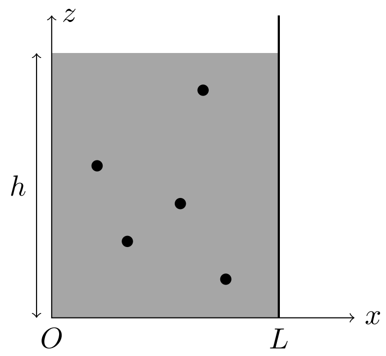
Corrigé exercice 6 : Physique statistique

Formulaire : pour $\alpha > 0$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha u^2}\,\mathrm{d}u = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \text{et} \quad \int_{0}^{+\infty} u^3\, e^{-\alpha u^2}\,\mathrm{d}u = \frac{1}{2\alpha^2}$$

6 Expérience de Jean-Perrin - Mesure de k_B et $\mathcal{N}_A$

Au début du XX^ème^ siècle, Jean Perrin a mesuré le nombre d'Avogadro en introduisant des sphérules (toutes petites sphères) de caoutchouc végétal dans une cuve remplie d'eau maintenue à une température constante T. La cuve est un parallélépipède de base carrée (longueur L selon Ox et Oy) et de hauteur h = 50 cm selon Oz. On note N le nombre total de sphérules introduites.



Données *: rayon d'une sphérule r = 0,212 μm ; masse volumique des sphérules : ρ = 1,1942 g.cm^{-3} ; masse volumique de l'eau : ρ_{eau} = 1,003 g.cm^{-3} ; T = 293 K. On prendra g = 9,81 m.s^{-2}*

1. a) *Chaque sphérule est soumise à son poids et à la poussée d'Archimède qu'elle subit de la part de l'eau. Exprimer l'énergie potentielle totale d'une sphérule $\varepsilon_p(z)$ en fonction de son altitude z au dessus du fond de la cuve.*

La poussée d'Archimède est égale à l'opposé du poids du volume de fluide déplacé :

$$\boxed{\vec{\Pi} = -\,\rho_{\text{eau}}\,\frac{4}{3}\pi r^3\,\vec{g} = \rho_{eau}\,\frac{4}{3}\pi r^3\,g\,\vec{u_z}}$$

Cette poussée d'Archimède vient s'ajouter au poids de la sphérule pour produire ce qu'on appelle le poids apparent :

$$\vec{P_a} = \underbrace{\rho\,\frac{4}{3}\pi r^3}_{\text{masse sphérule}}\,\vec{g} - \rho_{\text{eau}}\,\frac{4}{3}\pi r^3\,\vec{g} = -\,(\rho - \rho_{\text{eau}})\,\frac{4}{3}\pi r^3\,g\,\vec{u_z}$$

Ce poids apparent dérive de l'énergie potentielle :

$$\boxed{\varepsilon_p(z) = (\rho - \rho_{\text{eau}})\,\frac{4}{3}\pi r^3\,gz}$$

Il n'y a pas d'autres forces conservatives qui agissent sur la sphérule. On a donc bien ici l'énergie potentielle totale.

b) *Application numérique : calculer $\varepsilon_p(h)$, énergie potentielle au sommet de la cuve.*

On a :

$$\boxed{\varepsilon_p(h) = (\rho - \rho_{\text{eau}})\,\frac{4}{3}\pi r^3\,gh = 3{,}7.10^{-17}\ \text{J}}$$

Valeur extrêmement petite mais cela n'est pas étonnant vu le rayon d'une sphérule.

Remarque :

Il faut convertir ρ et ρ_{eau} en kg.m^{-3}

Dans la suite, afin de simplifier les expressions, on va noter :

$$\boxed{m_a = (\rho - \rho_{\text{eau}})\,\frac{4}{3}\pi r^3}$$

la masse apparente de la sphérule. On aura donc :

$$\boxed{\varepsilon_p(z) = m_a g z}$$

2. *On suppose que les sphérules obéissent à la statistique classique de Boltzmann. Calculer la constante C de normalisation. Compte-tenu de la valeur numérique obtenue à la question 1.b), simplifier l'expression de C.*

La probabilité pour que le point représentatif e de la sphérule (assimilée à un point matériel) soit dans le volume $\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}v_x\,\mathrm{d}v_y\,\mathrm{d}v_z$ de l'espace des phases est donnée par :

$$\delta\mathcal{P} = C\exp\left(-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2k_BT}\right)\exp\left(-\frac{\varepsilon_p(z)}{k_BT}\right)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}v_x\,\mathrm{d}v_y\,\mathrm{d}v_z$$

