

TRAVAUX DIRIGÉS DE PHYSIQUE STATISTIQUE POUR L'AGRÉGATION

Préambule : Contrairement à la thermodynamique que vous avez tous rencontrée de manière à peu près équivalente pendant votre parcours post bac, vous avez probablement un niveau assez hétérogène en physique statistique. Il est donc primordial de nous entendre sur les attendus du concours et les prérequis à ce TD. Les attendus du concours, d'abord, sont relativement raisonnables et l'objectif affiché n'est pas de faire de vous des spécialistes du domaine mais simplement des professeurs en capacité d'enseigner les bases de la physique statistique en CPGE. C'est cette partie que vous devez maîtriser parfaitement avant le jour J. Du reste il est de bonne culture d'avoir des notions plus élargies sur des concepts clefs comme l'entropie, la notion d'ensemble statistique, la fonction de partition, les statistiques quantiques...

En huit heures (correction de leçon incluse) on ne pourra prétendre revoir tout cela à la fois c'est pourquoi nous devons nous mettre d'accord sur quelques prérequis. Dans un premier temps, **laisser les concepts de côté** et concentrer-vous sur la maîtrise du programme déjà riche de MP. Plusieurs voies d'accès vous sont offertes : pour les plus chanceux, vos propres cours de prépa feront tout à fait l'affaire ; pour les autres le Tout-en-un de MP/MP* est une excellente source pour aborder sereinement les notions en questions et les autres livres de prépa proposent probablement des cours équivalents. Pour vous aider à pratiquer et consolider les connaissances acquises (plus ou moins récemment, donc) vous trouverez directement attachés à ce document énoncés et corrigés d'une dizaine d'exercices issus de différentes références de CPGE et balayant les différents points du programme (par difficulté croissante). Mettons-nous bien d'accord sur un point important : **il n'est pas question de vous lancer pendant les vacances de Noël dans une lecture passionnée du Diu de physique statistique qui n'apportera, à celui qui n'a jamais vu la moindre ligne de phys stat, qu'incompréhension et désespoir**. C'est en revanche une excellente lecture pour qui voudra, maintenant ou plus tard, approfondir sa compréhension des concepts évoqués (mais il faut savoir faire le tri).

Sur la partie de physique statistique incluse dans le programme de MP nous reviendrons en détail (quoique rapidement) pendant la leçon *Facteur de Boltzmann* et sa correction. Ce sera l'occasion, en particulier pour ceux qui découvrent les notions, de mettre définitivement et solidement les choses au clair. La fin de la séance du 7 janvier (un peu plus de deux heures) sera consacrée à une présentation plus construite des différents concepts. A cette occasion je vous remettrai un cours condensé mettant en

avant les points majeurs avec détail des calculs importants et présentation rigoureuse des théorèmes et notions importantes.

Pendant la semaine qui suit vous aurez un TD de phy stat sur le modèle de celui de thermo à préparer de sorte que nous corrigerons le 13/01 une batterie d'exercices représentatifs du niveau attendu à l'agreg.

TD n°1 : La physique statistique en prépa...

La série d'exercices qui suit relève du programme de physique statistique de classe préparatoire; en particulier MP. Selon votre niveau de confiance vous pouvez les traiter de manière plus ou moins appliquée mais **ils ne seront pas corrigés en cours**. Les notions abordées seront discutées pendant l'exposé et la correction de la leçon *facteur de Boltzmann*. Chaque exercice a été choisi et n'est pas là tout à fait par hasard. Si les premiers sont simples et présentent des applications directes du cours, tous permettent d'aborder des phénomènes physiques importants culturellement!

Dans tout ce qui suit k_B est la constante de Boltzmann fixée à la valeur $k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ et la quantité β représente la température inverse :

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Exercice 1 : Aspect thermodynamique du paramagnétisme

On considère dans un volume V une assemblée d'un grand nombre N de dipôles magnétiques, de même norme μ en moment magnétique, sans interaction entre eux et plongés dans un champ magnétique extérieur uniforme constant $\vec{B} = B\vec{u}_z$. On suppose que les dipôles sont soit parallèles à $\vec{B}$ et de même sens (nombre moyen N_1), soit parallèles et de sens contraire (nombre moyen N_2). L'ensemble est au contact d'un thermostat qui le maintient à une température constante T .

On rappelle que l'énergie potentielle d'un dipôle magnétique $\vec{\mathcal{M}}$ dans le champ magnétique est

$$\mathcal{E}_p = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}$$

1. Déterminer N_1 et N_2 à l'équilibre thermique.
2. En déduire le vecteur moment magnétique moyen par unité de volume (ou aimantation $\vec{M}$) et interpréter les cas limites aux basses et hautes températures.
3. Obtenir la contribution C_{para} du paramagnétisme étudié dans les questions précédentes à la capacité thermique du système. Commenter son évolution avec la température.

Exercice 2 : Systèmes à deux niveaux d'énergie dégénérés

On considère un système de N particules pouvant exister dans 4 états quantiques

différents : un état dans lequel l'énergie de la particule est nulle et trois états dans lesquels l'énergie est égale à ε . Les particules, indépendantes entre elles, sont à l'équilibre avec un thermostat de température T .

1. Exprimer pour une particule donnée :
 - La probabilité qu'elle soit dans l'état quantique d'énergie nulle,
 - la probabilité qu'elle soit dans un état quantique donné d'énergie ε ,
 - la probabilité qu'elle soit au niveau d'énergie nulle,
 - la probabilité qu'elle soit au niveau d'énergie ε .
2. Quelle est la condition pour que le système contienne, en moyenne, plus de particules d'énergie ε que de particules d'énergie nulle?
3. Vers quelle limite tend l'énergie du système lorsque la température tend vers l'infini?

Exercice 3 : L'expérience de Jean Perrin

Alors que le mouvement erratique de très petites particules, plus connu sous le nom de mouvement brownien, était connu depuis 1827 après les travaux du botaniste Brown, Jean Perrin a pu en 1908 effectuer une mesure expérimentale dudit mouvement, confirmant une théorie d'Einstein et l'approche de Boltzmann du monde microscopique. L'idée était d'observer ce mouvement chaotique de grains de taille micrométrique d'une émulsion de gomme-gutte dans l'eau et en particulier comptabiliser le nombre de particules selon l'altitude z dans un récipient à l'aide d'un microscope optique.

On donne quelques caractéristiques de l'expérience : rayon des grains $r = 0.212 \mu\text{m}$, masse volumique des grains $\rho = 1.1942 \text{ g cm}^{-3}$, masse volumique de l'eau $\rho_{\text{eau}} = 1.003 \text{ g cm}^{-3}$. À l'aide d'une cuve de $100 \mu\text{m}$ de hauteur et contenant 13000 grains, Jean Perrin a effectué des mesures de concentrations $n(z)$ au niveau de quatre plans horizontaux équidistants (relativement à une concentration de référence n_0 non précisée) :

$z \text{ (}\mu\text{m)}$	5	35	65	95
$n(z)/n_0$	100	47	22,6	12

La température pourra être prise égale à 293 K (bien que la valeur ne soit pas précisée dans l'article publié par Jean Perrin)

1. Quelle est la masse apparente d'un grain de gomme-gutte en solution?
2. Exprimer la forme de la loi $n(z)$ en fonction de z , g , k_B , r , de la température T et des masses volumiques. Calculer une hauteur caractéristique et discuter du caractère judicieux du choix des grains de gomme-gutte et du dimensionnement de l'expérience.
3. Déduire des mesures de Jean Perrin la valeur de la constante de Boltzmann, puis celle du nombre d'Avogadro. Commenter.

