

Exercices de physique statistique

Exercice 1 Système à trois niveaux

On considère un système à trois niveaux, le fondamental (d'énergie nulle) n'est pas dégénéré, le premier état excité (d'énergie $\epsilon_1 = \epsilon$) est dégénéré deux fois tandis qu'un troisième niveau, d'énergie $\epsilon_2 = 2\epsilon$) est dégénéré 4 fois.

1. Donner les expressions des probabilités \mathcal{P}_0 , \mathcal{P}_1 et \mathcal{P}_2 d'être dans chaque état, le système étant à l'équilibre en contact thermique avec un thermostat à la température T .
2. Calculer ces probabilités dans les limites $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$.
3. Ordonner \mathcal{P}_0 , \mathcal{P}_1 et \mathcal{P}_2 en fonction de la température T . Définir une température dite d'inversion T_i .

Exercice 2 Distribution des vitesses

1. A partir de la distribution de Maxwell des vitesses, déterminer la valeur la plus probable du module v_0 de v_x .
2. En passant en coordonnées sphériques, déterminer la valeur moyenne du module v de la vitesse. Commenter. On donne pour $\alpha > 0$

$$\int_0^{\infty} u^3 \exp(-\alpha u^2) du = \frac{1}{2\alpha^2}$$

Exercice 3 Equilibre chimique

Un acte élémentaire monoatomique de la forme $A \rightarrow B$ a une vitesse qui obéit à la loi de Vant'Hoff :

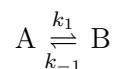
$$v_1 = k_1 [A] (t)$$

où la constante de vitesse $k_1(T)$ vérifie la loi d'Arrhénius :

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_{a1}}{RT^2}$$

On suppose connue les valeurs des constantes de vitesse à une température T_0 .

1. Quelle est la forme de $k_1(T)$? Interpréter à l'aide d'un facteur de Boltzmann.
On suppose que l'acte élémentaire opposé peut se produire, caractérisé par une constante k_{-1} , de sorte que l'on a :



et une énergie d'activation E_{a-1} . On cherche à caractériser l'équilibre thermodynamique. On introduit alors une constante d'équilibre

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$$

2. Que peut-on dire de l'équilibre du point de vue des vitesses ? Exprimer alors K en fonction des énergies d'activation.
3. On suppose les facteurs de fréquence (préfacteur aux exponentielles dans les lois de vitesse) égaux pour les deux réactions. Discuter de la valeur de la constante K selon la valeur de $\Delta E = E_{a1} - E_{a-1}$. Quelles conséquences pour l'équilibre du système ? Peut-on généraliser à un équilibre chimique $A \rightleftharpoons B$ quelconque ?

Exercice 4 Séparation isotopique par centrifugation

Un tube de section S , de longueur L ouvert en $r = 0$ et contenant un gaz parfait, tourne à vitesse constante ω autour d'un axe fixe. On note M la masse molaire du gaz et T la température supposée uniforme. On suppose la longueur du tube grande devant son diamètre.

1. Quel est le rôle de la pesanteur dans la distribution de la pression dans le tube ? Peut-on la négliger ?
2. Déterminer la pression $P(r)$ en fonction de la pression P_0 en $r=0$, ω , T et M .
3. Si le gaz est de l'air dans des conditions usuelles de température et de pression, calculer la variation relative de pression entre les deux bouts du tube de longueur $L=10$ cm pour $\omega=5,0 \cdot 10^3$ tr.min⁻¹.
4. On utilise cette méthode pour séparer les isotopes 235 et 238 de l'uranium supposé gazeux. A l'entrée du tube on connaît le rapport $p = x_{235}/x_{238}$ en fraction molaire des deux isotopes dans le gaz. A une distance L que devient ce rapport ? En prenant $L=10$ cm et $\omega=50 \cdot 10^3$ tr.min⁻¹ peut-on séparer efficacement les deux isotopes ? A l'état naturel, le rapport p vaut 0,7%. Combien de fois faut-il faire passer le gaz dans la centrifugeuse pour obtenir les 4% nécessaires au fonctionnement des centrales nucléaires ?

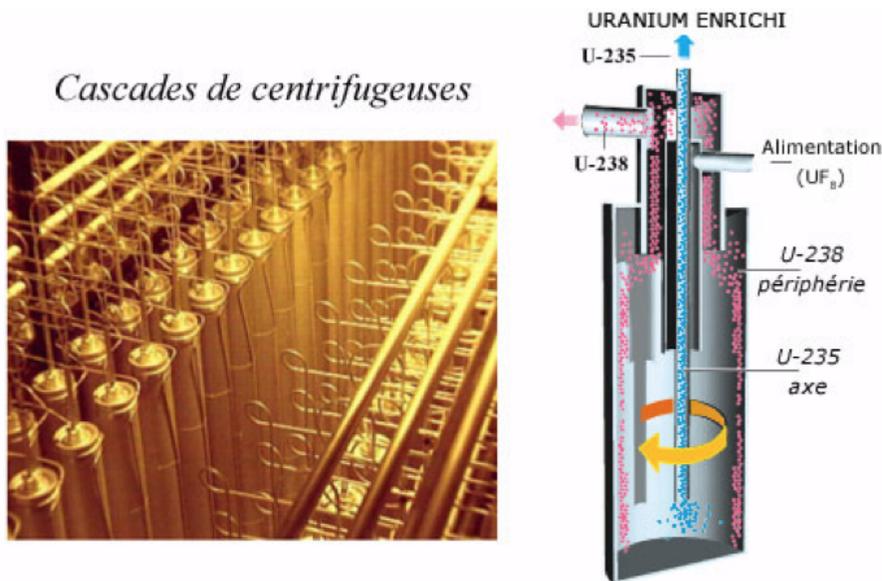


FIGURE 1 – Le gaz d'uranium est injecté sous forme d'hexafluorure (UF_6) dans la centrifugeuse qui tourne à deux fois la vitesse du son. Le plus lourd des deux isotopes, l'uranium-238 est poussé contre les parois du cylindre externe alors que le plus léger, l'uranium-235, reste près de l'axe où il est aspiré pour alimenter la centrifugeuse suivante. L'hexafluorure doit passer dans des milliers de centrifugeuses pour être enrichi à la concentration voulue.

