

**PA201**

**Année scolaire 2022-2023**

**Examen**

**15 mars 2023**

**Corrigé**

Pascal Debu

*Département de physique des particules  
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives*



**ENSTA**



Durée de l'épreuve : 3 heures.

Aucun document autorisé.

L'évaluation tiendra compte de la rédaction : on prendra soin de bien justifier les réponses.

Réponses

1. Tous les micro-états du système isolé  $\mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}$  sont équiprobables. Le micro-état  $l$  étant fixé, les micro-états possibles de  $\mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}$  sont  $(l, L)$ , où  $L$  est un micro-état de  $\mathfrak{R}$  qui vérifie  $E_{\mathfrak{R}} = E_{\text{tot}} - E_l$  et  $N_{\mathfrak{R}} = N_{\text{tot}} - N_l$ . La probabilité cherchée est donc le nombre de micro-états de  $\mathfrak{R}$  qui vérifient ces conditions divisé par le nombre total de micro-états de  $\mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}$  :  $P(l) = \frac{W_{\mathfrak{R}}(E_{\mathfrak{R}}, N_{\mathfrak{R}})}{W}$ .
2. L'entropie de  $\mathfrak{R}$  s'exprime par hypothèse comme celle d'un système isolé :  $S_{\mathfrak{R}} = k \ln W_{\mathfrak{R}}$ .  
En notant que la somme des probabilités  $P(l)$  vaut 1, la relation demandée s'en déduit nécessairement, puisque  $W$  est une constante qui fixe justement la normalisation.
3. Puisque  $T$  et  $\mu$  sont des constantes par hypothèse et compte tenu de leur définition, le développement limité de  $S_{\mathfrak{R}}$  s'arrête au premier ordre dans les variables  $E_{\mathfrak{R}}$  et  $N_{\mathfrak{R}}$ , il vient :

$$S_{\mathfrak{R}}(E_{\mathfrak{R}}, N_{\mathfrak{R}}) = S_{\mathfrak{R}}(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) - \frac{E_l}{T} + \frac{\mu}{T} N_l \text{ et donc :}$$

$$P(l) = \frac{1}{C} \exp \left[ \frac{1}{k} \left( S_{\mathfrak{R}}(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) - \frac{E_l}{T} + \frac{\mu}{T} N_l \right) \right].$$

Le premier terme dans l'exponentielle est une constante qu'on regroupe avec  $C$  pour obtenir la formule demandée, grâce une nouvelle fois à la normalisation des probabilités.

4. D'après le principe 0, la température de  $\mathfrak{S}$  à l'équilibre avec le thermostat  $\mathfrak{R}$  est  $T$ .
5. À l'équilibre, l'entropie de  $\mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}$  est maximale, donc :

$$\left. \frac{\partial (S_{\mathfrak{S}} + S_{\mathfrak{R}})}{\partial N_{\mathfrak{R}}} \right|_{V_{\mathfrak{S}}, E_{\mathfrak{S}}, V_{\mathfrak{R}}, E_{\mathfrak{R}}} = 0 \Rightarrow \frac{\partial S_{\mathfrak{S}}}{\partial N_{\mathfrak{R}}} = - \frac{\partial S_{\mathfrak{R}}}{\partial N_{\mathfrak{R}}} = \frac{\mu}{T},$$

où on a allégé la notation des dérivées partielles pour la lisibilité.

Or,  $N + N_{\mathfrak{R}} = N_{\text{tot}} = \text{constante}$ , donc  $\frac{\partial S_{\mathfrak{S}}}{\partial N_{\mathfrak{R}}} = - \frac{\partial S_{\mathfrak{S}}}{\partial N_{\mathfrak{S}}}$  et on obtient ainsi  $\mu_{\mathfrak{S}} = \mu$  car à l'équilibre la température de  $\mathfrak{S}$  est égale à celle de  $\mathfrak{R}$ .

6. Un micro-état de  $\mathfrak{S}$  est défini par l'occupation ou non des différents sites, discernables. Son énergie vaut  $-p\epsilon_0$  où  $p$  est le nombre de molécules adsorbées. Il y a  $\binom{n}{p}$  tels micro-états. D'où, en utilisant la formule de la question 3 :

$$\Xi = \sum_{p=0}^n \binom{n}{p} \exp[(\epsilon_0 + \mu)/kT]^p = (1 + \exp[(\epsilon_0 + \mu)/kT])^n.$$

7. L'expression de  $\Xi$  question 3 montre que :

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \sum_m \frac{N_m}{kT} \exp[-(E_m - \mu N_m)/kT] / \Xi = \sum_m \frac{N_m}{kT} P(m) = \frac{\bar{N}}{kT}.$$

Il vient :

$$\bar{N} = kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = n \frac{\exp[(\epsilon_0 + \mu)/kT]}{1 + \exp[(\epsilon_0 + \mu)/kT]}.$$

8. On applique directement la définition de  $\mu$  :

$$\begin{aligned} \mu &= -T \left. \frac{\partial S_{\mathfrak{R}}}{\partial N_{\mathfrak{R}}} \right|_{V_{\mathfrak{R}}, E_{\mathfrak{R}}} = -kT \left( \frac{5}{2} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{3\pi\hbar^2} \frac{E}{N} \right) - kTN \left( -\frac{1}{N} - \frac{3}{2} \frac{1}{N} \right) \\ &= -kT \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{m}{3\pi\hbar^2} \frac{E}{N} \right)^{3/2} \right]. \end{aligned}$$

Pour un gaz parfait monoatomique  $E = 3NkT/2$  et  $V = NkT/P$ , d'où :

$$\mu = kT \ln \left[ \frac{P}{kT} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{-3/2} \right].$$

9. On injecte l'expression de  $\mu$  obtenue pour trouver :

$$r = \frac{aP}{1 + aP} \text{ avec } a = \frac{1}{kT} \left( \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{-3/2} \exp(\varepsilon_0/kT).$$

$r \rightarrow 0$  si  $P \rightarrow 0$  et  $r \rightarrow 1$  si  $P \rightarrow \infty$ . À très basse pression, il n'y a pas d'adsorption, à très haute pression, tous les sites sont occupés, ce qui est un résultat naturel.

