

Exercice 5

Considérons des spins indépendants et discernables soumis à un champ magnétique. Ils peuvent être soit parallèles (ce qui signifie ici que c'est parallèle et dans le même sens) au champ, dans l'état $|\uparrow\rangle$ d'énergie $-\mu_B B$, soit antiparallèles (sens opposé) au champ, dans l'état $|\downarrow\rangle$ d'énergie $\mu_B B$, où μ_B est le magnéton de bohr et B l'intensité du champ magnétique.

- 1) Exprimer la fonction z de partition pour un spin.
- 2) Quelle est la probabilité de trouver le spin parallèle au champ B ? Discuter des limites à basse et haute températures.
- 3) Quels sont les états accessibles pour deux spins et leur énergie? Et pour trois spins? Donner les valeurs des facteurs de dégénérescence associés aux différentes énergies.
- 4) Calculer $Z(2\text{spins}) = z^2$ de deux manières.
- 5) Faire de même pour $Z(3\text{ spins})$.
- 6) Calculer l'énergie moyenne associée (pour 2 spins et pour 3 spins). Si l'on cherchait à obtenir le plus directement possible ce dernier résultat, quelle serait la démarche la plus simple?

1. C'est un système à 2 niveaux, en notant $\epsilon = \mu_B B$, la fonction de partition s'écrit $z = e^{\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon}$

donc $z = 2 \cosh(\beta\epsilon)$

2. $p_- = p(E = -\epsilon) = \frac{1}{z} e^{\beta\epsilon}$

donc $p_- = \frac{e^{\beta\epsilon}}{2 \cosh(\beta\epsilon)}$

BT : $\beta\epsilon \gg 1 \Rightarrow p_- = 1$

HT : $\beta\epsilon \ll 1 \Rightarrow p_- = 1/2$

3. pour 2 spins : 4 états possibles :

spin 1	spin 2	énergie
$\uparrow$	$\uparrow$	-2ϵ
$\uparrow$	$\downarrow$	0
$\downarrow$	$\uparrow$	0
$\downarrow$	$\downarrow$	2ϵ

donc 3 niveaux d'énergie :

énergie	facteur de dégénérescence
-2ϵ	1
0	2
2ϵ	1

↑ nombre d'états ayant cette énergie

pour 3 spins : 8 états possibles :

spin 1	spin 2	spin 3	énergie
$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	-3ϵ
$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$-\epsilon$
$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$-\epsilon$
$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	ϵ
$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	ϵ
$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$-\epsilon$
$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	ϵ
$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	3ϵ

donc 4 niveaux d'énergie :

énergie	facteur de dégénérescence
-3ε	1
$-\varepsilon$	3
ε	3
3ε	1

4. 1^o méthode : $Z(2 \text{ spins}) = z^2 = 4 \text{ch}^2(\beta\varepsilon)$

2^o méthode : $Z(2 \text{ spins}) = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$ où g_i est le facteur de dégénérescence associé à l'énergie E_i

$$\Rightarrow Z(2 \text{ spins}) = e^{2\beta\varepsilon} + 2 + e^{-2\beta\varepsilon}$$

$$= 2(1 + \text{ch}(2\beta\varepsilon))$$

$$\text{Donc, } \text{ch}^2(x) = \left(\frac{e^x + e^{-x}}{2} \right)^2$$

$$= \frac{e^{2x} + e^{-2x} + 2}{4}$$

$$= \frac{1}{2} (1 + \text{ch}(2x))$$

donc $4 \text{ch}^2(x) = 2(1 + \text{ch}(2x))$
 On retrouve bien le même résultat avec les 2 méthodes.

5. Même principe ... $Z(3 \text{ spins}) = z^3 = 8 \text{ch}^3(\beta\varepsilon)$

$$\text{et } Z(3 \text{ spins}) = e^{3\beta\varepsilon} + 3e^{\beta\varepsilon} + 3e^{-\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon}$$

$$= 2 \text{ch}(3\beta\varepsilon) + 6 \text{ch}(\beta\varepsilon)$$

On peut vérifier l'adéquation entre les 2 résultats ...