Exercice 5 Expérience de Jean Perrin

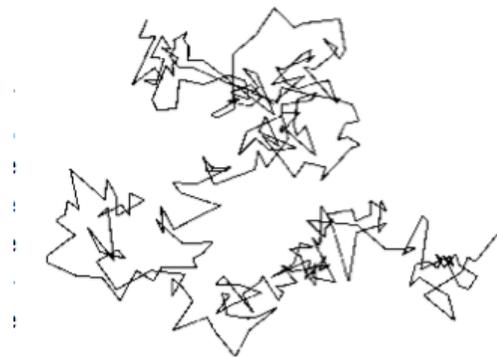
Jean Perrin, fondateur du CNRS, obtient le prix Nobel de physique en 1926 "pour ses travaux sur la discontinuité de la matière, et particulièrement pour sa découverte de l'équilibre de sédimentation". Cette façon de présenter les travaux de Jean Perrin semble un peu curieuse aujourd'hui. Mais les académiciens suédois, membres du comité Nobel, expliquent plus précisément, dans leur discours de présentation du 10 décembre 1926, que "l'objet des recherches du professeur Jean Perrin (...) était de mettre un terme définitif à la longue bataille concernant l'existence réelle des molécules". Voilà qui est plus clair! La "discontinuité de la matière", c'est l'existence des atomes (et des molécules). Quant à l'équilibre de sédimentation, c'est simplement un des phénomènes étudiés expérimentalement par Perrin pour extraire de ses mesures le fameux "nombre d'Avogadro".

En étudiant la répartition de petites particules dans un solvant, Jean Perrin a réussi à mesurer précisément en 1909 la constante de Boltzmann k_B .

L'émulsion utilisée est constituée de particules de latex de rayon $a=0,212 \mu\text{m}$ et de densité $d=1,206$ dans de l'eau de masse volumique $\rho_{eau}=1,00 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Ces particules sont laissées à l'équilibre à $T=20^\circ\text{C}$, sous l'effet de la pesanteur seule dans une cuve de hauteur $H=100\mu\text{m}$. Jean Perrin a mesuré le nombre de ces particules dans des tranches d'environ $1 \mu\text{m}$ de hauteur tous les $30 \mu\text{m}$. Les résultats du nombre moyen de particules n_i dans une tranche i sont répertoriés en fonction de l'altitude z_i de la tranche dans le tableau suivant.

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

1. En tenant compte de la poussée d'Archimède, calculer la masse effective d'une particule.
2. On suppose que ces particules se répartissent dans le liquide selon une loi de Boltzmann. Dans cette hypothèse, exprimer la densité de particules $c(z)$.
3. En déduire d'après les mesures de n la valeur de la constante de Boltzmann en effectuant une régression linéaire.
4. Dans son article, Jean Perrin indique qu'il a compté le nombre de particules dans une très petite région en obturant le champ de son microscope de sorte que 4 à 5 particules au maximum étaient visibles simultanément. Les particules bougeant sans cesse, il a ensuite répété ce procédé plusieurs fois pour arriver à la valeur de n . Les mesures du tableau représentent un comptage de 13 000 grains! Pour simplifier le premier nombre a été ramené à 100. Enfin la vis micrométrique utilisée pour mesurer l'altitude est précise au quart de micromètre. Commenter la valeur de k_B et la précision de l'expérience.



Dessin de Jean PERRIN de la trajectoire d'une sphère de gomme

Exercice 6 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 par 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 φ du fil, angle dont l'origine est prise

lorsque le fil n'est pas déformé. Le miroir est à l'équilibre avec le gaz à température T qui l'entoure. Il est sujet à des fluctuations de sa position angulaire (φ) dues à l'agitation thermique.

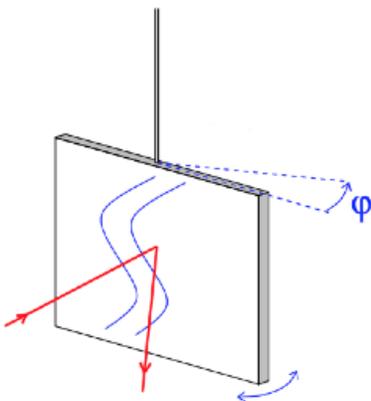
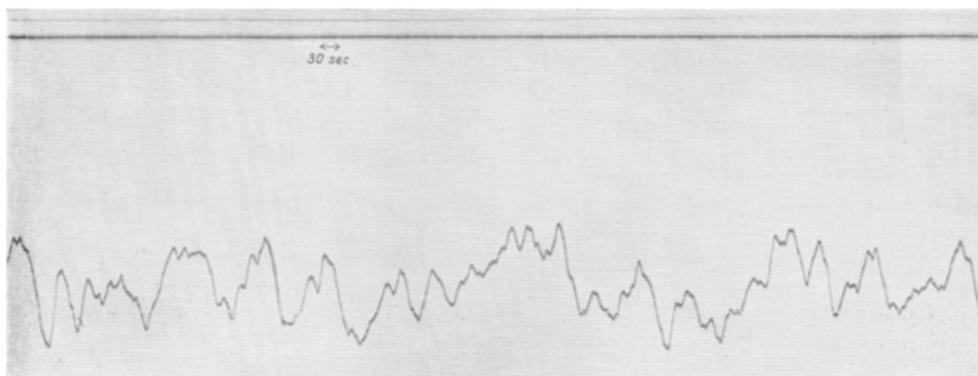


FIGURE 2 – Principe de l'expérience de Kappler

L'énergie potentielle associée à la torsion du fil est $\frac{1}{2}C\varphi^2$ où C est une constante positive caractérisant le fil (raideur de torsion du fil).

