translation dans la direction considérée. Pour les autres directions cartésiennes, on écriras  $\epsilon_{tyn_2} = n_2^2 \frac{h^2}{8ma^2} \equiv n_2^2 k_B \theta_y$  et  $\epsilon_{tzn_3} = n_3^2 \frac{h^2}{8ma^2} \equiv n_3^2 k_B \theta_z$ . Pour chacune de ces énergies, le poids statistique est égal à 1 (pas de dégénérescence).

1. Écrire la fonction de partition d'une particule  $z_{tx}$  en fonction des températures  $T$  et  $\theta_x$ .

$$\begin{aligned} z_{tx}(1, T) &= \sum_{\{k_x\}} \exp^{-\beta \epsilon(k_x)} \\ &= \sum_{n_x=1}^{+\infty} \exp^{-\beta k_B \theta_x n_x^2} \end{aligned}$$

2. Calculer  $\theta_x$  si le gaz est du dioxygène  $O_2$  contenu dans un récipient cubique d'un litre.

$$V = 1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$a_x = 10^{-1} \text{ m}$$

$$m_{O_2} \simeq 10^{-27} \text{ kg}$$

$$k_B \theta_x = \frac{h^2}{8m_{O_2} a_x^2} \simeq 3.4 \cdot 10^{-40} \text{ J} \simeq 2 \cdot 10^{-19} \text{ meV} \ll k_B T$$

Ce qui justifie bien l'approche semi-classique.

3. Justifier l'hypothèse  $\theta_x/T \ll 1$ . En remarquant que la différence d'énergie entre deux états successifs est infiniment petite, on remplaceras la sommation discrète par une intégrale pour calculer  $z_{tx}$ . On rappelle que :

$$\int_0^{+\infty} \exp^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$z_{tx}(T) = \sum_{n_x=1}^{+\infty} \exp^{-\beta k_B \theta_x n_x^2} \simeq \int_0^{+\infty} \exp^{-\beta k_B \theta_x n_x^2} dn_x$$

On reconnait l'intégrale Gaussienne, alors

$$z_{tx} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta k_B \theta_x}} \quad z_{ty} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta k_B \theta_y}} \quad z_{tz} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta k_B \theta_z}}$$

4. Montrer que ainsi  $z_t = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}$  et la capacité calorifique  $C_t = \frac{3}{2} N k_B$  ( $V = abc$  et  $N$  nombre de particules).

$$\begin{aligned} z_t^{3D}(T) &= \sum_{\{k_x, k_y, k_z\}} \exp(-\beta (E_{tx}(k_x) + E_{ty}(k_y) + E_{tz}(k_z))) \\ &= \left( \sum_{k_x} \exp(-\beta E_{tx}(k_x)) \right) \left( \sum_{k_y} \exp(-\beta E_{ty}(k_y)) \right) \left( \sum_{k_z} \exp(-\beta E_{tz}(k_z)) \right) \\ &= z_{tx} z_{ty} z_{tz} \\ &\propto \sqrt{a_x^2 a_y^2 a_z^2} \\ &= a_x a_y a_z \\ &= V \end{aligned}$$

Alors,

$$\begin{aligned} z_{t\text{semi-classique}} &= \frac{1}{h^3} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{p} \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) \\ &= \frac{V}{h^3} \left( \sqrt{\frac{\pi}{\beta/2m}} \right)^3 \\ &= \frac{V}{\Lambda^3(T)} \end{aligned}$$

On est dans un gaz parfait semi-classique, donc le seul "souvenir" que l'on a de la mécanique quantique est le  $1/h$  pour la discrétisation de l'espace des phases, et le facteur  $N!$  pour l'*indiscernabilité*,

$$Z(N, T) = \frac{z(1, T)^N}{N!}$$

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Alors,

$$\begin{aligned}
 U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right)^N \right) \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( \frac{1}{N!} (\text{cst} V \beta^{-3/2})^N \right) \\
 &= - \left( -\frac{3}{2} N \right) \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta \right) \\
 &= \frac{3}{2} N \frac{1}{\beta} \\
 &= \frac{3}{2} N k_B T
 \end{aligned}$$