6. Le plus efficace est de calculer $\langle E(2 \text{ spins}) \rangle = - \frac{2}{\partial \beta} \ln(Z(2 \text{ spins}))$

D'où, comme $Z(2 \text{ spins}) = z^2$ et donc $\ln(Z(2 \text{ spins})) = 2 \ln(z)$

$$\langle E(2 \text{ spins}) \rangle = - \frac{\partial 2 \ln(z)}{\partial \beta} = 2 \cdot \left(- \frac{\partial \ln(z)}{\partial \beta} \right) = 2 \langle E \rangle$$

où $\langle E \rangle = - \varepsilon \text{th}(\beta\varepsilon)$, calcul habituel pour le système à 2 niveaux.

De même, $\langle E(3 \text{ spins}) \rangle = 3 \langle E \rangle$.

Exercice 6

On définit la mobilité d'un type de particules dans un certain milieu comme le coefficient de proportionnalité entre une force subie par les particules et la vitesse limite atteinte sous l'effet de cette force : $\vec{v}_{lim} = \mu \vec{f}$. On note U l'énergie potentielle dont dérive cette force.

A l'équilibre, deux effets se compensent : un flux de particules ϕ_f dans le même sens que $\vec{f}$ associé au déplacement des particules sous l'action de $\vec{f}$ et un flux de particules ϕ_D en sens opposé associé à la diffusion de particules du fait d'un gradient de la concentration n_V en particules.

On considère une situation 1D avec $\vec{f} = f \vec{e}_x$.

1) Faire un schéma en indiquant les sens de $\vec{f}$, $\vec{v}_{lim}$, $\vec{grad}(U)$ et $\vec{grad}(n_V)$.

2) Déterminer $n_V(x)$. On notera $n_0 = n_V(z=0)$.

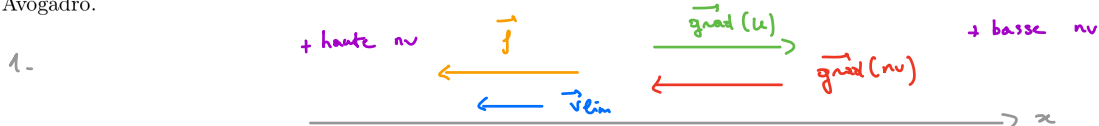
3) Donner l'expression du flux de particules ϕ_f en précisant l'orientation de la surface pour qu'il soit positif.

4) Donner l'expression du flux de particules ϕ_D en précisant l'orientation de la surface pour qu'il soit positif.

On donne la loi de Fick relative à la diffusion de particules : $\vec{j}_n = -D \vec{grad}(n_V)$.

5) En déduire la relation d'Einstein $D = \mu k_B T$.

6) En admettant que l'on puisse mesurer μ et D , expliquer pourquoi cette relation a permis de mesurer le nombre d'Avogadro.



2. La probabilité d'avoir une particule entre x et $x+dx$ s'écrit :

$$p(x, dx) = \underbrace{\frac{1}{Z}}_{\text{densité de probabilité } g(x)} e^{-\beta U} dx = g(x) dx$$

On note $g(x)$ la densité de proba pour ne pas confondre avec la force $f = -f \vec{e}_x$

La condition de normalisation donne $\int_0^\infty g(x) dx = 1$, d'où : $Z = \int_0^\infty e^{-\beta U} dx$

Or, $\vec{f} = -f \vec{e}_x$ avec f constante, et $\vec{f} = -\vec{grad}(U) = -\frac{dU}{dx} \vec{e}_x$

donc $\frac{dU}{dx} = f$, donc $U = fx$ (en prenant $U(x=0)=0$, le choix de la constante n'a pas d'importance) -

Ainsi, $Z = \int_0^\infty e^{-\beta f x} dx = \left[-\frac{1}{\beta f} e^{-\beta f x} \right]_0^\infty = \frac{1}{\beta f}$

N particules au total dans le volume de section S entre $x=0$ et $x \rightarrow \infty$

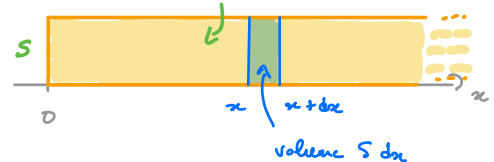
Donc $g(x) = \beta f e^{-\beta U}$

Le nombre de particules dans le volume de section S entre x et $x+dx$ s'écrit

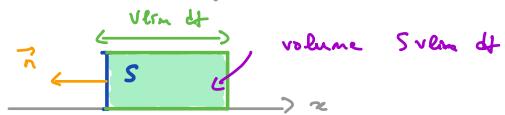
$p(x, dx) \cdot N$, et d'autre part $n_V(x) S dx$.