Exercice 4 : L'expérience de Kappler

L'expérience de Kappler (1931) a permis de mesurer la constante de Boltzmann à partir des fluctuations de position d'un petit pendule de torsion placé dans une enceinte thermostatée de température T . Le pendule est constitué avec un petit miroir suspendu au bout d'un fil de quartz. Ce miroir peut tourner autour de l'axe du fil et sa position est repérée par l'angle de torsion θ du fil (angle entre la normale $\vec{n}$ au miroir et la direction $\vec{n}_0$ de celle-ci lorsque le fil n'est pas déformé). L'énergie potentielle associée à la torsion du fil est $\frac{1}{2}C\theta^2$ où C est une constante caractérisant le fil.

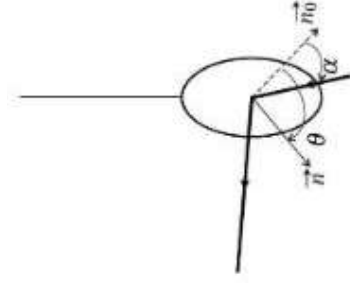


FIGURE 1 – Situation géométrique de l'expérience de Kappler

1. Un rayon lumineux arrivant sur le miroir fait un angle α avec $\vec{n}_0$. Quel est l'angle α' entre le rayon réfléchi et $\vec{n}_0$? Le rayon réfléchi arrive sur un film photographique situé à grande distance L du miroir. Exprimer le déplacement d du point d'impact lorsque θ varie d'un angle très faible $\Delta\theta$.
2. Du fait des chocs des molécules du gaz contenu dans l'enceinte avec le miroir, l'angle θ fluctue autour de 0.
 - a. En utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie, exprimer $\langle \theta^2 \rangle$
 - b. Avec les données $T = 287.1 \text{ K}$; $C = 9.428 \times 10^{-16} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-2}$ et $L = 0.865 \text{ m}$, Kappler a mesuré $\langle d^2 \rangle = 1.250 \times 10^{-5} \text{ m}^2$. Quelle valeur de la constante de Boltzmann a-t-il trouvée?
3. Le fil était en quartz, de longueur l et de diamètre δ , et sa constante de raideur

vérifie la relation obtenue par la mécanique des milieux continus $C = G \frac{\pi \delta^4}{32l}$ où $G = 31,14 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ est le module de rigidité du quartz. En supposant que l était de l'ordre de 1 m, déterminer l'ordre de grandeur de δ .

Exercice 5 : Aperçu de l'effet thermoélectrique

On communique aux électrons d'une plaque métallique en tungstène de l'énergie par chauffage. On admet que les électrons se comportent comme les molécules d'un gaz parfait et suivent la statistique de Maxwell-Boltzmann. Le nombre dn_ν d'électrons de conduction par unité de volume, ayant une composante de leur vitesse suivant un axe (O_x) égale à v_x à dv_x près, est donné par l'expression

$$dn_\nu = n_\nu \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right) dv_x$$

n_ν est le nombre total d'électrons de conduction par unité de volume.

1. L'énergie d'extraction W_s est l'énergie nécessaire pour qu'un électron soit extrait du métal. Quelle vitesse minimale v_0 doit avoir un électron pour sortir du métal? Effectuer l'application numérique pour $W_s = 4,5 \text{ eV}$.
2. En se limitant à la direction (O_x), perpendiculaire à la plaque, quel domaine de vitesse correspond aux électrons sortants? En déduire le nombre total d'électrons émis par unité de temps et de surface, ainsi que le vecteur courant électrique volumique maximal $\vec{j}_e$.
3. Le tungstène a des masses molaire et volumique $M = 184 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\rho = 19,3 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. En outre, sa conduction électrique est assurée par un électron par atome. Calculer n_ν puis le vecteur courant électrique volumique à 2000 K .

Exercice 6 : Capacité thermique du dihydrogène gazeux

On s'intéresse à la capacité thermique du dihydrogène lorsqu'il est gazeux.

1. L'écart entre deux niveaux d'énergie de translation d'une molécule H_2 est de l'ordre de grandeur de $\Delta_{\text{trans}} = \frac{h^2}{m^* \mathcal{L}^2}$ où $m^* = 3.345 \times 10^{-27} \text{ kg}$ est la masse de la molécule et $\mathcal{L}$ la taille du récipient dans lequel le gaz est contenu. Calculer $\Theta_{\text{trans}} = \Delta_{\text{trans}}/k_B$ pour une valeur réaliste de $\mathcal{L}$ et conclure quant à l'utilisation du théorème d'équipartition de l'énergie pour les degrés de liberté de translation.
2. La distance entre les deux noyaux d'hydrogène dans la molécule H_2 est supposée ici constante, égale à $a = 74.14 \text{ pm}$.

- Vérifier que le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe des noyaux est $I \sim m \times a^2/4$. Calculer numériquement I .
- Rappeler les expressions du moment cinétique L et de l'énergie cinétique E_c d'un solide en rotation autour d'un axe fixe en fonction de son moment d'inertie I et de sa vitesse angulaire de rotation ω . En déduire une expression de E_c en fonction de L et I uniquement.
- En physique quantique, l'expression de l'énergie de rotation en fonction du moment cinétique reste la même qu'en mécanique classique et le moment cinétique est quantifié : les valeurs possibles de L^2 sont $l(l+1)\hbar^2$ où l est un entier positif ou nul. Exprimer le plus petit écart énergétique Δ_{rot} entre deux niveaux d'énergie de rotation de la molécule de dihydrogène en fonction de $\hbar$ et I .
- Calculer numériquement $\Theta_{\text{rot}} = \Delta_{\text{rot}}/k_B$.

- On s'intéresse aux mouvements de vibration de la molécule. On note r la distance entre les deux noyaux d'hydrogène qui n'est plus nécessairement égale à a . L'énergie potentielle de déformation de la molécule est modélisée par

$$E_p = E_0 \left(e^{-2\alpha(r-a)} - 2e^{-\alpha(r-a)} + 1 \right)$$

avec $E_0 = 7.716 \times 10^{-19} \text{ J}$ et $\alpha = 2.002 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$. L'énergie cinétique de vibration est donnée par $E_c = m^* \dot{r}^2/8$.