1. Pour repérer la rotation du miroir, on l'éclaire avec un rayon lumineux dont l'angle d'incidence est nul lorsque $\varphi = 0$. Le rayon réfléchi engendre un point lumineux sur un écran placé à une distance L du miroir. De quelle distance d se déplace ce point lumineux lorsque le miroir a tourné d'un petit angle φ ?
2. L'angle φ fluctue autour de 0.
 - (a) En utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie, exprimer $\langle \varphi^2 \rangle$.
 - (b) Avec les données suivantes : $T = 287,1$ K, $C = 9,428 \cdot 10^{-16}$ kg.m².s⁻² et $L = 0,865$ m, Kappler a mesuré $\langle d^2 \rangle = 1,250 \cdot 10^{-5}$ m². Quelle valeur de la constante de Boltzmann a-t-il trouvé ?
 - (c) Quelle est l'erreur relative commise par rapport à la valeur retenue par le CODATA

$$k_B = 1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$



Registrieraufnahme der Brownschen Bewegung (natürliche GröÙe).
 Direktionskraft $2,66 \cdot 10^{-9}$ abs. Einh. Trägheitsmoment $6,1 \cdot 10^{-6}$ abs. Einh. Abstand Spiegel-Kamera: 86,5 cm.
 Zeitmarke: 30 sec $dL = 2$ mm. b) $4 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Temperatur 10°C

Résultats de l'expérience de Kappler

Exercice 7 Raies de vapeur atomique

Expliquer comment l'étude de l'élargissement des raies d'une lampe à vapeur atomique peut fournir des données sur la distribution des vitesses d'un gaz.

Exercice 8 Balance de précision

Une balance de précision est réalisée avec un ressort de très faible raideur K et de longueur à vide l_0 dont on mesure la longueur l quand on suspend une masse.

1. Quel est l'allongement l_{eq} si on suspend une masse m ?
 2. Le système est plongé dans l'air à la température T . Quelle est la valeur de la longueur moyenne l du ressort quand une masse m est suspendue ?
 3. On pose $u = l - l_{eq}$. Quelle est l'énergie potentielle du système ?
 4. Donner en utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie l'écart-type Δu .
 5. Quelle masse minimale peut-on mesurer avec ce système ?
-

Exercice 9 Loi de Planck

Soit une collection de N atomes en équilibre avec leur rayonnement à la température T . Pour simplifier, on suppose que les atomes possèdent uniquement deux états quantiques : l'état 1, fondamental, d'énergie E_1 , et l'état excité 2, d'énergie E_2 ($E_2 > E_1$). N_1 atomes sont dans l'état 1 et $N_2 = N - N_1$ sont dans l'état 2.

Emission spontanée :

Les atomes dans l'état excité émettent spontanément des photons de fréquence ν telle que

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

selon une loi probabiliste analogue à une loi de décroissance radioactive, c'est-à-dire que pendant l'intervalle de temps dt , dN_2 atomes émettent spontanément (et retombent dans l'état 1)

$$dN_2 = AN_2 dt$$

où A est le coefficient de probabilité de l'émission spontanée.

Absorption

Les atomes de l'état 1 absorbent des photons de fréquence ν également selon une loi probabiliste. Pendant l'intervalle de temps dt , dN_1 atomes absorbent :

$$dN_1 = BN_1 u_\nu dt$$

où B est le coefficient de probabilité de l'absorption et u_ν la densité spectrale du rayonnement.

1. Quelle est la valeur du rapport N_2/N_1 imposé par la loi de Boltzman ?
2. En écrivant qu'à l'équilibre thermodynamique les processus d'émission et d'absorption se compensent, donner une expression de u_ν .
3. Montrer qu'en fixant correctement le rapport A/B , l'expression trouvée s'accorde avec la formule limite de la loi de Planck

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$$

lorsque $h\nu \gg k_B T$.

Emission induite

4. Afin de retrouver la loi de Planck, Einstein garde la valeur du rapport A/B trouvée et introduit un second processus d'émission : l'émission stimulée (ou émission induite). Pendant un temps dt , dN'_2 atomes initialement dans l'état 2 émettent, sous l'effet de la stimulation des photons d'énergie $h\nu$ présents, des photons selon :

$$dN'_2 = B' N_2 u_\nu dt$$

où B' est le coefficient de probabilité de l'émission induite.

Retrouver la loi de Planck et préciser l'hypothèse supplémentaire à introduire.

Exercice 10 Loi de Dulong et Petit

On considère un solide homogène et isotrope à la température T . Ses atomes sont disposés à l'équilibre, sur un réseau. Chaque atome de masse m peut effectuer de petits déplacements autour de sa position d'équilibre. On pourra étudier le déplacement de l'atome placé en O à l'équilibre. Les interactions entre cet atome et le reste du cristal sont décrites par un potentiel d'interaction $U(x, y, z)$.