D'où $N g(x) dx = n_V(x) S dx$, soit $n_V(x) = \frac{N}{S} g(x) = \frac{N}{S} \beta f e^{-\beta U}$

En notant $n_0 = \frac{N \beta f}{S}$, finalement $n_V(x) = n_0 e^{-\beta U}$



3. Sous l'influence de $\vec{f}$ les particules se déplacent vers la gauche, donc ϕ_f est positif si on prend $\vec{n} = -\vec{e}_x$



Les particules qui vont, sous l'action de $\vec{f}$,

se déplaçant à la vitesse v_{lim} vers la gauche, traverser S entre t et $t+dt$

sont, à l'instant t , contenues dans le volume $S \cdot v_{\text{lim}} \cdot dt$, il y en a donc $n \cdot S \cdot v_{\text{lim}} \cdot dt$, et donc $\Phi_f = n \cdot S \cdot v_{\text{lim}}$

4. Le flux Φ_D associé à la diffusion de particules due au gradient de concentration

s'écrit $\Phi_D = \iint_S \vec{j}_n \cdot d\vec{S} = \iint_S -D \vec{\text{grad}}(n) \cdot \vec{e}_x dS$ Cette fois, on prend $\vec{n} = \vec{e}_x$, le flux Φ_D étant "vers la droite"

Or, $\vec{\text{grad}}(n) = \frac{\partial n}{\partial x} \vec{e}_x$,

donc $\Phi_D = \iint_S -D \frac{\partial n}{\partial x} dS = -D \frac{\partial n}{\partial x} S$

Mais $n = n_0 e^{-\beta u}$, donc $\frac{\partial n}{\partial x} = n_0 e^{-\beta u} (-\beta) \frac{\partial u}{\partial x} = -\beta n_0 e^{-\beta u} f$

Donc $\Phi_D = D S \beta n_0 f e^{-\beta u}$ soit $\Phi_D = D S \beta f n$

5. A l'équilibre les flux se compensent, donc $\Phi_f = \Phi_D$, d'où :

$n \cancel{v} \cancel{v}_{\text{lim}} = D \cancel{\beta} f \cancel{n}$ soit $v_{\text{lim}} = D \beta f = \frac{D f}{k_B T}$

enfin, $v_{\text{lim}} = \mu f$, donc $\mu \cancel{f} = \frac{D \cancel{f}}{k_B T}$

et donc $D = \mu k_B T$

6. Cette relation, dite relation d'Einstein, a permis de déterminer la constante de Boltzmann. Comme $R = N_A k_B$ et que l'on peut mesurer R (via l'équation des gaz parfaits), on peut en déduire la valeur du nombre d'Avogadro —

Exercice 7

On s'intéresse à la distribution des vitesses dans un gaz parfait à une température T donnée.

1. On commence avec un modèle 1D : déterminer la probabilité pour qu'une particule de masse m ait une vitesse selon (Ox) comprise entre v_x et $v_x + dv_x$.
2. On se place maintenant en 3D. Montrer que la probabilité pour une particule de masse m d'avoir une vitesse v à dv près s'écrit :

$$p(v, dv) = (2\pi k_B T / m)^{-3/2} 4\pi v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T}\right) dv$$

On donne $\int_0^{+\infty} x^2 \exp(-ax^2) = \frac{\pi^{1/2}}{4a^{3/2}}$.

3. En déduire les expressions de la vitesse la plus probable, de la vitesse moyenne et de la vitesse quadratique moyenne pour une particule de masse m à une température T donnée.
4. Faire l'application numérique à 300K pour O_2 , H_2 et N_2 .

1. L'énergie cinétique d'une particule de masse m est $ec = \frac{1}{2} m v_x^2$,
et $p(v_x, dv_x) = f(x) dv_x$ où $f(x) = \frac{1}{Z} e^{-\beta ec}$ est la densité de probabilité.