- Tracer la courbe donnant E_p/E_0 en fonction de r .
- On s'intéresse à des petites vibrations pour lesquelles $\alpha(r-a) \ll 1$. Trouver l'expression de la constante k telle que $E_p \sim k(r-a)^2/2$. Calculer numériquement k .
- Exprimer l'énergie mécanique de vibration en fonction de $u = r - a$ et $\dot{u}$. En déduire l'expression de la fréquence ν de vibration. Calculer numériquement ν .
- En physique quantique, les niveaux d'énergie de vibration sont $(n+1/2)\hbar\nu$ où n est un entier positif ou nul. Exprimer le plus petit écart énergétique Δ_{vib} entre deux niveaux d'énergie de vibration. Calculer numériquement $\Theta_{\text{vib}} = \Delta_{\text{vib}}/k_B$.
- Estimer la capacité thermique molaire à volume constant du dihydrogène aux températures suivantes : 50 K ; 500 K et 10 000 K.

Exercice 7 : Modèle de fil élastique

On modélise un fil élastique par un ensemble de N maillons $O_n O_{n+1}$ de même longueur a avec $N \gg 1$. Ces maillons sont tels que

$$\overrightarrow{O_n O_{n+1}} = \varepsilon_n a \vec{u}_x$$

avec $\varepsilon_n = \pm 1$. On pose $N_+ = \frac{1+x}{2}N$ le nombre de maillons tels que $\varepsilon_n = +1$. De plus, on précise que l'entropie du système vérifie la formule de Boltzmann $S = k_B \ln(\Omega)$ où k_B est la constante de Boltzmann et Ω est le nombre de micro-états (pour un macro-état donné).

- Exprimer $L = O_0 O_n$ en fonction de N , a et x .
- On suppose que $L \ll Na$ et on rappelle la formule de Stirling $\ln(!q) \sim q \ln(q) - q$ pour $q \gg 1$. Montrer que l'entropie vaut :

$$S = Nk_B \left[\ln(2) - \frac{1}{2}(1+x)\ln(1+x) - \frac{1}{2}(1-x)\ln(1-x) \right]$$

- On donne le développement limité suivant, pour $x \ll 1$:

$$(1+x)\ln(1+x) + (1-x)\ln(1-x) \sim x^2$$

En déduire l'expression de S en fonction de k_B , L , N et a .

- On néglige toute interaction entre les maillons et on admet que l'énergie cinétique microscopique de chaque maillon est de la forme $\alpha k_B T$ où α est une constante. Exprimer l'énergie interne U du fil en fonction de α , N , k_B et T .

- Pour un fil élastique fixé à une extrémité et tendu à l'autre extrémité par une force F , on peut négliger le travail des forces de pression et le travail au cours d'une évolution élémentaire réversible où le fil s'allonge de dL vaut $\delta W_{\text{rev}} = F dL$. Établir l'expression de F en fonction de T , k_B , N , a et L (on supposera T fixée). Commenter.

Exercice 8 : Contribution électronique à la capacité thermique d'un gaz

La capacité thermique d'un gaz est la somme de contributions provenant des énergies de translation, de rotation et de vibration, mais aussi de l'énergie des électrons

- Les niveaux d'énergie électroniques de l'atome d'hydrogène sont bien connus et égaux à $E_n = -13,6/n^2$ en électron-volt, avec $n \in \mathbb{N}^*$.

a. Quelle est la différence d'énergie Δ entre l'état fondamental et le premier niveau excité?

b. Le niveau d'énergie E_n est dégénéré $2n^2$ fois. Sachant que chaque état quantique est peuplé par l'agitation thermique selon la loi de Boltzmann, calculer le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène dans le premier niveau excité sur le nombre d'atomes au niveau fondamental, à l'équilibre thermique à la température $T = 298 \text{ K}$.

c. Quelle est l'influence des niveaux d'énergie électroniques sur la capacité thermique de l'hydrogène atomique H à température ordinaire? Le même comportement est observé pour la plupart des atomes, mais pas pour ceux d'halogènes, comme le chlore abordé ensuite.

2. L'atome de chlore possède un niveau électronique fondamental dégénéré quatre fois, et un premier niveau excité dégénéré deux fois, dont la différence d'énergie est de $\Delta = 109 \text{ meV}$ seulement. On ne tient compte dans la suite que de ces deux niveaux d'énergie dégénérés

a. Calculer le rapport du nombre d'atomes de chlore dans le premier niveau excité sur le nombre d'atomes dans l'état fondamental, à l'équilibre à la température $T = 298 \text{ K}$. On prendra l'énergie du niveau fondamental nulle

b. Exprimer, en fonction de Δ et $k_B T$, l'énergie électronique moyenne $\langle E_{\text{el}} \rangle$ d'un atome de chlore en équilibre avec un thermostat à la température T .

c. En déduire la contribution $C_{\text{m,el}}$ à la capacité thermique molaire du gaz Cl de l'énergie d'excitation électronique en fonction de R , T et $\Theta_{\text{el}} = \Delta/k_B$. Tracer, à l'aide d'une calculatrice ou d'un ordinateur, la courbe donnant $C_{\text{m,el}}/R$ en fonction de T/Θ_{el} . Vérifier que $C_{\text{m,el}}$ passe par un maximum pour la température $T_m \sim 0,45\Theta_{\text{el}}$. Calculer numériquement Θ_{el} , T_m et $C_{\text{m,el}}(T_m)$.

d. On trouve sur le site du NIST des formules donnant les capacités thermiques à pression constante de différents gaz dans différents domaines de température. Il propose notamment pour le gaz monoatomique Cl dans le domaine $[298 \text{ K}, 600 \text{ K}]$ la formule

$$(C_{p,m})_{\text{tab}} = 13,38 + 42,34t - 64,75t^2 + 33,00t^3 + \frac{63,32 \cdot 10^{-3}}{t^2}$$

en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ avec t en mK. Comparer cette formule avec le résultat de la question précédente.

Exercice 9 : Polarisation d'un milieu diélectrique

La répartition des charges dans certaines molécules dissymétriques, soumises à un champ électrique, les rend équivalentes à des dipôles électriques permanents. On suppose que, dans le milieu diélectrique étudié, tous les dipôles ont un moment dipolaire $\vec{p}$, de même norme p mais d'orientation différente d'une molécule à l'autre. La direction du moment dipolaire est repérée par les angles θ et φ des coordonnées sphériques. On suppose qu'en tout point du diélectrique existe un champ électrique uniforme constant $\vec{E}$ parallèle à l'axe (O_z) de ce système de coordonnées. On rappelle que l'énergie potentielle $\mathcal{E}_p$ d'un dipôle rigide dans le champ électrique $\vec{E}$ a pour ex-

pression $\mathcal{E}_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}$. De plus, on précise que, pour $x \ll 1$, on dispose de la relation approchée $\coth(x) \sim 1/x + x/3$.

1. *Question préliminaire* : un belge lance des frites depuis un point O dans toutes les directions de l'espace (isotropie). Quelle est la probabilité $d^2\mathcal{P}_{\text{frite}}$ pour une frite d'être lancée dans une direction indiquée par le repérage (θ, φ) des coordonnées sphériques à $(d\theta; d\varphi)$ près?

2. Dans le milieu diélectrique en équilibre avec un thermostat à la température T , le nombre de dipôles orientés selon la direction (θ, φ) à $(d\theta; d\varphi)$ près s'écrit

$$d^2 N_{\theta, \varphi} = A \exp(-\beta E_p) \sin(\theta) d\theta d\varphi$$

où A est une constante et $\beta = 1/k_B T$ est la température inverse. Commenter cette loi.