1. En s'appuyant sur un raisonnement unidimensionnel, expliquer pourquoi la connaissance du détail du potentiel $U(x, y, z)$ importe peu si le déplacement de l'atome est suffisamment petit. Comment peut-on alors modéliser l'expression de ce potentiel $U(x, y, z)$ à l'aide d'une constante de raideur k ?
2. Quelle est l'énergie mécanique d'un atome ?
3. A l'équilibre thermique, que dire de l'énergie moyenne $\langle E \rangle$?
4. Exprimer la capacité thermique molaire à volume constant C_{V_m} de ce solide.
5. En 1819, les chimistes Dulong et Petit constatèrent expérimentalement cette loi de capacité thermique. Quelques résultats plus récents concernant certains cristaux sont donnés dans le tableau suivant :

Cristal	Al	Cu	Fe	Sn	FeO	Si	diamant
C_{V_m} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	23,4	23,8	24,7	25,4	50,6	19,8	6,1

Commenter la validité de la loi ? Quels phénomènes pourraient expliquer les divergences éventuelles ?

Exercice 11 Capacité thermique des solides

Afin d'expliquer l'écart entre la loi de Dulong et Petit et l'expérience à basse température (notamment le fait que $C_{V_m} \rightarrow 0$ lorsque $T \rightarrow 0$), on utilise le modèle unidimensionnel suivant (modèle d'Einstein, 1907). Chaque atome de masse m est considéré comme un oscillateur harmonique quantique à une dimension. Quantiquement, les énergies d'un oscillateur harmonique unidimensionnel d'énergie potentielle $E_p(x) = 1/2 m \omega^2 x^2$ sont $E_n = (n + 1/2) \hbar \omega$ où ω est une constante et n un entier naturel. On pose $u = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$

1. Pour un solide en équilibre avec un thermostat de température T , exprimer la probabilité qu'un atome soit dans l'état indicé par n .
2. Montrer que l'énergie moyenne d'un atome vaut :

$$\bar{\epsilon}(T) = \frac{\hbar \omega}{2} \frac{1}{\tanh(\frac{\hbar \omega}{2k_B T})}$$

On donne pour $\alpha > 0$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \exp(-\alpha n) = \frac{1}{4 \sinh^2(\alpha/2)}$$

3. Evaluer la capacité thermique molaire $C_{Vm}(T)$ du solide. La tracer.
 4. Quelle est la limite haute température ? Quelle loi retrouve-t-on ?
 5. Quelle est la limite à basse température ? Comment l'interpréter simplement ?
-

Exercice 12 Polarisation d'orientation

On s'intéresse à un milieu constitué de molécules polaires ayant un moment dipolaire électrique \vec{p} de module p d'orientation aléatoire en l'absence de champ électrique extérieur. Dans un champ électrique extérieur $\vec{E} = E\vec{u}_z$, on repère la direction du dipôle par ses coordonnées θ et φ . On rappelle que l'énergie potentielle d'un dipôle dans le champ extérieur \vec{E} s'écrit :

$$E_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}$$

On admet que les dipôles sont indépendants et que l'orientation des dipôles est régie par une distribution de Boltzmann. Le nombre de dipôles dont la direction est (θ, φ) à $d\theta$ et $d\varphi$ près est de la forme :

$$dN = f(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$$

1. Donner la forme de $f(\theta, \varphi)$ et calculer la fonction de partition Z du système. On posera

$$u = \frac{pE}{k_B T}$$

2. Justifier que le moment dipolaire total est parallèle à Oz et calculer la valeur moyenne $\langle p_z \rangle$ de la projection de \vec{p} sur Oz . Tracer $\langle p_z \rangle$ en fonction de u . Commenter.
 3. Pour des champs électriques pas trop intenses et des températures élevées (préciser), montrer que le moment dipolaire moyen est proportionnel à E et calculer la polarisabilité α du milieu définie par $\langle p_z \rangle = \epsilon_0 \alpha E$.
 4. A $T = 300$ K les molécules d'eau ont un moment dipolaire individuel de 1,84 D (1D = $1/3 \cdot 10^{-29}$ C.m). L'approximation $u \ll 1$ est-elle justifiée ?
-

Exercice 13 Paramagnétisme de Brillouin

Le paramagnétisme représente la capacité d'un matériau à s'aimanter lorsqu'il est placé dans un champ magnétique extérieur \vec{B} . Il décrit toute une classe de matériaux dont les molécules ou atomes présentent un moment magnétique permanent (assimilable à un petit aimant). A haute température ou faible champ magnétique, les aimants sont désorientés en moyenne par l'agitation thermique. A basse température, ou fort champ magnétique, les aimants s'alignent avec le champ \vec{B} , le matériau acquiert alors une aimantation macroscopique.

Ce modèle n'est pas utilisable pour les matériaux diamagnétiques (dont les atomes ne possèdent pas de moment magnétique permanent, mais qui est induit par \vec{B}), dont l'aimantation est beaucoup plus faible, ni pour les matériaux ferromagnétiques (comme le fer doux, l'acier...), dont l'aimantation est beaucoup plus forte.

En présence d'un champ magnétique extérieur porté par \vec{e}_z , les moments ne peuvent prendre en mécanique quantique que certains niveaux d'énergie bien définis, associés à l'énergie magnétique $\epsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, de la forme :

$$E = J_z g \mu_B B$$

où g est une constante appelée facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr, B la norme du champ magnétique et J_z un nombre quantique associé au moment cinétique en projection suivant \vec{e}_z . J_z est un entier tel que $J_z \in \llbracket -J; J \rrbracket$.

