

Constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

La constante de Planck réduite est $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

Sauf mention du contraire, dans les exercices suivants on utilisera les statistiques quantiques

1 Atomes d'argent dans un champ magnétique

On étudie un ensemble formé de $N \gg 1$ atomes d'argent, sans interaction les uns avec les autres et en équilibre thermique avec un thermostat de température T . Ces atomes sont placés dans une région où règne un champ magnétique uniforme $\vec{B} = B \vec{e}_z$.

Chaque atome d'argent possède une propriété de nature quantique appelé spin et que l'on modélisera dans cet exercice par un vecteur $\vec{S} = S \vec{e}_z$ dont la composante S ne peut prendre que deux valeurs :

$$S = -\frac{\hbar}{2} \quad \text{et} \quad S = +\frac{\hbar}{2}$$

où $\hbar$ est la constante de planck réduite.

Placé dans un champ magnétique $\vec{B} = B \vec{e}_z$ l'atome acquiert une énergie magnétique $-g \vec{S} \cdot \vec{B}$ où g est un facteur numérique valant $g = 1,0 \times 10^{11} \text{ uSI}$. L'énergie de l'atome s'écrit alors :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - g \vec{S} \cdot \vec{B}$$

où ε_0 est l'énergie de l'atome en l'absence de champ magnétique, qu'on supposera constante et identique pour tous les atomes d'argent.

1. Pour un atome d'argent donné, on désigne par $\mathcal{P}_+$ la probabilité pour que $S > 0$ et par $\mathcal{P}_-$ la probabilité pour que $S < 0$.

a) Déterminer $\mathcal{P}_+$ et $\mathcal{P}_-$.

b) En déduire la valeur moyenne statistique $\langle S \rangle$.

c) Dans cette question (et uniquement dans celle-ci) on suppose que $T = 293 \text{ K}$ et $B = 1 \text{ T}$. Montrer qu'on est dans l'approximation haute température et que :

$$\langle S \rangle \approx \frac{\alpha}{T} B$$

où α est une constante dont on donnera l'expression.

2. On étudie maintenant l'ensemble des N atomes d'argent.

a) Déterminer la probabilité $\mathcal{P}(n)$ pour que n atomes ($0 \leq n \leq N$) aient une composante $S > 0$.

b) On pose $u = \frac{gh}{2k_B T}$. Montrer que le nombre moyen $\langle n \rangle$ d'atomes d'argent ayant $S > 0$ est donné par :

$$\langle n \rangle = N \frac{\exp(u)}{2 \cosh(u)}$$

Que devient $\langle n \rangle$ dans l'approximation haute température ?

2 Système à trois niveaux

On considère un ensemble de $N \gg 1$ atomes indépendants en équilibre avec un thermostat à la température T . Chaque atome possède trois niveaux d'énergie, $\varepsilon_1 = -\varepsilon$, $\varepsilon_2 = 0$ et $\varepsilon_3 = \varepsilon$ ($\varepsilon > 0$).

1. Calculer les populations moyennes $\langle N_i \rangle$ ($i = 1, 2, 3$) des trois niveaux d'énergie. Commenter les limites basse et haute température.

2. Calculer l'énergie moyenne $\langle \varepsilon \rangle$ d'un atome. Tracer son évolution en fonction de la température et commenter le résultat.

3 Capacité thermique des solides

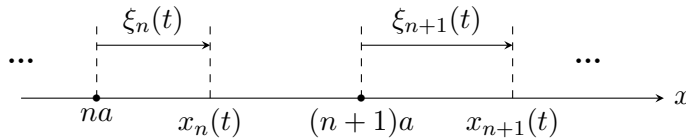
On considère un solide en équilibre thermique avec un thermostat à la température T . Afin de pouvoir calculer son énergie interne U on utilise le modèle suivant (modèle d'Einstein, 1907) : chaque atome (de masse m) ne peut effectuer que de petits mouvements de vibration autour de sa position d'équilibre stable. On modélise les atomes du solide comme de petits oscillateurs hamoniques indépendants (c'est à dire sans interaction les uns avec les autres).

Pour simplifier, on se place dans le cas unidimensionnel : les atomes sont alignés selon un axe Ox . La position d'équilibre stable de l'atome numéro n est $x_n(\text{eq}) = na$ où a le paramètre du réseau cristallin unidimensionnel.

- En mécanique classique, les petites vibrations de l'atome numéro n autour de sa position d'équilibre stable sont décrites par l'équation :

$$m \frac{d^2 \xi_n}{dt^2} + k \xi_n = 0$$

où $\xi_n(t) = x_n(t) - na$ est l'écart par rapport à la position d'équilibre.



L'énergie mécanique de l'atome n s'écrit alors :

$$\varepsilon(n) = \frac{1}{2} m v_n^2 + \frac{1}{2} k \xi_n^2 \quad \text{avec} \quad v_n = \frac{d\xi_n}{dt}$$

- En mécanique quantique, l'énergie d'un oscillateur harmonique est quantifiée et les différents niveaux d'énergie d'un atome ont pour expression :

$$\varepsilon_k = \hbar \omega \left(k + \frac{1}{2} \right), \quad k \in \mathbb{N}$$

où $\hbar$ est la constante de planck réduite et où $\omega = k/m$ est la pulsation propre de l'oscillateur harmonique.

- On se place dans la description quantique.

- Montrer que l'énergie moyenne d'un atome est :

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} \coth(\beta \hbar \omega) \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

où $\coth$ est la cotangente hyperbolique.

- Le solide est constitué de N atomes indépendants. On note E son énergie et on définit son énergie interne par $U = \langle E \rangle$. Déterminer U en fonction de T et en déduire la capacité thermique $C_V(T)$ à volume constant du solide.
- Quelles sont les limites de $C_V(T)$ à haute température et à basse température ? Tracer l'allure schématique de $C_V(T)$ en fonction de T .