3. *Question qualitative* : en l'absence d'agitation thermique, comment s'orientent les N dipôles du milieu? Quel est l'effet de l'agitation thermique sur le moment dipolaire total?

4. Montrer que le moment dipolaire total est parallèle à (O_z) et calculer la valeur moyenne $\langle p_z \rangle$ de la projection de $\vec{p}$ sur (O_z). La représenter en fonction de $\beta p E$.

5. Pour des champs $\vec{E}$ pas trop intenses ou des températures assez élevées, $\beta p E \ll 1$. Montrer que les molécules du milieu diélectrique ont alors un moment dipolaire moyen proportionnel au champ électrique et calculer la polarisabilité α telle que $\langle p_z \rangle = \alpha \epsilon_0 E$.

6. À $T = 300 \text{ K}$ et pour un moment dipolaire moyen de 1 D , l'approximation $\beta p E \ll 1$ est-elle justifiée? Pour rappel, le debye vaut environ $3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

Correction des exercices

Correction de l'exercice 1 : Aspect thermodynamique du paramagnétisme

1. En utilisant le facteur de Boltzmann pour les énergies $\pm\mu B$, l'équilibre thermique étant assuré par le thermostat et le problème pouvant être traité de manière classique, il vient

$$N_1 = Ae^{\beta\mu B} \quad \text{et} \quad N_2 = Ae^{-\beta\mu B}$$
$$N_1 = N \frac{e^{\beta\mu B}}{2 \cosh(\beta\mu B)} \quad \text{et} \quad N_2 = N \frac{e^{-\beta\mu B}}{2 \cosh(\beta\mu B)}$$

A est une constante de normalisation obtenue via $N = N_1 + N_2$, d'où

2. L'aimantation est alors (en projection sur $\vec{u}_z$) :

$$M = \frac{1}{V} [N_1\mu + N_2(-\mu)] \quad \text{d'où} \quad \vec{M} = \frac{N\mu}{V} \tanh(\beta\mu B) \vec{u}_z$$

L'allure de l'aimantation en fonction de $\beta\mu B$ est donnée sur la figure 2.

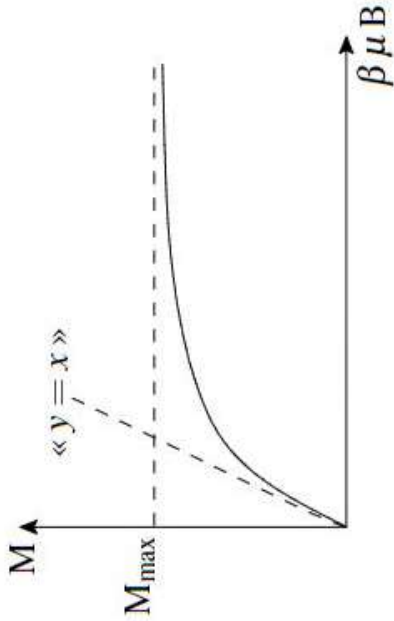


FIGURE 2 – Comportement de l'aimantation en fonction de la variable $\mu B/k_B T$.

Aux hautes températures, c'est-à-dire pour $\beta\mu B \ll 1$,

$$M \approx \frac{N\mu^2 B}{V k_B T}$$

On note qu'en posant $\chi_m = \mu_0 M/B$ (susceptibilité magnétique), on obtient $\chi_m = C/T$ où C est une constante indépendante de la température. Il s'agit de la loi de Curie du paramagnétisme (évolution en l'inverse de la température). Plus la température est élevée, plus le désordre est important, ce qui explique la diminution de l'aimantation. Aux basses températures, au contraire, l'agitation thermique devient très faible et l'effet magnétique l'emporte : les moments magnétiques s'alignent dans la direction du champ et l'aimantation tend vers

$$M_{max} = \frac{N}{V} \mu$$

3. On peut définir la contribution C_{para} à la capacité thermique totale du système par la relation

$$C_{para} = \frac{\partial \langle \mathcal{E}_p \rangle}{\partial T}$$

En l'occurrence, il vient

$$C_{para} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(N \langle \vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B} \rangle \right) = -\frac{\partial}{\partial T} \left(N \langle \vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B} \rangle \right) \cdot \vec{B} = -V \frac{\partial \vec{M}}{\partial T} \cdot \vec{B}$$

Avec les orientations précédentes des vecteurs, on déduit

$$C_{para} = -VB \frac{\partial M}{\partial T} = -VB \frac{\partial M}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

Le calcul élémentaire fournit

$$C_{para} = Nk_B \frac{\beta^2 \mu^2 B^2}{\cosh^2(\beta\mu B)}$$

C'est un système à deux niveaux donc ces phénomènes sont très classiques ! À basse température, cette capacité thermique est faible car l'agitation thermique est insuffisante pour permettre l'excitation des dipôles au niveau fondamental. Ensuite, à haute température, la capacité thermique est aussi faible car les populations des niveaux d'énergie ne peuvent quasiment plus varier. Ce n'est que pour une température « intermédiaire » ($T \approx \mu B/k_B$ grosso modo) que la capacité thermique est la plus grande et que l'agitation thermique permet de façon la plus importante de modifier les populations des niveaux.

Correction de l'exercice 2 : Systèmes à deux niveaux d'énergie dégénérés

1. En notant etat_0 l'état d'énergie nulle et etat_1 , etat_2 , etat_3 les **trois états distincts** d'énergie ε on a $\mathcal{P}(\text{etat}_0) = 1/Z$ et $\mathcal{P}(\text{etat}_i) = \mathcal{P}(\text{etat}_2) = \mathcal{P}(\text{etat}_3) = e^{-\beta\varepsilon}/Z$ et par normalisation, $Z = 1 + 3e^{-\beta\varepsilon}$. Ainsi,

- $\mathcal{P}(\text{etat}_0) = \frac{1}{1+3e^{-\beta\varepsilon}}$
- $\mathcal{P}(\text{etat}_1) = \mathcal{P}(\text{etat}_2) = \mathcal{P}(\text{etat}_3) = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1+3e^{-\beta\varepsilon}}$
- $\mathcal{P}(E=0) = \mathcal{P}(\text{etat}_0) = \frac{1}{1+3e^{-\beta\varepsilon}}$ puisque l'état 0 est le seul état d'énergie nulle.
- $\mathcal{P}(E=\varepsilon) = \mathcal{P}(\text{etat}_1) + \mathcal{P}(\text{etat}_2) + \mathcal{P}(\text{etat}_3) = \frac{3e^{-\beta\varepsilon}}{1+3e^{-\beta\varepsilon}}$. On établit ici une règle plus générale : $\mathcal{P}(E=\varepsilon) = g_\varepsilon \times \mathcal{P}(\text{etat}_\varepsilon)$ où g_ε est la dégénérescence de l'état d'énergie ε i.e. le nombre d'états accessibles ayant cette énergie.