1. Calculer la fonction de partition du système, en simplifiant l'expression obtenue.
2. Calculer l'énergie moyenne. On rappelle :

$$\frac{d \ln(\sinh x)}{dx} = \coth(x)$$

3. L'aimantation est définie comme

$$M = -\frac{1}{V} \left\langle \frac{\partial E}{\partial B} \right\rangle$$

Montrer que

$$M = \frac{k_B T}{V} \frac{\partial \ln Z}{\partial B}$$

puis calculer M , en introduisant la densité volumique de particules $n = N/V$.

4. Interpréter physiquement les différentes limites en température.
5. Effectuer un développement limité de M pour $B \rightarrow 0$. On donne pour $x \rightarrow 0$:

$$\coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + o(x)$$

Obtenir enfin la susceptibilité magnétique $\chi_m = \lim_{B \rightarrow 0} \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B}$, où μ_0 est la perméabilité du vide. χ_m représente la capacité du matériau à acquérir une aimantation. On montrera que $\chi_m = \frac{C}{T}$: c'est la loi de Curie.

Estimer en ordre de grandeur la densité particulaire dans un solide. On donne $g\mu_B \approx 2.10^{-23} \text{ J.T}^{-1}$. Evaluer χ_m à 300 K et comparer aux valeurs tabulées de l'ordre de 10^{-4} .

Exercice 14 Transitions rotationnelles

On considère des molécules linéaires (ex : O_2 , CO , CO_2, \dots), et on suppose ici les distances interatomiques fixées à leur valeur d'équilibre. Il n'y a alors que deux degrés de liberté internes correspondant aux deux angles de rotation autour des axes perpendiculaires à l'axe de la molécule. On note I_G le moment d'inertie de la molécule par rapport à son centre d'inertie, et ω sa vitesse angulaire autour de G . L'énergie cinétique barycentrique de la molécule est alors

$$\epsilon_{rot} = \frac{1}{2} I_G \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I_G}$$

où L représente le moment cinétique barycentrique de la molécule. Or la mécanique quantique prévoit que le moment cinétique est quantifié :

$$\begin{cases} L^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \\ L_z = m\hbar \end{cases} \text{ avec } \begin{cases} \ell = 0, 1, \dots \\ m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell \end{cases}$$

1. Quelle est la dégénérescence et l'énergie de chaque niveau d'énergie de rotation ?
2. On définit la température caractéristique $T_{rot} = \frac{\epsilon}{k_B}$, où $\epsilon = \frac{\hbar^2}{2I_G}$. Commenter l'évolution des valeurs de T_{rot} pour différentes molécules linéaires :
où D représente le deutérium H_1^2 , isotope de l'hydrogène.
3. Exprimer l'énergie moyenne $\langle \epsilon \rangle (T)$ associée aux états de rotation sous la forme d'une série. Identifier la fonction de partition z .
4. Que vaut z si $T \ll T_{rot}$? Interpréter.
5. Pour calculer l'énergie moyenne dans le cas $T \gg T_{rot}$ (ce qui est le cas à température ambiante), on approche z par une intégrale. En déduire une expression simple de z dans ce cas.

molécule	$T_{rot}(\text{K})$
H ₂	88,6
HD	66,5
D ₂	44,3
O ₂	2,1
Cl ₂	0,17
I ₂	0,027

6. L'énergie moyenne pour une particule peut être obtenue par $\langle \epsilon \rangle = -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}$ où $\beta = \frac{1}{k_B T}$. En déduire $\langle \epsilon \rangle$ et conclure.
-

Exercice 15 Transitions vibrationnelles

On considère une molécule linéaire diatomique, et on modélise l'élasticité de la liaison moléculaire par un oscillateur harmonique.

Une molécule A-B dont la cohésion est assurée par une liaison chimique peut être décrite dans le référentiel barycentrique par un oscillateur de raideur k , de masse μ et de pulsation propre ω_0 telles que :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

- En appliquant le principe fondamental de la dynamique aux atomes A et B, retrouver les résultats proposés en étudiant l'évolution de la distance $AB(t)$.
La mécanique quantique montre que les états sont quantifiés et décrits à l'aide d'un nombre quantique n associé à l'énergie. En prenant l'origine des énergies au niveau fondamental $n = 0$, on a :

$$\epsilon_n = n\hbar\omega_0 \quad \text{avec} \quad n \in \mathbb{N}$$

molécule	$T_{vib}(\text{K})$
H ₂	6210
HD	5380
D ₂	4390
O ₂	2230
Cl ₂	810
I ₂	310

- On définit la température caractéristique $T_{vib} = \frac{\hbar\omega_0}{k_B}$. Commenter l'évolution des valeurs de T_{vib} pour différentes molécules linéaires. Conclusion à température ambiante ?
 - Calculer la fonction de partition z .
 - L'énergie moyenne pour une particule peut être obtenue par $\langle \epsilon \rangle = -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}$ où $\beta = \frac{1}{k_B T}$. En déduire $\langle \epsilon \rangle$.
 - En déduire la capacité thermique molaire $C_{V_{mvib}}(T)$ associée aux états de vibration en fonction de R et de $x = T_{vib}/T$. Commenter sa valeur dans le cas $T \gg T_{vib}$. Tracer l'allure de $C_{vib}(T)$.
-

Exercice 16 Mouvement brownien

On considère une particule de taille de l'ordre du micromètre plongée dans l'eau. Du fait des collisions

incessantes avec les molécules d'eau, la particule a un mouvement aléatoire observable au microscope appelé mouvement brownien. On modélise ici ce mouvement en se limitant à sa projection sur une direction horizontale (Ox). La particule a une masse m et sa position sur cet axe est $x(t)$ avec $x(0) = 0$.