Alors,

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B$$

5. Calculer l'entropie  $S$  suivant la statistique de Maxwell-Boltzmann en utilisant la formule de Stirling  $\ln(n!) = n \ln(n) - n$  et retrouver que  $S = k_B N \left\{ \ln\left(\frac{z}{N}\right) + 1 \right\} + \frac{U}{T}$  où  $U$  est l'énergie interne.

$$F = -k_B T \ln Z \qquad S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

$$F = U - TS \Leftrightarrow S = \frac{U - F}{T}$$

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{U}{T} + \left( k_B \ln \left( \frac{1}{N!} (z)^N \right) \right) \\
 &= \frac{U}{T} + N k_B \left( 1 + \ln \frac{z}{N} \right) \\
 &= \frac{U}{T} + N k_B \left( 1 + \ln \left( \frac{V}{N \Lambda^3} \right) \right)
 \end{aligned}$$

## 2 Statistique de Maxwell-Boltzmann II : étude du mélange idéal de deux gaz parfaits dans l'ensemble canonique

Soient  $N_1$  et  $N_2$  le nombre respectif de particules de deux gaz parfaits  $G_1$  et  $G_2$ ,  $m_1$  et  $m_2$  les masses des particules de chacun des deux gaz. Ces deux gaz ont même température  $T = 300K$  et sont contenus dans des compartiments de volumes  $V_1$  et  $V_2$ . On effectue, à température constante, le mélange idéal de ces deux gaz dans un volume  $V = V_1 + V_2$ .

1. Que faut-il attendre par l'expression "mélange idéal" ?

Mélange idéal entend qu'il n'y a pas d'interaction entre les deux gaz.

2. A partir des résultats de la question 1.4, expliquez pourquoi l'on peut écrire la fonction de partition de l'un ou l'autre des gaz sous la forme  $z_{ti} = C_i V_i (k_B T)^{3/2}$ .

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{tot mélange}} &= \hat{H}_{\text{cinétique gaz 1}} + \hat{H}_{\text{cinétique gaz 2}} + \hat{0} \\ &= \left| \{ \vec{k}_{j,1} \}, \{ \vec{k}_{l,2} \} \right\rangle \\ &= E(\text{GP1}) + E(\text{GP2})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Z_{\text{tot mélange}}(T) &= \sum_{k_j} \sum_{k_l} \exp(-\beta(E_k + E_l)) \\ &= Z_{\text{GP1}} Z_{\text{GP2}}\end{aligned}$$

Avant mélange,

$$Z_{\text{GP1}}(T, V_1, N_1) = \frac{1}{N_1!} \left( \frac{V_1}{\Lambda_1^3(T)} \right)^{N_1} = \frac{1}{N_1!} C_1 V_1 \beta^{-3/2}$$

$$Z_{\text{GP2}}(T, V_2, N_2) = \frac{1}{N_2!} \left( \frac{V_2}{\Lambda_2^3(T)} \right)^{N_2} = \frac{1}{N_2!} C_2 V_2 \beta^{-3/2}$$

3. Calculer l'énergie interne  $U$  des deux gaz séparés et l'énergie interne  $U'$  des deux gaz mélangés. Conclure.

$$\begin{aligned}U &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(C_1 V_1 \beta^{-3/2}) - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(C_2 V_2 \beta^{-3/2}) \\ &= \frac{3}{2} N_1 k_B T + \frac{3}{2} N_2 k_B T \\ &= U_1 + U_2\end{aligned}$$

4. Calculer l'entropie  $S$  des deux gaz séparés et l'entropie  $S'$  des deux gaz mélangés. Conclure à partir du calcul de  $S' - S$ .

$\Delta S > 0$  car le système est irréversible.

$$S(V, T, N) = \frac{U}{T} + Nk_B \left( 1 + \ln \left( \frac{V}{\Lambda^3 N} \right) \right)$$

$$S_{\text{GP1}}(T, V_1, N_1) = \frac{U_1}{T} + N_1 k_B \left( 1 + \ln \left( \frac{V_1}{\Lambda_1^3 N_1} \right) \right)$$

$$S_{\text{GP2}}(T, V_2, N_2) = \frac{U_2}{T} + N_2 k_B \left( 1 + \ln \left( \frac{V_2}{\Lambda_2^3 N_2} \right) \right)$$