2. C'est le cas si $\mathcal{P}(\varepsilon) > \mathcal{P}(0)$ i.e. $3e^{-\beta\varepsilon} > 1$ i.e. $T > \frac{\varepsilon}{k_B \ln(3)}$

3. Lorsque la température tend vers l'infini, les quatre états deviennent équiprobables et l'énergie du système tend vers

$$N \left(\frac{1}{4} \times 0 + \frac{1}{4} \times \varepsilon + \frac{1}{4} \times \varepsilon + \frac{1}{4} \times \varepsilon \right) = \frac{3}{4} N \varepsilon$$

ATTENTION! Il est tentant et commode de croire que lorsque la température augmente les particules migrent vers les états de plus haute énergie. C'est évidemment faux : la population d'un état donné d'énergie supérieure ne peut être plus importante que celle du fondamental. Ici, la population du niveau d'énergie devient plus importante que celle du fondamental du fait de la dégénérescence! Lorsqu'un système présente $N_2 > N_1$ on parle d'inversion de population mais il s'agit alors d'un système comme le LASER faisant intervenir des phénomènes quantiques et maintenu HORS-ÉQUILIBRE!.

Correction de l'exercice 3 : L'expérience de Jean Perrin

1. Un grain est principalement soumis à son poids et à la poussée d'Archimède (non négligeable vu les valeurs voisines des masses volumiques de l'eau et des grains). La somme de ces deux forces se réduit à un poids apparent $-m^* g \vec{e}_z$ (avec (Oz) ascendant) faisant intervenir la masse apparente

$$m^* = (\rho - \rho_{eau})V = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_{eau})$$

2. On peut décrire la répartition des grains dans le fluide en condition hydrostatique et isotherme suivant une loi de Boltzmann où c'est l'énergie potentielle de pesanteur apparente qui intervient. Du coup,

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{m^* g z}{k_B T}\right)$$

soit $n(z) = n_0 e^{-z/H}$ avec

$$H = \frac{3k_B T}{4\pi r^3(\rho - \rho_{eau})g}$$

L'application numérique de la hauteur caractéristique H fournit $H = 54 \mu\text{m}$. Le choix des grains de gomme-gutte est particulièrement judicieux puisque l'échelle caractéristique d'évolution de $n(z)$ est macroscopique. De plus, la dimension proposée pour la cuve est tout à fait satisfaisante puisque de l'ordre de deux fois cette hauteur caractéristique de sorte qu'une variation notable de la quantité $n(z)$ sera observable.

3. Il faut procéder par régression linéaire sur la loi $\ln(n(z)/n_0) = f(z)$ que la théorie précédente prévoit affine et de pente $-1/H$. On peut aussi effectuer le tracé des points dans le plan $(z, \ln(n(z)/n_0))$ et vérifier que l'on a bien une droite. C'est bien le cas et on tire la pente $-1/H = -2.4 \text{ m}^{-1}$ donc

$$k_B = \frac{4\pi r^3(\rho - \rho_{eau})gH}{3T} \approx 1 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1},$$

puis

$$\mathcal{N}_A = \frac{R}{k_B} \approx 8 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Les résultats sont du bon ordre de grandeur et ont valu le prix Nobel de physique 1926 à Jean Perrin. On peut noter au passage qu'il aurait été bien de disposer de plus de points relevés (pour la régression) et des incertitudes expérimentales pour mieux maîtriser le crédit à accorder à ces valeurs, mais Jean Perrin a fait ce qu'il a pu pour l'époque (il a quand même aussi procédé à d'autres évaluations par d'autres protocoles : tout concordait!).

Correction de l'exercice 4 : L'expérience de Kappler

1. L'angle d'incidence du rayon sur le miroir est $i = \theta - \alpha$ donc, par loi de Descartes de la réflexion, l'angle de réflexion (par rapport à $\vec{n}$) est $i' = -i$, d'où $\alpha' = i' + \theta$ (avec $\vec{n}_0$) fournit

$$\alpha' = 2\theta - i$$

Si l'angle θ varie de $\Delta\theta$, le rayon réfléchi tourne de l'angle double $\Delta\alpha' = 2\Delta\theta$ et se déplace sur la pellicule (assez loin, c'est-à-dire avec $L \gg d$) de

$$d \approx L\Delta\alpha' = 2L\Delta\theta$$

2.

a. Par application directe du théorème d'équipartition de l'énergie (comme cité par l'énoncé), il vient

$$\left\langle \frac{1}{2} C \theta^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

donc

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{k_B T}{C}$$

b. Les fluctuations de l'angle θ autour de la valeur 0 sont associées à des fluctuations de $d = 2L\theta$ autour de 0 aussi (en raisonnant avec d algébrique). Du coup,

$$\langle d^2 \rangle = 4L^2 \langle \theta^2 \rangle$$

donc

$$k_B = \frac{C \langle d^2 \rangle}{4L^2 T} = 1.37 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Le résultat est remarquablement proche de la valeur tabulée à **rigoureusement** $1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, mais l'énoncé ne fournit pas les incertitudes de mesure pour affiner davantage la critique du résultat en l'assortissant de son incertitude.

3. On obtient un diamètre de fil

$$\delta = \left(\frac{32Cl}{\pi G} \right)^{1/4} \approx 4 \mu\text{m}$$

ce qui est extrêmement faible ! L'expérience a dû être délicate à mettre en place...

Correction de l'exercice 5 : Aperçu de l'effet thermoélectrique

1. L'énergie cinétique d'un électron, obtenu par chauffage du filament, et permettant l'extraction du métal est telle que $\frac{1}{2} m v^2 > W_s$ d'où

$$v_0 = \sqrt{\frac{2W_s}{m}} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$$

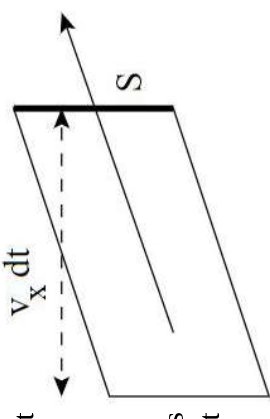
On vérifie que l'électron est non relativiste ($v_0 \ll c$). On peut bien raisonner avec la mécanique classique.

2. Le domaine des vitesses des électrons sortants est $v_x \in [v_0; c]$. Cependant, en mécanique classique pour laquelle on peut utiliser la statistique de Maxwell-Boltzmann, on peut étendre ce domaine en première approximation à $v_x \in [v_0; \infty[$.