Donc $f(x) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \frac{m v_x^2}{2}}$

et la normalisation impose $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dv_x = 1$ donc $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{Z} e^{-\beta \frac{m v_x^2}{2}} dv_x = 1$

et donc $Z = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{m v_x^2}{2}} dv_x$

Donc, $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

D'où $Z = \sqrt{\frac{e\pi}{\beta m}}$

soit

$$Z = \sqrt{\frac{2k_B \pi T}{m}}$$

et donc $p(v_x, dv_x) = \sqrt{\frac{m}{2k_B \pi T}} e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}} dv_x$

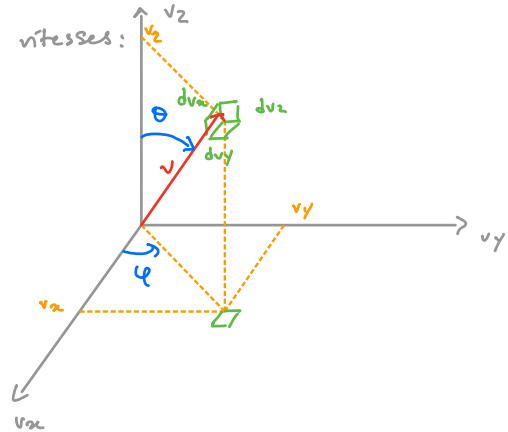
2. Commençons par écrire la probabilité pour qu'une particule ait une vitesse selon (Ox) entre v_x et $v_x + dv_x$ et une vitesse selon (Oy) entre v_y et $v_y + dv_y$ et une vitesse selon (Oz) entre v_z et $v_z + dv_z$.
On peut considérer ces 3 conditions comme indépendantes et faire le produit de ces 3 probabilités :

$$\begin{aligned} p(v_x, dv_x, v_y, dv_y, v_z, dv_z) &= p(v_x, dv_x) \times p(v_y, dv_y) \times p(v_z, dv_z) \\ &= \left(\sqrt{\frac{m}{2k_B \pi T}} \right)^3 \cdot e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}} \cdot e^{-\frac{m v_y^2}{2k_B T}} \cdot e^{-\frac{m v_z^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z \\ &= e^{-\frac{m}{2k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}} \end{aligned}$$

Donc $p(v_x, dv_x, v_y, dv_y, v_z, dv_z) = \left(\frac{2k_B \pi T}{m}\right)^{-3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z$

Cela rassemble beaucoup au résultat demandé, en particulier on fait apparaître le $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ dans l'exponentielle - Mais $p(v_x, dv_x, v_y, dv_y, v_z, dv_z)$ n'est pas la même chose que $p(v, dv)$, on peut l'illustrer en considérant le "volume" associé dans l'espace des vitesses:

La probabilité $p(v_x, dv_x, v_y, dv_y, v_z, dv_z)$ est celle que le vecteur vitesse "pointe" dans le cube de cotés dv_x, dv_y, dv_z centré en v_x, v_y, v_z .



La probabilité $p(v, dv)$ impose seulement que la norme de $\vec{v}$ soit entre v et $v + dv$, cela laisse beaucoup plus de

possibilités: $\vec{v}$ doit "pointer" dans une coquille sphérique entre v et $v + dv$

On a ainsi $p(v, dv) = \int\!\!\!\int\limits_{\text{toutes les directions}} p(v_x, dv_x, v_y, dv_y, v_z, dv_z)$



tous ces $\vec{v}$ vérifient la condition

En utilisant les coordonnées sphériques, $dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin(\theta) dv d\theta d\varphi$

$$\begin{aligned} \text{et } p(v, dv) &= \int\!\!\!\int\limits_{\text{toutes les directions}} \left(\frac{2k_B \pi T}{m}\right)^{-3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 \sin(\theta) dv d\theta d\varphi \\ &= \left(\frac{2k_B \pi T}{m}\right)^{-3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv \times \underbrace{\int_0^\pi \sin(\theta) d\theta}_2 \times \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} \end{aligned}$$

D'où $p(v, dv) = \left(\frac{2k_B \pi T}{m}\right)^{-3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$