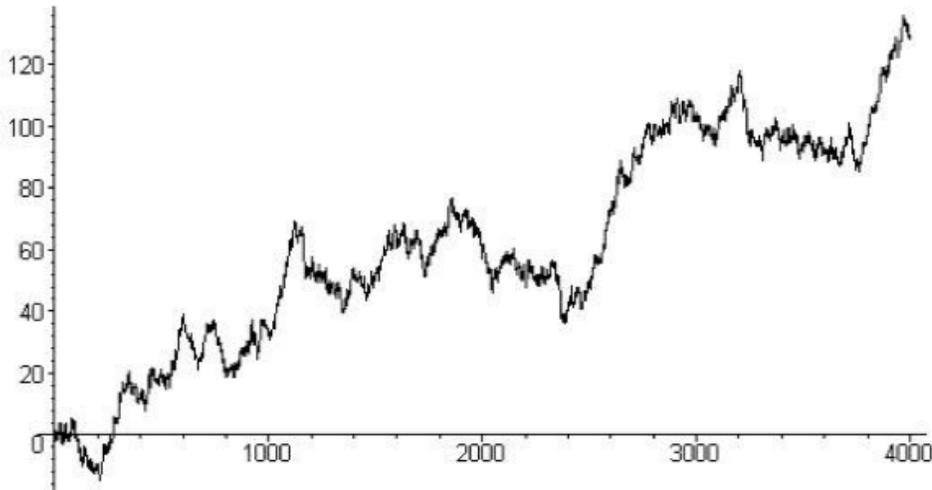


FIGURE 3 – Simulation d'un mouvement brownien à une dimension : évolution de x (en ordonnée) en fonction du temps (en abscisse).

On prend en compte les chocs des molécules d'eau sur la particule de la manière suivante :

- si la particule est fixe, la force exercée par l'eau fluctue sur une échelle de temps (de l'ordre de la durée entre deux chocs) très courte devant la durée d'observation et sa moyenne sur une durée intermédiaire entre cette échelle de temps et le temps d'observation est nulle : $F_{eau,x} = F(t)$ avec $\langle F(t) \rangle = 0$
- si la particule est en mouvement, les chocs avec les molécules d'eau ont pour effet de la freiner et l'eau exerce sur elle la force : $F_{eau,x} = -f\dot{x} + F(t)$ où f est une constante positive et $F(t)$ la force aléatoire précédente.

On note $\langle X \rangle$ la moyenne d'une grandeur X sur une durée intermédiaire entre le temps caractéristique des chocs et la durée d'observation. On admet que :

$$\left\langle \frac{dX}{dt} \right\rangle = \frac{d\langle X \rangle}{dt}$$

1. Écrire le principe fondamentale de la dynamique pour une particule brownienne de masse m soumise uniquement à la force exercée par l'eau.
2. En admettant que $\langle xF(t) \rangle = 0$, montrer que :

$$m \frac{d\langle x\dot{x} \rangle}{dt} = m \langle \dot{x}^2 \rangle - f \langle x\dot{x} \rangle$$

3. Que vaut $\langle \dot{x}^2 \rangle$ si la température de l'eau est T ?
4. Exprimer $\langle x\dot{x} \rangle$ en fonction de $k_B T$, f , $\tau = m/f$ et t .
5. Montrer que, pour $t \gg \tau$, $\langle x^2 \rangle \sim 2Dt$ où D s'exprime en fonction de $k_B T$ et f .

6. La particule brownienne est une sphère de rayon $a = 10 \mu\text{m}$, de masse volumique $\mu = 1,2 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$ et $f = 6\pi a\eta$ où $\eta = 1.10^3 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ est la viscosité de l'eau. Calculer numériquement τ ainsi que la distance moyenne parcourue en 1 s.
-

Exercice 17 Paradoxe de Gibbs

On considère deux gaz parfaits diatomiques différents occupant initialement les deux compartiments, de même volume V , d'un réservoir isolé. Les nombres de moles de gaz et les températures sont identiques initialement (n, T_i) . On enlève la paroi qui les sépare et on attend le nouvel état d'équilibre.

1. Calculer grâce à la thermodynamique classique l'entropie créée par le mélange. On rappelle que l'entropie d'un gaz parfait s'écrit en fonction des variables T et V sous la forme :

$$S_{GP}(T, V) = C_V \ln T + nR \ln V + cte$$

2. Ce résultat vous semble-t-il cohérent si les deux gaz sont identiques ?
3. On se propose de lever ce paradoxe de Gibbs en utilisant le modèle (simplifié) issu de la physique statistique suivant :

On considère que chaque atome "occupe" en propre un volume V/N . Les atomes d'un même gaz sont indiscernables. On donne la définition statistique de l'entropie (Boltzmann) :

$$S = k_B \ln \Omega$$

où Ω est le cardinal de l'ensemble des micro-états accessibles, supposés équiprobables. Retrouver l'entropie de mélange calculée en 1). On pourra utiliser l'équivalent de Stirling :

$$\ln(N!) \underset{+\infty}{\sim} N \ln N$$

Exercice 18 Masse étalon

On considère une masse étalon (1kg) dont la composition est de 90% de platine et 10% d'iridium. C'est un cylindre de rayon R et de hauteur H . Sa masse volumique est $\rho = 21500 \text{ kg.m}^{-3}$. Le potentiel d'interaction entre une molécule d'eau et le cylindre est $U(z) = -K_p/z^3$, où $K_p = 3.10^{-50} \text{ Jm}^3$ est une constante et z la distance entre la molécule et le cylindre. La température du laboratoire est $T=25^\circ\text{C}$. Le degré d'humidité de l'air est de 25% (rapport entre la pression de l'eau et sa pression de vapeur saturante) Donner l'incertitude sur la mesure de la masse étalon.