$$S_{\text{mélange}}(N_1, N_2, V_{\text{tot}}, T) = \frac{U_1 + U_2}{T} - \frac{F_{\text{mélange}}}{T}$$

$$\begin{aligned} F_{\text{mélange}} &= -k_B T \ln(Z_1 Z_2) = k_B \ln Z_1 + k_B \ln Z_2 \\ &= N_1 k_B \left( 1 + \ln \left( \frac{V_{\text{tot}}}{\Lambda_1^3 N_1} \right) \right) + N_2 k_B \left( 1 + \ln \left( \frac{V_{\text{tot}}}{\Lambda_2^3 N_2} \right) \right) \end{aligned}$$

$$\Delta S = S' - (S_1 + S_2) = N_1 k_B \ln \left( \frac{V_{\text{tot}}}{V_1} \right) + N_2 k_B \ln \left( \frac{V_{\text{tot}}}{V_2} \right)$$

Supposons  $V_{\text{tot}} = 2V_1 = 2V_2$

Alors,

$$\Delta S = (N_1 + N_2) k_B \ln(2)$$

Ce qui est bien le résultat qu'on attendait d'après la détente de Joule-Gay Lussac

5. Calculer l'énergie libre  $F'$  du mélange. En déduire la pression  $p'$  du mélange ainsi que la pression partielle  $p'_i$  de chacun des deux gaz dans le mélange. En déduire la loi de Dalton.

$$\begin{aligned} F'_{\text{mélange}} &= -k_B T \ln(Z'_{\text{mélange}}(N_1, N_2, V_{\text{tot}}, T)) \\ &= -k_B T \ln Z_1 - k_B T \ln Z_2 \\ &= F_1(N_1, V_{\text{tot}}, T) + F_2(N_2, V_{\text{tot}}, T) \end{aligned}$$

$$P' = - \left. \frac{\partial F'}{\partial V} \right|_{N_1, N_2, T}$$

D'où,

$$P'_{\text{mélange}} = P_1 + P_2 = \frac{N_1 k_B T + N_2 k_B T}{V_{\text{tot}}}$$

On retrouve bien la loi de Dalton.

### 3 Système de molécules à deux niveaux

On considère un système composé d'un grand nombre de molécules  $N$  *indépendantes* et *discernables* possédant deux niveaux d'énergies  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  ( $\epsilon_1 < \epsilon_2$ ). On posera  $\epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1$ . Ce système obéit à la statistique de Maxwell-Boltzmann et est en équilibre "canonique" avec un thermostat à la température  $T$ .

1. Écrire la fonction de partition à une particule  $z$ , puis en déduire  $Z$ , la fonction de partition du système (quelles hypothèses utilise-t-on ?). En déduire : (i) les probabilités  $P_1^c$  et  $P_2^c$  pour une molécule d'être respectivement sur les niveaux  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ , (ii) les nombres  $N_1 = \overline{N}_1^c$  et  $N_2 = \overline{N}_2^c$  de molécules ayant respectivement les énergies  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ .
2. Calculer  $N_1 - N_2$ .
3. Définir une température caractéristique  $T_c$  du système. Quelles sont les limites de  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_2 - N_1$  dans les deux cas suivants : (i)  $T \ll T_c$ , (ii)  $T \gg T_c$ . Retrouver les résultats précédents par des arguments physiques simples.
4. Établir l'expression de l'énergie interne  $U$  du système. On écrira  $U = W_0 + W$  où  $W_0$  est l'énergie des molécules au zéro absolu. Tracer la courbe de  $W$  en fonction de la température du thermostat en *unités adimensionnées*.
5. En supposant que  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  sont indépendants de la température à volume constant, calculer la chaleur spécifique  $c_v$  du système. Tracer la courbe de  $c_v$  en fonction de la température en *unités adimensionnées*. Etudier les limites asymptotiques de  $c_v/k$  pour  $T \ll T_c$  et  $T \gg T_c$ .
6. Applications numériques. Quelles sont les valeurs prises par  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_1 - N_2$  dans les deux cas particuliers suivants ( $N = 6.02 \times 10^{23}$  (nombre d'Avogadro) et  $T = 300\text{K}$ ) : (i)  $\epsilon = 10^{-5}$  eV, (ii)  $\epsilon = 1$  eV.