Ce résultat est appelé distribution des vitesses de Maxwell

3. On note $f(v) = \left(\frac{2k_B \pi T}{m}\right)^{-3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} = \alpha v^2 e^{-av^2}$ $a = \frac{m}{2k_B T}$

vitesses la + probable: pour $\frac{df}{dv} = 0$, donc $2v e^{-av^2} + v^2 (-2av) e^{-av^2} = 0$

donc $1 - av^2 = 0$ et donc $v = \sqrt{1/a}$

soit $v_{pp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$

vitesse moyenne : $\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv$

$$= \int_0^{\infty} \alpha v^3 e^{-av^2} dv$$

intégration par parties

$$g(v) = v^2$$

$$g'(v) = 2v$$

$$h'(v) = v e^{-av^2}$$

$$h(v) = -\frac{1}{2a} e^{-av^2}$$

$$= \alpha \left(\underbrace{\left[-\frac{1}{2a} v^2 e^{-av^2} \right]_0^{\infty}}_0 - \int_0^{\infty} -\frac{v}{a} e^{-av^2} dv \right)$$

$$= \frac{\alpha}{a} \int_0^{\infty} v e^{-av^2} dv = \frac{\alpha}{a} \left[-\frac{1}{2a} e^{-av^2} \right]_0^{\infty} = \frac{\alpha}{2a^2}$$

On remplace : $\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{-3/2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2$

$$= 2\pi \cdot \pi^{-3/2} \cdot \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

$$= \left(\frac{4}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

D'où

$$\boxed{\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}}$$

vitesse quadratique moyenne : $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ avec $\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$

donc $\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} \alpha v^4 e^{-av^2} dv$

$$g(v) = v^3$$

$$g'(v) = 3v^2$$

$$h'(v) = v e^{-av^2}$$

$$h(v) = -\frac{1}{2a} e^{-av^2}$$

$$= \alpha \left(\underbrace{\left[-\frac{v^3}{2a} e^{-av^2} \right]_0^{\infty}}_{=0} - \int_0^{\infty} -\frac{3v^2}{2a} e^{-av^2} dv \right)$$

$$= \frac{3\alpha}{2a} \int_0^{\infty} v^2 e^{-av^2} dv = \frac{3\alpha}{2a} \frac{\pi^{1/2}}{4 a^{3/2}}$$

donné dans l'énoncé - on pourrait faire une seconde SPP -

D'où $\langle v^2 \rangle = \frac{3}{8} \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} \cdot \pi^{1/2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{5/2}$

$$= \frac{3}{2} \cdot \frac{2k_B T}{m} = \frac{3k_B T}{m}$$

Donc

$$\boxed{u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}}$$

On retrouve facilement ce résultat avec l'équipartition :

$$\langle \epsilon_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \text{ (pour 1 particule)}$$

$$\text{et } \langle \epsilon_c \rangle = \langle \frac{1}{2} m u^2 \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{m u^2}{2}$$

$$\text{donc } \frac{3}{2} k_B T = \frac{m u^2}{2} \Rightarrow u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

4. On déduit la masse d'une particule de $m = \frac{h}{\lambda_g}$ -

	O ₂	N ₂	H ₂
v _{pp}	395	422	1580
$\langle v \rangle$	445	476	1782
$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$	483	517	1934

à 300 K -

vitesse en m.s⁻¹

on constate que ces 3 vitesses
sont du même ordre -

Exercice 8

On considère un ensemble de N atomes placés aux nœuds d'un réseau cristallin (on les considérera donc comme des particules discernables). Ils possèdent un moment magnétique permanent, dont la projection sur une axe (Oz) quelconque est quantifiée : $m_z = g\mu_B j$ où g et μ_B sont des constantes, et j un entier pouvant varier entre $-J$ et $+J$. On impose au cristal un champ magnétique $\vec{B} = B\vec{e}_z$.

1. Donner l'expression de l'énergie potentielle d'un atome (du fait de son moment magnétique) dans le champ B .
2. Montrer que la fonction de partition pour un atome du cristal s'écrit, avec $x = \beta g\mu_B B$:

$$z = \left(\frac{\text{sh}(x(J+1/2))}{\text{sh}(x/2)} \right)$$

3. En déduire que l'énergie moyenne du cristal plongé dans le champ magnétique vaut :

$$\langle E \rangle = -N g\mu_B B ((J+1/2) \coth(x(J+1/2)) - 1/2 \coth(x/2))$$

4. En déduire la valeur moyenne du moment magnétique total $\langle \vec{m} \rangle$.
5. Vérifier que dans le cas limites basse température le moment magnétique total obtenu est le même qu'en considérant que tous les atomes ont leur moment magnétique « complètement aligné sur le champ $\vec{B}$ », i.e $j = J$.
6. Montrer que dans le cas limites haute température $\langle \vec{m} \rangle$ est proportionnel à $\vec{B}/T$ (loi de Curie). On donne $\coth(x) \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$ pour $x \ll 1$.