10.  $r$  varie comme  $a$  car  $dr/da = P/(1 + aP)^2 > 0$ , et  $a$  varie  $T^{-5/2} \exp(\varepsilon_0/kT)$ , et décroît donc avec  $T$ . C'est logique, plus la température augmente, plus il est facile aux molécules de s'extraire du puits de potentiel de profondeur  $\varepsilon_0$  par agitation thermique.

11. Il n'y a pas d'interactions entre les sites, l'énergie du système est la somme des énergies des sites, et de même pour le nombre de molécules adsorbées. Ainsi, un micro-état est caractérisé par la donnée du nombre de molécules adsorbées sur chaque site :  $\{p_1, p_2, \dots, p_n\}$ . La grande fonction de partition s'écrit :

$$\Xi = \sum_{\{p_1, p_2, \dots, p_n\}} \exp[-(E_1 + E_2 + \dots + E_n - \mu(N_1 + N_2 + \dots + N_n))/kT].$$

On écrit l'exponentielle sous la forme d'un produit d'exponentielles pour chaque site :

$$\Xi = \sum_{\{p_1, p_2, \dots, p_n\}} \left( \prod_{i=1}^n \exp[-(E_i - \mu N_i)/kT] \right),$$

et on utilise la distributivité de la multiplication sur l'addition pour obtenir :

$$\Xi = \prod_{i=1}^n \left( \sum_{p_i=0}^{\infty} \exp[-(E_i - \mu N_i)/kT] \right) = \xi^n,$$

où  $N_i = p_i$  et  $E_i$  dépend de  $p_i$  :

- si  $p_i = 0$ ,  $E_i = 0$ ;
- si  $p_i = 1$ ,  $E_i = -\varepsilon_0$ ;
- si  $p_i > 1$ ,  $E_i = -(\varepsilon_0 + (p_i - 1)\varepsilon_1)$ .

On a considéré le nombre de molécules du gaz très grand pour sommer les  $p_i$  de 0 à l'infini, comme indiqué dans la question. On en déduit :

$$\xi = 1 + \exp((\varepsilon_0 + \mu)/kT) \times \frac{1}{1 - \exp((\varepsilon_1 + \mu)/kT)}.$$

Cette égalité n'est valide que si  $\exp((\varepsilon_1 + \mu)/kT) < 1$ , soit  $\mu < -\varepsilon_1$ .

12. Le nombre moyen de particules adsorbées est donné par la même formule que précédemment :

$$\bar{N} = kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = n \frac{\exp((\varepsilon_0 + \mu)/kT)}{(1 - \exp((\varepsilon_1 + \mu)/kT))(1 + \exp((\varepsilon_0 + \mu)/kT) - \exp((\varepsilon_1 + \mu)/kT))}.$$

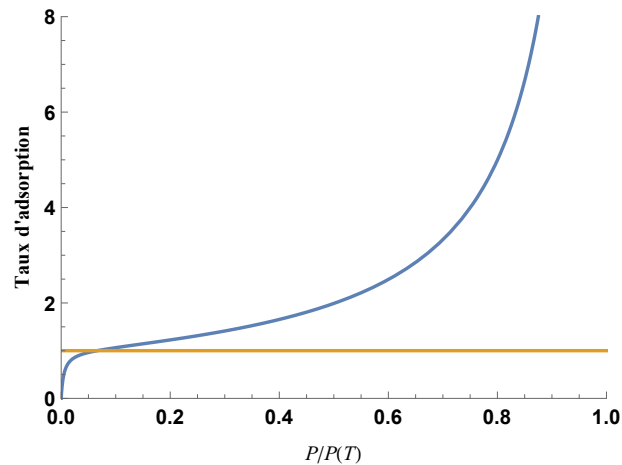
L'expression du potentiel chimique de  $\mathfrak{R}$  n'a pas changé, on obtient donc pour le taux d'occupation :

$$r = \frac{x_0}{(1 - x_1)(1 + x_0 - x_1)}.$$

13. Lorsque  $P$  croît à partir, d'une valeur faible, le facteur au dénominateur  $(1 - x_1)$  tend le premier vers 0, et  $r \rightarrow \infty$  si  $P$  croît de façon que  $x_1 \rightarrow 1$ , soit :

$$P \rightarrow P(T) = \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (kT)^{5/2} \exp(-\varepsilon_1/kT).$$

Cette divergence peut s'interpréter comme une condensation du gaz. Cette formule donne la pression de vapeur saturante en fonction de la température. La courbe  $r$  en fonction de  $P$  a l'allure ci-dessous, sa forme dépend des valeurs relatives de  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_1$  :



14. Attention aux unités ! On trouve :

- $P(100 \text{ K}) = 286 \text{ bar}$  ;
- $r(100 \text{ bar}) = 1,5$ .