Exercice 19 Théorème du Viriel

On considère N particules dans un volume V , à une température T , soumises à un potentiel paire $\phi(r)$ où r est la distance entre deux particules.

1. On définit le Viriel

$$\mathcal{V} = \sum_i \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i$$

Montrer que $2 \langle E_C \rangle + \langle \mathcal{V} \rangle = 0$.

2. Montrer que :

$$Nk_B T = PV - \frac{2\pi k_B T N^2}{V} \int_0^\infty r^2 \left(1 - \exp\left(\frac{-\phi(r)}{k_B T}\right) \right) dr$$

Exercice 20 Semi-conducteur dopé

Un semi-conducteur intrinsèque, comme le Germanium ou le Silicium, possède, à température ambiante, une conductivité électrique σ_{SC} qui se situe entre celle des métaux σ_M et celle des isolants σ_I . La conductivité électrique d'un métal est de l'ordre de $\sigma_M \approx 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ tandis qu'elle est d'environ $\sigma_{SC} \approx 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour un semi-conducteur intrinsèque. Cette propriété est directement liée à la structure des niveaux d'énergie accessibles pour les électrons du cristal semi-conducteur. L'ensemble des énergies accessibles constitue deux bandes d'énergie continues, séparées par une bande interdite, ou "gap". La figure 4 montre le diagramme d'énergie d'un semi-conducteur intrinsèque, à $T = 0 \text{ K}$.

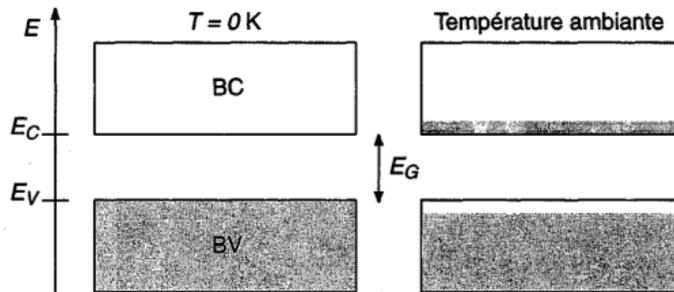


FIGURE 4 – Diagramme d'énergie d'un semi-conducteur intrinsèque

Les zones grisées représentent les populations électroniques. La bande de basse énergie, appelée bande de valence (BV) est limitée supérieurement par l'énergie de valence E_V . La bande de haute énergie appelée bande de conduction, est limitée inférieurement par l'énergie de conduction E_C . La largeur de la bande interdite est alors donnée par $E_G = E_C - E_V$ et E_G et de l'ordre de 1 eV. À température nulle, la bande de valence est saturée en électrons tandis que la bande de conduction est vide. Le matériau est alors isolant. À température ambiante un certain nombre d'électrons ont quitté la partie supérieure de la bande de valence pour occuper la partie inférieure de la bande de conduction. La conduction électrique est alors assurée par les électrons de charge $-e$ de la bande de conduction et par les vacances électroniques ou trous de charge $+e$ de la bande de valence.

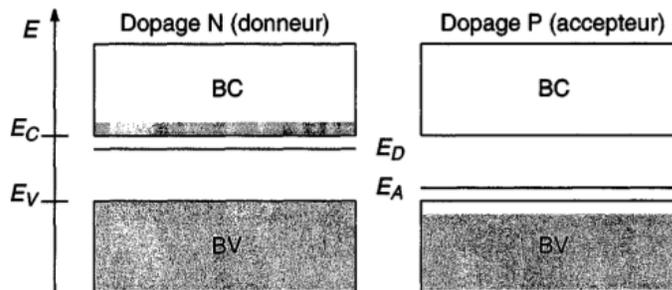


FIGURE 5 – Diagramme d'énergie d'un semi-conducteur dopé pour $T > 0 \text{ K}$

À température ambiante, la bande de conduction n'est cependant pas peuplée de façon appréciable dans la plupart des cas. Dans le but d'augmenter le nombre de porteurs de charges participant au courant, on

peut utiliser une technique appelée le dopage, qui consiste à introduire des impuretés dans le monocristal semi-conducteur.

Détaillons le mécanisme du dopage de type N. Dans ce cas, l'impureté introduite est un atome qui appartient à la colonne suivante dans le tableau périodique et il possède donc un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Si l'énergie d'ionisation de l'atome dopant est faible devant l'énergie thermique $k_B T$, l'électron est arraché et cela va provoquer l'apparition de nouveaux niveaux donneurs d'électrons (c'est à dire occupés) dans la structure de bande. Notons E_D l'énergie de ces niveaux donneur et posons $\delta = E_C - E_D$, qui est de l'ordre de 0.01 eV. Ainsi, l'énergie nécessaire pour que les électrons passent dans la bande de conduction est bien plus facilement atteinte que dans le semi-conducteur intrinsèque.