1. $e_p = -\vec{m} \cdot \vec{B} = -m_z B = -g\mu_B j B$

Soit $e_p = -\alpha j$ avec $\alpha = g\mu_B B$ j entier entre $-J$ et $+J$.

2. Pour un atome : $z = \sum_{j=-J}^{+J} e^{-\beta e_p} = \sum_{j=-J}^{+J} e^{\beta \alpha j} = \sum_{j=-J}^{+J} e^{xj}$ avec $x = \alpha\beta$

on pose $j' = j + J$: $z = \sum_{j'=0}^{2J} e^{x(j'-J)} = e^{-xJ} \sum_{j'=0}^{2J} e^{xj'}$

Donc, $\sum_{j'=0}^{2J} e^{xj'} = \frac{1 - (e^x)^{2J+1}}{1 - e^x} = \frac{1 - e^{(2J+1)x}}{1 - e^x}$

Donc $z = e^{-Jx} \frac{1 - e^{(2J+1)x}}{1 - e^x} = \frac{e^{-(J+1/2)x} (1 - e^{(2J+1)x})}{e^{-x/2} (1 - e^x)}$

$$= \frac{e^{-(J+1/2)x} - e^{(J+1/2)x}}{e^{-x/2} - e^{x/2}} = \frac{-2 \text{sh}((J+1/2)x)}{-2 \text{sh}(x/2)}$$

On obtient bien $z = \frac{\text{sh}((J+1/2)x)}{\text{sh}(x/2)}$

3. N particules indépendantes discernables, donc $Z = z^N$

$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$ et $\ln(Z) = N \ln(z)$ donc $\langle E \rangle = -N \frac{\partial \ln(z)}{\partial \beta}$

on calcule $\frac{\partial \ln(z)}{\partial \beta} = \frac{\partial \ln(z)}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial \beta}$:

$$\frac{\partial \ln(z)}{\partial x} = \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial x} = \frac{\text{sh}(x/2)}{\text{sh}((J+1/2)x)} \frac{((J+1/2) \text{ch}(x/2) \text{sh}(x/2) - \frac{1}{2} \text{ch}(x/2) \text{sh}((J+1/2)x))}{\text{sh}^2(x/2)}$$

$$= (J+1/2) \coth((J+1/2)x) - \frac{1}{2} \coth(x/2)$$

et $\frac{\partial x}{\partial \beta} = \alpha = g \mu_B B$

Donc $\langle E \rangle = -N g \mu_B B \left((J+1/2) \coth((J+1/2)x) - 1/2 \coth(x/2) \right)$

4. $e_p = -\vec{m} \cdot \vec{B}$ pour une particule

Pour les N particules, $\langle E \rangle = \langle N e_p \rangle = N \langle e_p \rangle = N \langle -\vec{m} \cdot \vec{B} \rangle$

On, $\vec{m} \cdot \vec{B} = m_z B$ donc $\langle E \rangle = -N \langle m_z B \rangle = -NB \langle m_z \rangle$

et donc $\langle m_z \rangle = -\frac{\langle E \rangle}{NB}$, donc $\langle \vec{m} \rangle = \langle m_z \rangle \vec{e}_z = -\frac{\langle E \rangle}{NB} \vec{e}_z$

finallement, $\langle \vec{m} \rangle = g \mu_B \vec{e}_z \left((J+1/2) \coth((J+1/2)x) - 1/2 \coth(x/2) \right)$

$T(x)$

5. Basse température : $x = \alpha \beta = \frac{g \mu_B B}{k_B T} \gg 1$

Alors $\coth((J+1/2)x) = 1$ et $\coth(x/2) = 1$

et tout le terme entre parenthèses $T(x)$ vaut $(J+1/2) - 1/2 = J$

donc $\langle \vec{m} \rangle = J g \mu_B \vec{e}_z$

cela correspond bien à $j = J$ pour les N atomes : tous les moments magnétiques sont condensés dans leur état de plus basse énergie à basse température.