- On se place maintenant dans la description classique.

- Déterminer l'énergie moyenne $\langle \varepsilon(n) \rangle$ de l'atome numéro n .
- On appelle encore E l'énergie totale des N atomes indépendants et on définit toujours l'énergie interne par $U = \langle E \rangle$.

Déterminer U en fonction de T et $C_V(T)$. Comparer aux résultats de la question 1.c) et conclure.

- c) En réalité les vibrations de chaque atome se font dans l'espace à trois dimensions. Si $M_n(\text{éq})$ est la position d'équilibre stable de l'atome numéro n , l'écart à la position d'équilibre s'écrit :

$$\overrightarrow{M_n(\text{éq})M_n(t)} = \xi_{n,x} \vec{e}_x + \xi_{n,y} \vec{e}_y + \xi_{n,z} \vec{e}_z$$

L'énergie mécanique de l'atome numéro n est celle d'un oscillateur harmonique spatial :

$$\varepsilon(n) = \frac{1}{2}mv_n^2 + \frac{k_x}{2}\xi_{n,x}^2 + \frac{k_y}{2}\xi_{n,y}^2 + \frac{k_z}{2}\xi_{n,z}^2$$

Quelle est alors l'expression de l'énergie interne $U(T)$ du solide ? Que vaut $C_V(T)$?

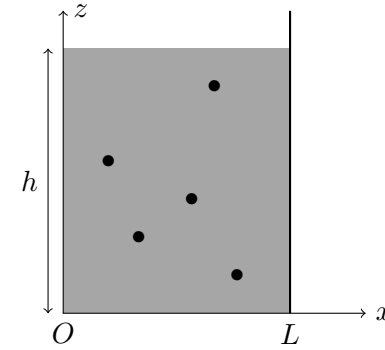
Dans les exercices suivants on utilisera les statistiques classiques

Formulaire : pour $\alpha > 0$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha u^2} du = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \text{et} \quad \int_0^{+\infty} u^3 e^{-\alpha u^2} du = \frac{1}{2\alpha^2}$$

4 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 et on suppose que $N \gg 1$.



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

- 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.
 - Application numérique : calculer $\varepsilon_p(h)$, énergie potentielle au sommet de la cuve.
- On assimile les sphérules à des points matériels en équilibre thermique à la température T et on suppose qu'elles 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 .
- 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 $z+dz$, **quelle que soit sa vitesse**. En déduire le nombre moyen $\delta N(z)$ de sphérules située entre z et $z+dz$, en fonction de k_B , T , r , ρ , ρ_{eau} , g , z et dz .
- 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 estimation de la valeur de la constante de Boltzmann, puis du nombre d'Avogadro.

5 Fonction de partition classique

On considère un gaz parfait monoatomique formé de $N \gg 1$ atomes assimilés à des points matériels de masse m , en équilibre thermique avec un thermostat de température T . Le gaz est enfermé dans un récipient de volume V et on suppose que l'énergie potentielle de chaque atome est nulle : $\varepsilon_p = 0$. L'énergie mécanique d'un atome est donc réduite à son énergie cinétique $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$.

Montrer que la fonction de partition classique peut s'écrire sous la forme :

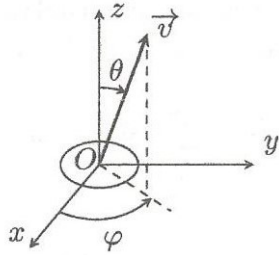
$$Z(\beta) = \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon$$

où la fonction $g(\varepsilon)$ est appelée *densité d'états d'énergie*. Montrer que $g(\varepsilon) = A\sqrt{\varepsilon}$ où A est une constante à déterminer.

6 Fuite de gaz (*)

On étudie un gaz parfait monoatomique formé de $N \gg 1$ atomes assimilés à des points matériels de masse m , en équilibre thermique avec un thermostat de température T . Le gaz est enfermé dans un récipient de volume V .

L'énergie potentielle d'un atome sera supposée nulle : $\varepsilon_p = 0$.

- Déterminer la constante de normalisation C qui intervient dans la loi de probabilité.
- L'une des parois du récipient est percée d'un petit trou circulaire de centre O et de diamètre d suffisamment petit pour ne pas perturber l'équilibre du gaz. On suppose que les atomes ne peuvent que sortir du récipient (aucun atome ne peut y entrer). On note $N(t)$ le nombre d'atomes dans le récipient à l'instant t .
 - Dans quel volume dV sont situés les atomes qui traversent le trou entre t et $t + dt$ avec un vecteur vitesse $\vec{v}$ de norme v et dont la direction est repérée par les angles θ et φ indiqués sur la figure ci-dessous ?
 
 - Quel est alors le nombre moyen $\delta\bar{N}_{\vec{v}}$ d'atomes qui sont situés dans ce volume, avec un vecteur vitesse $\vec{v}$?
 - En déduire le nombre moyen d'atomes $\delta\bar{N}$ qui traversent le trou entre t et $t + dt$ pour toutes les valeurs possibles de θ , φ et v . On écrira le résultat sous la forme d'une intégrale que l'on calculera.
- Les hypothèses de travail étant celles de la question précédente, quelle est la relation entre $N(t)$, $N(t+dt)$ et $\delta\bar{N}$? En déduire une équation différentielle satisfaite par $N(t)$. En donner la solution et introduire un temps caractéristique τ pour cette fuite de gaz.
- Calculer en fonction de τ la durée Δt au bout de laquelle la pression $P(t)$ dans le récipient est divisée par 2. Proposer une application numérique pour un trou de dimension typique $d = 0,1 \text{ mm}$