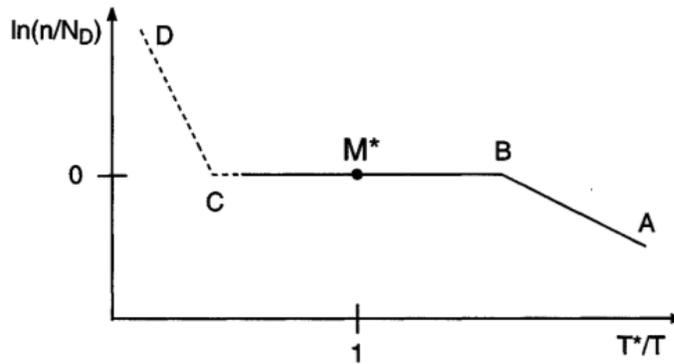


FIGURE 6 – Evolution de la concentration des électrons de conduction dans un semi-conducteur dopé N

La figure 6 représente schématiquement l'évolution de la concentration des électrons de conduction dans un semi-conducteur dopé N, en fonction de la température T . T^* représente la température caractéristique du semi-conducteur dopé. N_D correspond à la concentration d'impuretés, soit environ $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

1. D'après l'article, la bande de conduction d'un semi-conducteur intrinsèque n'est pas peuplée de façon appréciable à température ambiante. Justifier cette approximation.
2. Donner un ordre de grandeur de la température à laquelle la bande de conduction est peuplée de façon appréciable pour un semi-conducteur dopé N.
3. Interpréter la figure 6 et notamment les changements de pente aux points B et C.
4. On admet que les concentrations moyennes (nombre par unité de volume) n_t de trous dans la bande de valence et n_e d'électrons dans la bande de conduction, s'expriment (quelle que soit la nature, intrinsèque ou dopé du semi-conducteur) de la façon suivante :

$$n_e = \alpha (k_B T)^{\frac{3}{2}} \exp[\beta(\mu - E_C)]$$

$$n_t = \alpha (k_B T)^{\frac{3}{2}} \exp[\beta(E_V - \mu)]$$

où μ est un paramètre de normalisation appelé potentiel chimique ($E_V \leq \mu \leq E_C$) et α est une constante. Calculer le produit $K = n_e n_t$ et commenter. K est de l'ordre de 10^{20} cm^{-6} .

5. Etablir une relation liant μ à n_e , n_t , E_V et E_C .
6. Que donnent ces relations dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque? Même question pour un semi-conducteur dopé N, pour une température correspondant au point M^* . Justifier dans ce cas que $n_e = N_D$.

Exercice 21 Effusion

On considère un gaz parfait en équilibre thermique avec un thermostat à température T .

1. La probabilité pour une molécule de gaz d'avoir une vitesse de composantes en coordonnées sphériques de norme comprise entre v et $v + dv$, d'angles entre θ et $\theta + d\theta$, φ et $\varphi + d\varphi$ est

$$dP = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\beta m v^2 / 2) v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$$

où $\beta = 1/k_B T$. En déduire la probabilité pour une molécule d'avoir une vitesse de norme comprise entre v et $v + dv$.

2. Exprimer la vitesse quadratique moyenne d'une molécule.
3. On considère une cabine spatiale de volume V_T contenant de l'air maintenu à $T = 290$ K. La cabine a été accidentellement percée d'un trou de section S , suffisamment petit pour ne pas modifier la distribution des vitesses du gaz pendant la phase étudiée. Soit $N(t)$ le nombre de molécules contenues dans la cabine à l'instant t .

On cherche à déterminer au bout de quelle durée $t_{1/2}$ le nombre de molécules présentes a diminué d'un facteur 2 par rapport à la valeur initiale $N(0)$.

- (a) Dans quel volume se trouvent à la date t les molécules qui vont sortir de la cabine entre t et $t + dt$ et dont la vitesse est de norme entre v et $v + dv$, de direction donnée par les angles entre θ et $\theta + d\theta$, φ et $\varphi + d\varphi$? Quel est le nombre δN de ces molécules?
- (b) En déduire une équation différentielle vérifiée par $N(t)$.
- (c) On donne $S = 10^{-2}$ mm², $V_T = 20$ m³ et $T = 290$ K, $M = 29$ g · mol⁻¹. Evaluer $t_{1/2}$.

Données : $\int_0^\infty u^4 \exp(-au^2) du = \frac{3\sqrt{\pi}}{8a^{5/2}}$ et $\int_0^\infty u^3 \exp(-au^2) du = \frac{1}{2a^2}$.

Exercice 22 Modèle pour le ferromagnétisme : approximation du champ moyen

Un système de N atomes est en équilibre avec un thermostat à la température T . Chaque atome possède un moment magnétique de spin $\vec{\mu}$ dont la projection sur un axe (z) est $\mu_z = \pm\mu$. Ce système est placé dans un champ magnétique extérieur : $\vec{B}_a = B_a \vec{u}_z$.

1. En considérant les moments magnétiques indépendants et sans interaction, déterminer le moment magnétique moyen résultant $\vec{M} = \langle \mathcal{M} \rangle \vec{u}_z$.
2. Pour modéliser un milieu ferromagnétique, il faut tenir compte du fait qu'en plus du couplage avec le champ magnétique extérieur, ces spins interagissent entre eux. Le problème, très compliqué, peut être simplifié par l'approximation suivante : pour un atome, l'interaction avec les autres atome est décrite par un champ \vec{B}' supplémentaire proportionnel au moment magnétique résultant $\vec{B}' = \alpha \vec{M}$, de telle sorte que le champ magnétique effectif s'appliquant sur un atome est $\vec{B}_{eff} = \vec{B}_a + \vec{B}'$. Donner l'équation vérifiée par \vec{M} dans ce cas.
3. Dans la situation où le champ appliqué B_a est nul, quelle est l'équation vérifiée par $X = \beta \mu \alpha \langle \mathcal{M} \rangle$? En posant $T_C = \frac{\alpha N \mu^2}{k_B}$, montrer par une résolution graphique que le système peut acquérir un moment magnétique résultant non nul dans un certain domaine de température.