

## T.D. Θ4 : Thermodynamique statistique

### Exercice 1 Atmosphère adiabatique

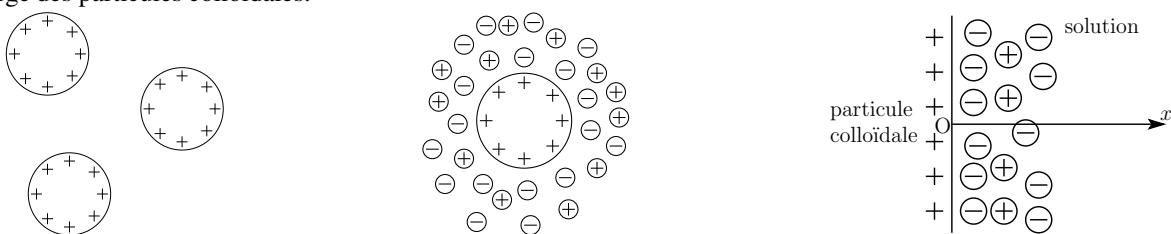
Pour l'air atmosphérique de la troposphère (partie de l'atmosphère la plus proche du sol terrestre) le modèle de l'atmosphère adiabatique est plus réaliste que le modèle de l'atmosphère isotherme. Dans ce modèle, la pression locale  $P(z)$  et la masse volumique  $\mu(z)$  sont supposées vérifier la relation  $P(z)\mu^{-\gamma}(z) = C^{\text{te}}$ , où  $\gamma = 7/5$  est le rapport des capacités thermiques à pression constante et à volume constant de l'air qui est assimilé à un gaz parfait de masse molaire  $M = 29,0 \text{ g.mol}^{-1}$ . L'accélération de la pesanteur est supposée uniformément égale à  $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$ .

1. On note  $T(z)$  la température à l'altitude  $z$ . Montrer que  $P^{1-\gamma}(z)T^\gamma(z) = C^{\text{te}}$ .
2. Établir que  $\frac{dT}{dz} = -\Gamma$  où  $\Gamma$  est une constante que l'on exprimera en fonction de  $M$ ,  $g$ ,  $\gamma$  et la constante des gaz parfaits  $R$ . Calculer numériquement  $\Gamma$ . Expliquer pourquoi ce modèle n'est pas applicable sur toute la hauteur de l'atmosphère.
3. Exprimer  $P(z)$  en fonction de  $P(0)$ ,  $T(0)$ ,  $\Gamma$ ,  $\gamma$  et  $z$ .

### Exercice 2 Flocculation des colloïdes

Un colloïde est une solution dans laquelle se trouvent des particules (colloïdales) chargées (en surface) et en suspension. Ces particules, grosses à l'échelle microscopique, se repoussent les unes les autres à cause de l'interaction électrostatique. Si elles n'étaient pas chargées, les particules s'agglomèreraient, ie le colloïde coagulerait/floculerait.

En rajoutant un électrolyte dans la solution (par ex NaCl, ie  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ), on peut faire floculer le colloïde car il y a écrantage de la charge des particules colloïdales.



Le but de l'exercice est d'étudier un modèle grossier de ce phénomène. On s'intéresse à une particule colloïdale. Celle-ci étant "grosse", on utilise un modèle unidimensionnel, valable suffisamment près de la particule. Le potentiel et le champ électrique ne dépendent donc que de  $x$ .