6. Haute température : $x \ll 1$

Comme d'une manière $g \frac{k_B}{2} \coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$ pour $x \ll 1$, $\coth(x/2) = \frac{2}{x} + \frac{x}{6}$

et $\coth((J+1/2)x) = \frac{1}{(J+1/2)x} + \frac{1}{3} (J+1/2)x$

Donc $T(x) = \frac{1}{x} + \frac{(J+1/2)^2}{3} x - \frac{1}{x} - \frac{x}{12}$

Finallement, $\langle \vec{m} \rangle = \frac{g \mu_B}{3} \vec{e}_z \left((J+1/2)^2 - 1/4 \right) x$ avec $x = \frac{g \mu_B B}{k_B T}$

et donc $\langle \vec{m} \rangle = \frac{(g \mu_B)^2}{3 k_B} \left((J+1/2)^2 - 1/4 \right) \cdot \frac{1}{T} \vec{B}$

A haute température, $\langle \vec{m} \rangle$ est proportionnel à $\vec{B}$ et dans le même sens (paramagnétisme) et en $1/T$ (loi de Curie) -

Exercice 9

1. Expliquer brièvement pourquoi la molécule d'eau est polaire. Donner un ordre de grandeur de son moment dipolaire.

2. On définit la polarisabilité α d'un milieu par la relation $\vec{p} = \alpha \epsilon_0 \vec{E}$. Quelle est la dimension de α ?

Des molécules d'eau de moment dipolaire $\vec{p}_0$ et à une température T fixée sont soumises à un champ électrique $\vec{E}$, constant et uniforme.

3. Quel est l'effet du champ sur une molécule d'eau ? Qu'en est-il si l'on tient compte de l'agitation thermique ?

4. Montrer que la valeur moyenne de la projection (sur la direction du champ électrique) du moment dipolaire d'une molécule d'eau s'écrit, en posant $x = \frac{p_0 E}{k_B T}$:

$$\langle p_z \rangle = p_0 \left(\coth(x) - \frac{1}{x} \right)$$

5. Commenter (déterminer $\langle p_z \rangle$) les cas haute température et basse température. On donne $\coth(x) \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$ pour $x \ll 1$.

6. On se place dans le cas haute température.. Calculer la polarisabilité due à l'orientation des molécules d'eau pour $T = 300$ K. Donner, toujours à 300 K, un ordre de grandeur du champ à partir duquel $x \ll 1$ n'est plus vérifié. (on rappelle $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ et $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ SI}$)



L'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène et attire vers lui les doublets liants. On peut prévoir un ordre de grandeur de $p = e \cdot l$ où l est la longueur de liaison, de l'ordre de 10^{-10} m .

Donc $p \sim 10^{-29} \text{ C.m}$ ($1,85 \text{ Debye} = 1,85 \cdot \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} = 0,62 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$).

2. $\vec{p} = \alpha \epsilon_0 \vec{E}$, on peut utiliser $E = \frac{q}{4\pi \epsilon_0 r^2}$ donc $\epsilon_0 E = \frac{q}{4\pi \epsilon_0 r^2}$

C.m^{-2} C.m^{-2}

donc $\alpha = \frac{p}{\epsilon_0 E}$ $\Rightarrow$ α est en m^3 ,
donc homogène à un volume

3. Les molécules ont tendance à aligner leur moment dipolaire sur le champ électrique, ce qui est contrarié par l'agitation thermique. On peut prévoir qu'à basse température tous les dipôles sont alignés sur $\vec{E}$ donc $\langle \vec{p} \rangle = p_0 \vec{e}_z$ ($\vec{e}_z$ étant la direction du champ $\vec{E} = E \vec{e}_z$) et à haute température les dipôles ont des orientations aléatoires et donc $\langle \vec{p} \rangle = \vec{0}$ (ce que l'on va affiner par la suite).