On calcule C en intégrant sur tout l'espace des phases, c'est à dire pour $(v_x, v_y, v_z) \in \mathbb{R}^3$, $0 \leqslant x \leqslant L$, $0 \leqslant y \leqslant L$ et $0 \leqslant z \leqslant h$. Les intégrales sur les vitesses se calculent à l'aide de la première formule donnée dans l'énoncé :

$$C \times \left(\frac{2\pi\,k_BT}{m}\right)^{3/2} L^2 \int_0^h \exp\left(-\frac{m_a g z}{k_BT}\right)\mathrm{d}z = 1$$

d'où :

$$C \times \left(\frac{2\pi\,k_BT}{m}\right)^{3/2} L^2\,\frac{k_BT}{m_a g}\left[1 - \exp\left(-\frac{m_a g h}{k_BT}\right)\right] = 1$$

Numériquement :

$$\boxed{\frac{m_a g h}{k_BT} = 9{,}7.10^3 \gg 1}$$

si bien que l'exponentielle est totalement négligeable devant 1 et donc :

$$\boxed{C = \left(\frac{m}{2\pi\,k_BT}\right)^{3/2}\frac{1}{L^2}\,\frac{m_a g}{k_BT}}$$

3. *Calculer la probabilité $\delta\mathcal{P}(z)$ pour qu'une sphérule soit située dans une tranche de la cuve délimitée par les altitudes z et $z + \mathrm{d}z$, quelle que soit sa vitesse. En déduire le nombre moyen $\delta N(z)$ de sphérules située entre z et $z + \mathrm{d}z$, en fonction de k_B, T, r, ρ, ρ_{eau}, g, z et $\mathrm{d}z$.*

Il faut sommer les probabilités en intégrant sur toutes les valeurs des vitesses v_x, v_y et v_z et sur toutes les valeurs de x et y. On trouve donc :

$$\delta\mathcal{P}(z) = C\left(\frac{2\pi\,k_BT}{m}\right)^{3/2} L^2\exp\left(-\frac{m_a g z}{k_BT}\right)\mathrm{d}z$$

En remplaçant C par son expression on obtient finalement :

$$\boxed{\delta\mathcal{P}(z) = \frac{m_a g}{k_BT}\exp\left(-\frac{m_a g z}{k_BT}\right)\mathrm{d}z}$$

Remarque :

On a laissé k_B et m_a dans l'expression de $\delta\mathcal{P}(z)$ pour plus de commodités. On a bien entendu :

$$\boxed{k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A}}$$

Le nombre moyen de sphérules est le produit de $\delta\mathcal{P}(z)$ par le nombre total N de sphérules :

$$\boxed{\delta\mathcal{N}(z) = N\,\frac{m_a g}{k_BT}\exp\left(-\frac{m_a g z}{k_BT}\right)\mathrm{d}z}$$

4. *J.Perrin a divisé la cuve en tranches de très petite épaisseur e, situées à différentes altitudes z_i et qu'il a observé au microscope en prenant des photos de chaque tranche. Il a pu en déduire le nombre moyen de sphérules dans chaque tranche. Ses résultats sont donnés ci-dessous :*

z_i (en μm)	5	35	65	95
N_i	100	47	23	12

Déduire de ces mesures une valeur de la constante de Boltzmann, puis du nombre d'Avogadro.

On va ici assimiler dz à l'épaisseur e de chaque tranche. Ainsi, le nombre moyen de sphérules dans une tranche à l'altitude z_i est donné par :

$$\boxed{N_i = N\,\frac{m_a g}{k_B T}\,\exp\left(-\frac{m_a g z_i}{k_B T}\right)\,e}$$

En passant au logarithme, on obtient :

$$\ln(N_i) = \ln\left(N\,\frac{m_a g e}{k_B T}\right) - \frac{m_a g}{k_B T}\,z_i$$

qui est une fonction affine de z_i de pente : $-\frac{m_a g}{k_B T}$.

Le plus précis est de faire une régression linéaire sur les couples $(z_i, \ln(N_i))$ et d'en déduire la pente.

On trouve alors un coefficient de corrélation $|r| = 0{,}99945$ (ce qui confirme que c'est une droite), avec :

$$\frac{m_a g}{k_B T} = 2{,}358.10^4$$

ce qui donne :

$$\boxed{k_B = 1{,}08.10^{-23}\ \text{J.K}^{-1} \quad \text{et} \quad \mathcal{N}_A = \frac{R}{k_B} = 7{,}67.10^{23}\ \text{mol}^{-1}}$$

soit une erreur de 27 % !