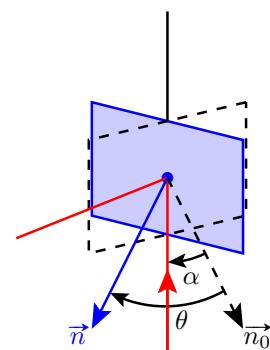
1. Ecrire l'équation de POISSON satisfaite par le potentiel  $V(x)$ .
2. On admet que la densité particulaire d'ions  $\text{Na}^+$  vaut  $n_+(x) = n_0 e^{-\frac{eV(x)}{k_B T}}$  et que celle d'ions  $\text{Cl}^-$  vaut  $n_-(x) = n_0 e^{\frac{eV(x)}{k_B T}}$ . Commenter ces expressions. En admettant que  $\lim_{x \rightarrow \infty} V(x) = 0$ , quels commentaires peut-on faire sur les valeurs limites de  $n_+(x)$  et  $n_-(x)$  loin du colloïde ?
3. Calculer  $\rho(x)$  et en déduire l'équation différentielle satisfaite par  $V(x)$ .
4. En supposant que  $k_B T \gg eV(x)$ , montrer que cette équation se réécrit  $\frac{d^2V}{dx^2} - \frac{1}{D^2}V = 0$ , où  $D$  est la distance d'écran de Debye dont on donnera l'expression.
5. Résoudre cette équation avec la condition  $\lim_{x \rightarrow \infty} V(x) = 0$ , et en posant  $V(x=0^+) = V_0$ .
6. Que vaut le champ électrique à l'intérieur d'une particule colloïdale (ne pas raisonner sur le modèle unidimensionnel ici) ? En déduire la valeur du champ électrique en  $x = 0^+$ , en fonction de la densité surfacique de charge  $\sigma$  portée par la particule colloïdale.
7. Trouver le champ électrique  $E(x)$  dans la solution. Que se passe-t-il si  $n_0$  augmente ? Conclusion ?

### Exercice 3 Expérience de KAPPLER

L'expérience de KAPPLER (1931) a permis de mesurer la constante 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  $\theta$  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.

1. Un rayon lumineux arrivant sur le miroir fait un angle  $\alpha$  avec  $\vec{n}_0$ . Quel est l'angle  $\alpha'$  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  $\theta$  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  $\theta$  fluctue autour de 0.
  - a. En utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie exprimer  $\langle \theta^2 \rangle$ .
  - b. Avec les données suivantes,  $T = 287,1 \text{ K}$ ,  $C = 9,428 \cdot 10^{-16} \text{ kg.m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$  et  $L = 0,865 \text{ m}$ , KAPPLER a mesuré la moyenne  $\langle d^2 \rangle = 1,250 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ . Quelle valeur de la constante de BOLTZMANN a-t-il trouvée ?
3. Le fil était en quartz, de longueur  $\ell$  et de diamètre  $\delta$ , et sa constante de raideur est  $C = G \frac{\pi \delta^4}{32\ell}$  où  $G = 31,14 \cdot 10^6 \text{ Pa}$  est le module de rigidité du quartz. En supposant que  $\ell$  était de l'ordre de 1 m, déterminer l'ordre de grandeur de  $\delta$ .



## Exercice 4 Expérience de Jean Perrin

Dans son livre « Les atomes » publié en 1913, JEAN PERRIN décrit des expériences qui lui ont permis de mesurer le nombre d'AVOGADRO. Au terme d'une préparation décrite dans le livre, l'auteur obtient une suspension dans l'eau de grains de gomme-gutte (pigment jaune-orangé) sphériques, ayant tous le même rayon  $a$  de l'ordre du dixième de micron. Il observe ces grains au microscope, l'échantillon étant contenu dans une cuve de  $100\mu\text{m}$  de profondeur. La gomme-gutte est une substance solide de densité  $d = 1,194$ .

- Chaque grain est soumis à son poids et à la poussée d'ARCHIMÈDE (égale à l'opposé du poids de son volume en eau). Montrer que l'énergie potentielle  $E_p(z)$  d'un grain de coordonnée  $z$  le long d'un axe ( $Oz$ ) vertical ascendant est de la forme  $E_p(z) = Az$  où  $A$  est une constante. On exprimera  $A$  en fonction de  $g$ ,  $d$ ,  $a$  et de la masse volumique de l'eau  $\mu_{\text{eau}}$ .
- En faisant l'hypothèse que les grains suivent la loi de BOLTZMANN, déterminer une longueur  $h$ , dépendant de  $A$  et de la température  $T$  de l'échantillon, qui caractérise la répartition des grains selon l'axe ( $Oz$ ). Quel est l'ordre de grandeur de  $h$  à température ambiante ? Commenter.
- Lors d'expériences soignées avec des grains de rayon  $a = 0,212\mu\text{m}$ , PERRIN a trouvé que les concentrations des grains en quatre plans horizontaux équidistants traversant la cuve aux niveaux  $5, 35, 65$  et  $95\mu\text{m}$  sont proportionnelles respectivement aux nombres  $100, 47, 23$  et  $12$ . En déduire une valeur approchée du nombre d'AVOGADRO, sachant que la constante des gaz parfaits vaut  $R = 8,314\text{J.K}^{-1}$ , en prenant pour la température de l'échantillon la valeur (non précisée par l'auteur)  $T = 273\text{K}$ .