Le nombre d'électrons émis par unité de temps est $\frac{dN}{dt}$ avec

$$dN = \int_{\text{sortants}} dV' dn_v$$

dV' représente le volume occupé par les électrons qui vont sortir à travers une section S pendant dt et vaut $dV' = v_x dt S$ (voir figure). Alors,



$$dN = S dt n_v \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_{v_0}^{\infty} v_x \exp \left(-\frac{m v_x^2}{2 k_B T} \right) dv_x$$

On intègre et comme $W_s = \frac{1}{2} m v_0^2$, on tire le nombre d'électrons émis par unité de temps et de surface :

$$\frac{dN}{S dt} = n_v \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp \left(-\frac{W_s}{k_B T} \right)$$

On en déduit le vecteur densité de courant électrique :

$$\vec{J}_e = \frac{dN}{S dt} (-e) \vec{e}_x = -n_v e \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp \left(-\frac{W_s}{k_B T} \right) \vec{e}_x$$

3. Puisque $n_v = \frac{\rho}{M/\mathcal{N}_A}$, on déduit

$$n_v = 6,3 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

et, à 2000 K (en notant que $k_B T = 0,17 \text{ eV}$),

$$|\vec{J}_e| = 3,3 \text{ kA.m}^{-2}$$

Correction de l'exercice 6 : Capacité thermique du dihydrogène gazeux

1. Tant que l'on prend une taille $\mathcal{L}$ macroscopique, on trouve une température Θ_{trans} ridiculement faible. Par exemple, pour une longueur $\mathcal{L} = 0.1 \text{ cm}$, $\Theta_{\text{trans}} = 1 \times 10^{15} \text{ K}$. Cela veut dire que l'agitation thermique permet l'excitation d'un large continuum énergétique sur les trois degrés de liberté en translation du centre d'inertie G de la molécule : ceux-ci ne sont pas « gelés » et on doit les prendre en compte dans l'application du théorème d'équipartition de l'énergie (contribution $\frac{3k_B T}{2}$ à l'énergie moyenne par molécule, donc $\frac{3R}{2}$ à la capacité thermique molaire totale à volume constant). On peut dire que Θ_{trans} représente la température caractéristique de dégel des degrés de liberté en translation (largement dépassée en général, d'autant plus que le dihydrogène n'est gazeux qu'au-dessus de 20 K aux pressions usuelles!).

2.

a. On modélise la molécule par une haltère symétrique dont chaque « poids » est quasi-ponctuel, de masse $m^*/2$ et à une distance $a/2$ du centre d'inertie G . Or, le moment d'inertie d'un point matériel de masse m à une distance d de l'axe de référence est md^2 donc, par extensivité,

$$I \approx \frac{m^* a^2}{2} + \frac{m^* a^2}{2}$$

soit en effet

$$I \approx \frac{m^* a^2}{4} = 4,597 \cdot 10^{-48} \text{ kg.m}^2$$

b. On rappelle que, pour un solide en rotation autour d'un axe fixe, $L = I\omega$ et $\mathcal{E}_c = \frac{1}{2} I\omega^2$. L'élimination de ω entre ces deux relations fournit

$$\mathcal{E}_c = \frac{L^2}{2I}$$

c. L'énergie cinétique de rotation, tenant compte de la quantification avec le nombre quantique l , est (à l'aide de la question précédente)

$$\mathcal{E}_{c,l} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

On a là les niveaux d'énergie de rotation dont le plus petit écart est réalisé entre les nombres $l = 0$ et $l = 1$, soit

$$\Delta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{I2}$$

d. On déduit la température caractéristique de dégel des degrés de liberté en rotation

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{Ik_B} = 175 \text{ K}$$

Cette température est plus « accessible » que la précédente relative à la translation : à la température ambiante, les deux degrés de liberté en rotation de la molécule de dihydrogène sont à prendre en compte dans l'application du théorème d'équipartition de l'énergie et donnent une contribution $k_B T$ à l'énergie moyenne par molécule, donc R à la capacité thermique molaire totale à volume constant.

3.

a. Le tracé attendu, en prenant garde aux unités (!), est le suivant :

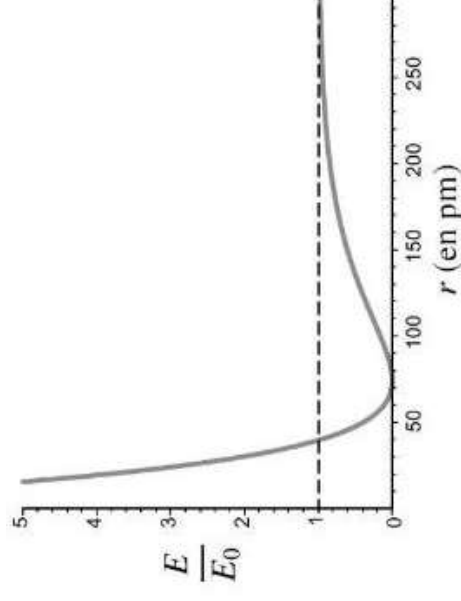


FIGURE 3 – Énergie potentielle de vibration de la molécule en fonction de la distance entre les deux atomes

Le minimum d'énergie potentielle de déformation de la molécule est atteint pour $r = a$ (ce qui est cohérent avec le choix déjà effectué de a dans les questions précédentes).

b. L'énergie potentielle de déformation

$$\mathcal{E}_p = E_0(e^{-2\alpha(r-a)} - 2e^{-\alpha(r-a)} + 1)$$

est développable à l'ordre 2 en $\alpha(r-a) \ll 1$, d'où (sachant que $e^x \approx 1+x+x^2/2$)

$$\mathcal{E}_p \approx \frac{1}{2} k(r-a)^2 \quad \text{avec} \quad k = 2\alpha^2 E_0 = 618,5 \text{ N.m}^{-1}$$

c. L'énergie mécanique de vibration (sous-entendu sans les effets de translation) est

$$\mathcal{E}_{m,vib} = \mathcal{E}_{c,vib} + \mathcal{E}_{p,vib}$$

L'énergie cinétique de vibration est fournie par l'énoncé (en tenant compte sans le dire d'un changement de référentiel pour faire abstraction des translation et rotation de la molécule). Par conséquent,

$$\mathcal{E}_{m,vib} = \frac{1}{8} m^* \dot{u}^2 + \frac{1}{2} k u^2$$

Cette expression se met sous la forme canonique de l'énergie d'un oscillateur harmonique unidimensionnel classique

$$\mathcal{E}_{m,OH} = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k x^2$$

dont on sait que la fréquence propre des oscillations est

$$\nu_{OH} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Par identification, il vient

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{4k}{m^*}} = 1,369.10^{14} \text{ Hz}$$

Il s'agit d'une fréquence dans le domaine de l'infrarouge proche.

d. Le plus petit écart énergétique entre deux niveaux d'énerg; ie de vibration consécutifs est $\Delta_{vib} = h\nu$ Par conséquent, la température caractéristique de dégel des degrés de liberté en vibration est

$$\Theta_{vib} = \frac{\Delta_{vib}}{k_B} = 6,57.10^3 \text{ K}$$

Cette température n'est pas fréquente d'accès et ce n'est que suffisamment au-delà que les deux degrés de liberté en vibration (cinétique et potentiel) de la molécule de

dihydrogène sont à prendre en compte dans l'application du théorème d'équipartition de l'énergie et donnent une contribution $k_B T$ à l'énergie moyenne par molécule, donc R à la capacité thermique molaire totale à volume constant.