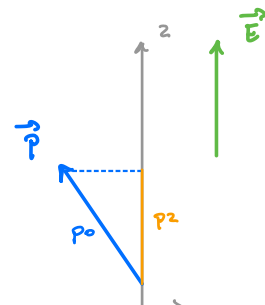
4. $e_p = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -p_z E$

La probabilité d'avoir une énergie entre

e_p et $e_p + de_p$ s'écrit :

$$p(e_p, de_p) = \frac{1}{2} e^{-\beta e_p} de_p$$

La projection p_z peut varier de $+p_0$ à $-p_0$, donc e_p de $-p_0 E$ à $+p_0 E$,



donc la condition de normalisation donne :

$$\int_{-p_0 E}^{p_0 E} \frac{1}{Z} e^{-\beta e p} dp = 1 \quad \text{donc} \quad Z = \int_{-p_0 E}^{p_0 E} e^{-\beta e p} dp$$

$$= \left[-\frac{1}{\beta} e^{-\beta e p} \right]_{-p_0 E}^{p_0 E}$$

$$= \frac{1}{\beta} \left(-e^{-\beta p_0 E} + e^{\beta p_0 E} \right)$$

$$= \frac{1}{\beta} \cdot 2 \operatorname{sh}(\beta p_0 E)$$

Donc $Z = \frac{2}{\beta} \operatorname{sh}(x)$ avec $x = \beta p_0 E = \frac{p_0 E}{k_B T}$

on en déduit l'énergie moyenne (pour une molécule) :

$$\langle e p \rangle = - \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \quad \text{avec} \quad \ln(Z) = \ln(2) - \ln(\beta) + \ln(\operatorname{sh}(x))$$

$$\text{donc} \quad \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = 0 - \frac{1}{\beta} + \frac{\partial x}{\partial \beta} \cdot \frac{1}{\operatorname{sh}(x)} \operatorname{ch}(x) = -\frac{1}{\beta} + p_0 E \coth(x)$$

$$\text{D'où} \quad \langle e p \rangle = \frac{1}{\beta} - p_0 E \coth(x) = p_0 E \left(\frac{1}{\beta p_0 E} - \coth(x) \right)$$

$$\text{Soit} \quad \langle e p \rangle = p_0 E \left(\frac{1}{x} - \coth(x) \right)$$

$$\text{Enfin,} \quad \langle e p \rangle = \langle -\vec{p} \cdot \vec{E} \rangle = \langle -p_z E \rangle = -\langle p_z \rangle E$$

$$\text{D'où} \quad \langle p_z \rangle = - \frac{\langle e p \rangle}{E} = - \frac{p_0 E}{E} \left(\frac{1}{x} - \coth(x) \right)$$

et donc $\langle p_z \rangle = p_0 \left(\coth(x) - \frac{1}{x} \right)$

5. basse température : $x = \frac{p_0 E}{k_B T} \gg 1$, donc $\coth(x) = 1$ et $\frac{1}{x} = 0$

et donc $\langle p_z \rangle = p_0$ comme prévu qualitativement au 3-

haute température : $x \ll 1$ et alors $\coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$, et donc $\coth(x) - \frac{1}{x} = \frac{x}{3}$

$$\text{d'où} \quad \langle p_z \rangle = \frac{p_0 x}{3} \quad \text{soit} \quad \langle p_z \rangle = \frac{p_0^2}{3 k_B T} E, \quad \text{donc} \quad \langle \vec{p} \rangle = \frac{p_0^2}{3 k_B T} \vec{E}$$

à "très haute température" on tend à avoir $\langle \vec{p} \rangle = \vec{0}$ comme prévu au 3, mais on a ici une approximation plus fine -

6. $\vec{p} = \frac{p_0^2}{3 k_B T} \vec{E}$ et on pose $\vec{p} = \epsilon \alpha \vec{E}$, donc

$$\alpha = \frac{p_0^2}{3 \epsilon k_B T}$$

polarisabilité en $1/T$:
loi de Curie

A.N : pour $T = 300 \text{ K}$, $\alpha = 3,5 \cdot 10^{-28} \text{ m}^{-3}$

c'est de l'ordre de grandeur du volume de la molécule !

$\alpha = \frac{p_0 E}{k_B T}$, donc $\alpha \ll 1$ donne $\frac{p_0 E}{k_B T} \ll 1$, et donc $E \ll \frac{k_B T}{p_0} = E_0$

A.N : $E_0 = 6,7 \cdot 10^8 \text{ V.m}^{-1}$