## Exercice 5 Systèmes à trois niveaux d'énergie

On considère un système de  $N$  particules indépendantes pouvant exister dans 3 états quantiques d'énergies égales à  $0, \varepsilon$  et  $2\varepsilon$ . Le système est en équilibre avec un thermostat de température  $T$ .

- Qualitativement, quelle est l'énergie moyenne du système si  $k_B T \ll \varepsilon$  ? si  $k_B T \gg \varepsilon$  ? Que vaut-elle si  $k_B T = \varepsilon$  ? Justifier les réponses.
- Qualitativement, quelle est la capacité thermique pour  $k_B T \ll \varepsilon$  ? pour  $k_B T \gg \varepsilon$  ? Justifier les réponses. Que peut-on en déduire ?
- Calculer la capacité thermique quantitativement, et confirmer ces résultats.

## Exercice 6 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  $\varepsilon$ . Les particules, indépendantes entre elles, sont à l'équilibre avec un thermostat de température  $T$ . La probabilité pour une particule d'être dans un état quantique donné est proportionnelle au facteur de BOLTZMANN de cet état.

- Exprimer pour une particule donnée : (i) la probabilité qu'elle soit dans l'état quantique d'énergie nulle ; (ii) la probabilité qu'elle soit dans un état quantique donné d'énergie  $\varepsilon$  ; (iii) la probabilité qu'elle soit au niveau d'énergie nulle ; (iv) la probabilité qu'elle soit au niveau d'énergie  $\varepsilon$ .
- Quelle est la condition pour qu'il y ait, en moyenne, plus de particules d'énergie  $\varepsilon$  que de particules d'énergie nulle ?
- Vers quelle limite tend l'énergie du système lorsque la température tend vers l'infini ?

## Exercice 7 Séparation isotopique par ultracentrifugation

Un cylindre de rayon  $a$  et hauteur  $h$  est rempli d'un gaz parfait de masse molaire  $M$ . Ce cylindre est animé, par rapport au référentiel terrestre supposé galiléen, d'un mouvement de rotation autour de son axe ( $Oz$ ) à la vitesse angulaire  $\omega$ . On admet que le gaz atteint un état d'équilibre dans le référentiel du cylindre et qu'il a une température uniforme  $T$ . On ne tient pas compte de la pesanteur.

- Le référentiel lié au cylindre est-il galiléen ? Vérifier que, dans ce référentiel, l'énergie potentielle d'une molécule de masse  $m^*$  située au point de coordonnées cylindriques  $(r, \theta, z)$  est  $E_p = -\frac{1}{2}m^*\omega^2 r^2$ .
- On note  $n^*(r)$  la densité numérique moléculaire dans le cylindre à distance  $r$  de l'axe ( $Oz$ ). Exprimer  $n^*(r)/n^*(0)$  en fonction de  $M$ ,  $\omega$ ,  $r$ ,  $R$  (constante des gaz parfaits) et  $T$ .
- Le dispositif précédent est à la base de la méthode d'enrichissement de l'uranium par ultracentrifugation. L'hexafluorure d'uranium  $\text{UF}_6$  est introduit dans des cylindres de rayon  $a = 20\text{cm}$  qui tournent à 10000 tours par minute. La température est  $T = 300\text{K}$ .
  - Calculer numériquement  $n^*(a)/n^*(0)$  dans le cas d'une molécule  $^{238}\text{UF}_6$  de masse molaire  $M_{238} = 352\text{g.mol}^{-1}$ , puis dans le cas d'une molécule  $^{235}\text{UF}_6$ .
  - Dans la nature la fraction molaire de l'isotope  $^{235}\text{U}$  est égale à 0,72% et l'opération d'enrichissement doit fournir un combustible contenant entre 3 et 5 % de cet isotope. On note  $x_{235}$  la fraction molaire de molécules d'hexafluorure contenant  $^{235}\text{U}$ . Calculer  $x_{235}(0)/x_{235}(a)$ . Commenter, sachant qu'une installation comporte 100 à 1000 cylindres.