4. Il suffit d'exploiter les conclusions des questions précédentes concernant chaque type de degré de liberté de la molécule dont le dégel est effectif lorsque T dépasse la température caractéristique Θ associée :

- À 50 K, seuls les trois degrés de liberté quadratiques en position du centre d'inertie de chaque molécule joue, donc $C_{v,m}(50 \text{ K}) = \frac{3}{2} R$.
- À 500 K, on ajoute en plus les deux degrés de liberté quadratiques en rotation (dégelés) donc $C_{v,m}(500 \text{ K}) = \frac{5}{2} R$.
- À 10000 K, on ajoute en plus les deux degrés de liberté quadratiques en vibration (dégelés) donc $C_{v,m}(10000 \text{ K}) = \frac{7}{2} R$.

Noter que le dégel des degrés de liberté ne se fait pas brutalement mais progressivement avec la température (dans une zone de température relativement étendue en amont de la température caractéristique associée Θ).

Correction de l'exercice 7 : Modèle de fil élastique

1. Puisqu'il y a N^+ maillons dans un sens, N^- maillons dans l'autre, et que $N^+ + N^- = N$, on tire

$$L = O_0 O_N = N^+ a + N^- (-a) = (2N^+ + N^-) a$$

soit

$$L = N a x$$

On remarque que $x = L N a$ représente le taux d'allongement du fil.

2. On utilise la (fameuse) formule de Boltzmann (fameux)

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

où Ω représente le nombre de micro-états qui correspondent à un même macro-état du fil (c'est-à-dire une longueur L donnée). Or, le macro-état correspond à N^+ fixé et le nombre de façons d'avoir N^+ maillons dans un sens parmi N maillons est la combinatoire $\binom{N}{N^+} = \frac{N!}{N^+! N^-!}$. Ainsi,

$$S = k_B \ln(N!) - k_B \ln(N^+!) - k_B \ln(N^-!)$$

d'où

$$S \approx k_B [N \ln(N) - N^+ \ln(N^+) - N^- \ln(N^-)]$$

en utilisant la formule de Stirling pour $N \gg 1$, $N^+ \gg 1$ et $N^- \gg 1$. Ensuite, après calculs élémentaires, on obtient

$$S = Nk_B \left[\ln(2) - \frac{1}{2}(1+x) \ln(1+x) - \frac{1}{2}(1-x) \ln(1-x) \right]$$

3. Puisque $L \ll Na$, $x \ll 1$ et on développe S , soit

$$S \approx Nk_B \left[\ln(2) - \frac{x^2}{2} \right]$$

Par conséquent,

$$S = Nk_B \left[\ln(2) - \frac{L^2}{2N^2 a^2} \right]$$

On remarque que si l'on étire le fil (augmentation de L), son entropie diminue ! Au vu du modèle microscopique, cette évolution est normale puisque, ce faisant, on ordonne les mailles (on en met de plus en plus dans un même sens). Ce résultat est général aux fils en caoutchouc organisés ainsi en « mailles » (polymères). Dans le cas d'un fil en métal, son étirement donne au contraire une augmentation de l'entropie. En effet, un métal est cristallin au niveau microscopique et on désordonne par élongation son réseau.

4. Par définition, $U = \mathcal{E}_{p,int} + \mathcal{E}_{c,micro}$. Le terme d'énergie potentielle d'interaction est nul. Par extensivité, on tire d'après l'énoncé $U = N\alpha k_B T$

5. Les deux principes pour une évolution réversible donnent

$$dU = \delta Q_{rev} + FdL$$

et

$$dS = \delta S_e = \delta Q_{rev} T$$

Par conséquent, il vient l'identité thermodynamique du fil

$$dU = TdS + FdL$$

On raisonne comme demandé à T fixée. La question précédente donne donc $dU = 0$. En utilisant l'expression antérieure de S (différenciée), l'identité thermodynamique du fil donne

$$0 = -\frac{Nk_B T L}{N^2 a^2} dL + FdL$$

Finalement,

$$F = \frac{k_B T}{Na^2} L$$

On reconnaît une loi de Hooke (cf. ressorts) : la force est proportionnelle à l'allongement du fil. Ici, la longueur au repos du fil est négligée. En effet, elle correspond à la situation d'entropie maximale à l'équilibre, soit une longueur $L_0 = a \ll L$...

Correction de l'exercice 8 : Contribution électronique à la capacité thermique d'un gaz

1.

a. L'application numérique de l'écart énergétique entre les niveaux $n = 1$ et $n = 2$ est $\Delta = E_2 - E_1 = 10,2 \text{ eV}$.

b. Le nombre (moyen) d'atomes sur le niveau fondamental est, par loi de Boltzmann et en tenant compte du facteur 2 de dégénérescence, $N_1 = 2e^{-\beta E_1} / Z$. De même, pour le premier niveau excité de facteur 8 de dégénérescence, le nombre (moyen) d'atomes est $N_2 = 8e^{-\beta E_2} / Z$. Le terme Z est la fonction de partition utile à la normalisation et inutile à expliciter ici puisque seul le rapport des nombres précédents nous intéresse :

$$\frac{N_2}{N_1} = 4 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) = 2 \cdot 10^{-172}$$

Force est de constater que le premier niveau électronique n'est quasiment pas peuplé !

c. Les niveaux d'énergie électroniques excités sont beaucoup trop élevés pour être peuplés à température ambiante. Tout se passe donc comme si ils n'existaient pas : ils n'ont aucune influence sur la capacité thermique de l'hydrogène atomique H à température ordinaire.

2.

a. Par une démarche similaire à celle de la question 1.a, il vient

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-\Delta}{k_B T}\right) = 7,2 \cdot 10^{-3}$$

On note le gros changement d'ordre de grandeur par rapport au cas de l'hydrogène atomique !

b. L'énergie électronique moyenne d'un atome de chlore en équilibre à la température T est, en exploitant la pondération par le poids de Boltzmann sur chaque état,

$$\langle E_{el} \rangle = \frac{4 \times 0 \times e^{-\beta \times 0} + 2 \times \Delta \times e^{-\beta \Delta}}{4e^{-\beta \times 0} + 2e^{-\beta \Delta}}$$

soit

$$\langle E_{\text{el}} \rangle = \frac{\Delta e^{-\beta \Delta}}{2 + e^{-\beta \Delta}} = \frac{\Delta e^{-\Delta/k_B T}}{2 + e^{-\Delta/k_B T}}$$

c. On déduit la capacité thermique molaire électronique

$$C_{\text{m,el}} = \mathcal{N}_A \frac{d \langle E_{\text{el}} \rangle}{dT} = \mathcal{N}_A \frac{d \langle E_{\text{el}} \rangle}{d\beta} \frac{d\beta}{dT}$$

donc

$$C_{\text{m,el}} = \mathcal{N}_A k_B \frac{2(\beta \Delta)^2 e^{-\beta \Delta}}{(2 + e^{-\beta \Delta})^2} = \frac{2R\Theta_{\text{el}}^2 e^{-\Theta_{\text{el}}/T}}{T^2 (2 + e^{-\Theta_{\text{el}}/T})^2}$$

La figure 4 fournit la courbe demandée dont le maximum est placé effectivement en $T_m/\Theta_{\text{el}} \approx 0,45$.

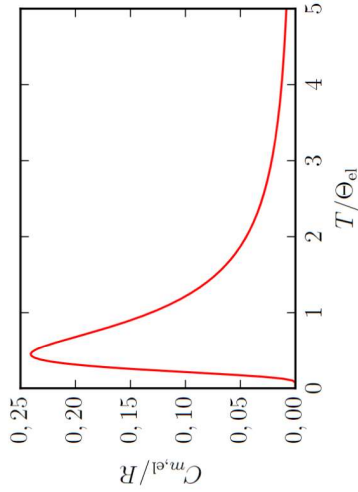


FIGURE 4 – Variation de la capacité électronique du chlore (normalisée par R) en fonction de la température (normalisée par Θ_{el}).

Numériquement, on trouve

$$\Theta_{\text{el}} = 1.26 \times 10^3 \text{ K} \quad T_m = 569 \text{ K} \quad C_{\text{m,el}}(T_m) = 0,24R$$

d. La capacité thermique molaire à volume constant prévue pour un gaz par fait classique monoatomique (en vertu du théorème d'équipartition de l'énergie et sans prendre en compte la contribution électronique précédente) est $3R/2$ dans le domaine de températures envisagé (seuls les degrés de translation jouent). On passe à la capacité thermique molaire à pression constante par ajout de R par la relation de

Mayer des gaz parfaits, d'où la valeur $C_{p,m,\text{nonel}} = \frac{5}{2}R$. En tenant compte de la contribution électronique précédente, on prévoit selon ce modèle que

$$C_{p,m}(T) = \frac{5}{2}R + C_{\text{m,el}}(T)$$

La représentation simultanée de cette loi et de celle proposée parle NIST (que vous pouvez réaliser, sans erreur sur les unités...) montre une bonne correspondance!

Correction de l'exercice 9 : Polarisation d'un milieu diélectrique

1. Lancer une frite dans la direction (θ, φ) à $(d\theta; d\varphi)$ près revient à vouloir la faire passer à travers l'élément de surface correspondant $r^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi \vec{e}_r$ d'une sphère de centre O et rayon r quelconque (on ne tient pas compte du poids car seules les directions de lancer nous concernent!). On peut donc poser la loi de probabilité voulue en normalisant la partition $r^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi$ par la surface totale $4\pi r^2$ de la sphère, soit

$$d^2 \mathcal{P}_{\text{frite}} = \frac{\sin(\theta) d\theta d\varphi}{4\pi}$$

Bien entendu, cette loi ne dépend pas du rayon choisi pour la sphère dans le raisonnement effectué!

Remarque : Le résultat serait encore plus direct en exploitant la notion d'angle solide mais elle est hors programme en prépa (depuis un certain temps...). Tant qu'on y est, la quantité $d\Omega = \sin(\theta) d\theta d\varphi$ est l'angle solide élémentaire des coordonnées sphériques et 4π est l'angle solide total d'espace...

2. La loi proposée comporte logiquement les ingrédients suivants :

- un facteur $\sin(\theta) d\theta d\varphi$ donnant, à un facteur $1/(4\pi)$ près, la probabilité directionnelle en l'absence de champ électrique, conforme à la question précédente;
- un facteur de Boltzmann $\exp(-\beta \mathcal{E}_p)$ donnant le poids probabiliste d'une direction d'espace pour un dipôle pour une énergie $\mathcal{E}_p$ en présence du champ électrique avec le milieu maintenu à la température T ;
- un facteur A déterminable en notant que l'intégration de la loi $d^2 N_{\theta,\varphi}$ sur toutes les directions d'espace possibles ($\theta \in [0, \pi]$ et $\varphi \in [0, 2\pi]$) doit conduire au nombre total N de dipôles du système.

3. En l'absence d'agitation thermique, les dipôles s'orientent de sorte à minimiser l'énergie potentielle $\mathcal{E}_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}$. Par conséquent, les moments dipolaires $\vec{p}$ sont dans

les mêmes direction et sens que le champ électrique $\vec{E}$. Cette situation correspond à un moment dipolaire total maximal. L'agitation thermique entraîne une désorientation des dipôles par rapport à la situation précédente (désordre orientationnel) et le moment dipolaire total doit diminuer progressivement vers zéro quand la température augmente (situation la plus désordonnée).

4. On a $\mathcal{E}_p = -pE \cos(\theta)$ donc la statistique est indépendante de φ (cf. facteur de Boltzmann). Il y a invariance de révolution autour de la direction (O_z), ce qui permet de prévoir que le moment dipolaire total est parallèle à cet axe (vous pouvez le vérifier aisément par le calcul de $\langle p_x \rangle$ et $\langle p_y \rangle$). On ne calcule donc que la composante non nulle :

$$\langle p_z \rangle = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} p_z d^2 N_{\theta,\varphi} = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} p \cos(\theta) d^2 N_{\theta,\varphi}$$

soit

$$\langle p_z \rangle = A \int_0^{\pi} p \cos(\theta) e^{\beta p E} \cos(\theta) 2\pi \sin(\theta) d\theta$$

On note que $A = 1/Z$ est ici une constante de normalisation de probabilité avec Z la fonction de partition

$$Z = \int_0^{\pi} e^{\beta p E} \cos(\theta) 2\pi \sin(\theta) d\theta$$

Pour réduire les calculs d'intégrales, on remarque que l'on peut se ramener au seul calcul de l'intégrale dans Z . En effet,

$$\langle p_z \rangle = \frac{\int_0^{\pi} p \cos(\theta) e^{\beta p E} \cos(\theta) 2\pi \sin(\theta) d\theta}{\int_0^{\pi} e^{\beta p E} \cos(\theta) 2\pi \sin(\theta) d\theta} = \frac{1}{Z} \frac{dZ}{d(\beta E)}$$

Puisque le calcul de Z donne $Z = 4\pi \frac{\sinh(\beta p E)}{\beta p E}$, on tire, après un court calcul de dérivée

$$\langle p_z \rangle = p \left[\coth(\beta p E) \left(\frac{1}{\beta p E} \right) \right]$$

Il s'agit d'une fonction de Langevin dont le tracé (fait à la physicienne à partir des asymptotes) est donné sur la figure suivante.

L'évolution observée est en accord avec les prévisions de la première question.

5. Si $\beta p E \ll 1$, puisque $\coth(x) \approx 1/x + x/3$, on obtient

$$\langle p_z \rangle \approx \frac{\beta p^2 E}{3} \quad \text{soit} \quad \alpha = \frac{\beta p^2}{3\epsilon_0}$$

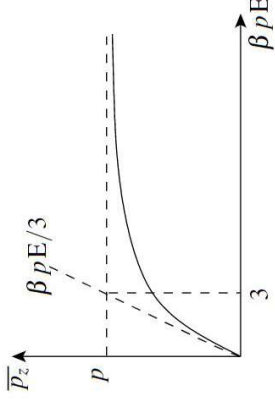


FIGURE 5 – Fonction de Langevin représentant $\langle p_z \rangle$ en fonction de la variable $\beta p E$ tracée à partir des asymptotes.

6. Puisque $\beta p E \approx 10^{-9}$ E (unités SI), l'approximation $\beta p E \ll 1$ est cohérente pour $E < 10^9 \text{ V.m}^{-1}$. Il s'agit d'un champ très élevé, ce qui justifie la validité de la démarche.