## Exercice 8 Aspect thermodynamique du paramagnétisme

On considère dans un volume  $V$  une population d'un grand nombre de moments magnétiques, de même norme  $\mathcal{M}$ , sans interaction entre eux et plongés dans un champ magnétique extérieur uniforme  $\vec{B} = B \vec{u}_z$ . On rappelle que l'énergie potentielle du dipôle dans le champ est  $\mathcal{E}_p = -\mathcal{M} \cdot \vec{B}$ . On suppose que les dipôles sont soit parallèles à  $\vec{B}$  et de même sens (nombre  $N_1$ ), soit parallèles et de sens contraire (nombre  $N_2$ ). L'ensemble est dans un thermostat qui maintient une température constante  $T$ .

- Déterminer  $N_1$  et  $N_2$  à l'équilibre thermique.
- En déduire le vecteur moment magnétique par unité de volume (ou aimantation) et interpréter les cas limites aux basses et hautes températures.

## Exercice 9 Capacité thermique du dihydrogène gazeux

On s'intéresse à la capacité thermique du dihydrogène  $H_2$  lorsqu'il est gazeux. On rappelle que  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ ,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  et  $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ .

1. L'écart entre deux niveaux d'énergie de translation d'une molécule  $H_2$  est de l'ordre de grandeur de  $\Delta_{\text{trans}} = \frac{\hbar^2}{m^* L^2}$  où  $L$  la taille du récipient dans lequel le gaz est contenu et  $m^* = 3,345 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  est la masse de la molécule. Calculer  $\Theta_{\text{trans}} = \frac{\Delta_{\text{trans}}}{k_B}$  pour une valeur réaliste de  $L$ . 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  $a = 74,14 \text{ pm}$ .
  - a. Vérifier que le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe des noyaux est  $I \simeq \frac{1}{4} m^* a^2$ . Calculer numériquement  $I$ .
  - b. 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 de rotation  $\omega$ . En déduire une expression de  $E_c$  en fonction de  $L$  et  $I$  uniquement.
  - c. En mécanique 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  $\ell(\ell+1)\hbar^2$  où  $\ell$  est un entier positif ou nul. Exprimer le plus petit écart  $\Delta_{\text{rot}}$  entre deux niveaux d'énergie de rotation de la molécule de dihydrogène en fonction de  $\hbar$  et  $I$ .
  - d. Calculer numériquement  $\Theta_{\text{rot}} = \Delta_{\text{rot}}/k_B$ .
3. 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 la formule  $E_p = E_0 [e^{-2\alpha(r-a)} - 2e^{-\alpha(r-a)} + 1]$  avec  $E_0 = 7,716 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  et  $\alpha = 2,002 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ . L'énergie cinétique de vibration est  $E_c = \frac{1}{8} m^* \dot{r}^2$ .
  - a. Tracer la courbe donnant  $E_p$  en fonction de  $r$ .
  - b. On s'intéresse à des petites vibrations pour lesquelles  $\alpha(r-a) \ll 1$ . Trouver l'expression de la constante  $k$  telle que  $E_p \simeq \frac{1}{2} k(r-a)^2$ . Calculer numériquement  $k$ .
  - c. Exprimer l'énergie mécanique de vibration en fonction de  $u = r - a$  et  $\dot{u}$ . En déduire l'expression de la fréquence  $v$  de vibration. Calculer numériquement  $v$ .
  - d. En mécanique quantique les niveaux d'énergie de vibration sont  $\left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar v$  où  $n$  est un entier. Exprimer le plus petit écart  $\Delta_{\text{vib}}$  entre deux niveaux d'énergie de vibration. Calculer numériquement  $\Theta_{\text{vib}} = \Delta_{\text{vib}}/k_B$ .
4. Estimer la capacité thermique du dihydrogène aux températures suivantes : 10K, 100K, 1000K, 10000K.

## Exercice 10 Gaz parfait à une dimension

On considère un système  $\Sigma$  formé de  $N$  particules microscopiques de masse  $m^*$  indépendantes pouvant se déplacer le long de l'axe ( $Ox$ ) librement entre les plans d'abscisse  $x = 0$  et  $x = L$  où  $L$  est une dimension macroscopique. Le système  $\Sigma$  est à l'équilibre avec un thermostat de température  $T$ . Pour les applications numériques on prendra  $L = 10,0 \text{ cm}$ ,  $T = 300 \text{ K}$  et  $m^* = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  (masse d'un atome d'hydrogène).

1. On cherche la fonction d'onde d'une particule microscopique dans le puits de potentiel infini de largeur  $L$  sous la forme  $\psi(x,t) = A \sin(kx)e^{-i\omega t}$ .
  - a. En exploitant les conditions aux limites  $\psi(0,t) = \psi(L,t) = 0$  déterminer les valeurs admissibles de  $k$  en fonction d'un entier  $n \in \mathbb{N}^*$ .
  - b. Déterminer les valeurs correspondantes de  $\omega$ .
  - c. En déduire que les niveaux d'énergie de la particule sont  $E_n = n^2 \frac{\hbar^2}{8m^*L^2}$ .  
Calculer les nombres  $n_1$  et  $n_2$  tels que  $E_{n_1} = k_B T$  et  $E_{n_2} = 1,01 k_B T$  avec  $T = 300 \text{ K}$ . En déduire s'il est possible de considérer que l'énergie varie continûment quand on étudie le système à température ambiante.
2. a. Établir une condition pour que cette approximation soit valable à une température  $T$  donnée. Exprimer cette condition à l'aide de la longueur d'onde thermique  $\lambda_{\text{th}} = \frac{\hbar}{\sqrt{3m^*k_B T}}$  et de  $L$ .
3. Dans la suite de l'exercice on se place dans le cas où la condition écrite à la question précédente est réalisée. Donner la relation  $n(E)$  exprimant le nombre quantique en fonction de l'énergie  $E$  de la particule. En déduire l'expression de la densité des niveaux d'énergie  $w(E)$ , telle que le nombre de niveaux d'énergie compris entre  $E$  et  $E + dE$  est égal à  $w(E)dE$ .
4. Exprimer  $dp(E)$ , probabilité pour une particule d'avoir une énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$ , en fonction de  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,  $E$  et  $dE$ .
5. En déduire la valeur moyenne de l'énergie  $\langle E \rangle$  et sa variance  $\text{Var}(E)$  en fonction de  $T$ . Commenter ces expressions.
6. Quelle est la capacité thermique de  $\Sigma$  ?

Formulaire :  $\int_0^\infty \frac{e^{-x}}{\sqrt{x}} dx = \sqrt{\pi}$ ,  $\int_0^\infty \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$  et  $\int_0^\infty x^{3/2} e^{-x} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$ .

## Exercice 11 Effet thermoélectronique

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  $dn_v$  d'électrons de conduction par unité de volume, ayant une composante de leur vitesse suivant un axe (Ox) égale à  $v_x$  à  $dv_x$  près, est donné par l'expression

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

$n_v$  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 ? Application numérique pour  $W_s = 4,5$  eV.
2. En se limitant à la direction (Ox), 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 pour masse molaire  $M = 184$  g.mol<sup>-1</sup> et pour masse volumique  $\rho = 19300$  kg.m<sup>-3</sup>. En outre, sa conduction électrique est assurée par un électron par atome. Calculer  $n_v$  puis le vecteur courant électrique volumique à 2000 K.

## Exercice 12 Aspect thermodynamique de la polarisation 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 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 en coordonnées sphériques. On suppose qu'en tout point du diélectrique existe un champ électrique uniforme  $\vec{E}$  parallèle à (Oz).

L'énergie potentielle  $\mathcal{E}_p$  d'un dipôle rigide dans le champ électrique  $\vec{E}$  a pour expression  $\mathcal{E}_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}$ . On admet que les molécules sont en équilibre avec un thermostat à la température  $T$  ; alors, le nombre de dipôles orientés à l'intérieur d'un angle solide élémentaire  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$  autour de la direction ( $\theta, \varphi$ ) (i.e. ayant des angles  $\theta$  et  $\varphi$  à  $d\theta$  et  $d\varphi$  près) s'écrit

$$dN_{\theta,\varphi} = A \exp(-\beta \mathcal{E}_p) d\Omega \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

1. Question qualitative : en l'absence d'agitation thermique, comment s'orientent les dipôles ? Quel est l'effet de l'agitation thermique sur le moment dipolaire total ?
2. Montrer que le moment dipolaire total est parallèle à (Oz) et calculer la valeur moyenne  $\bar{p}_z$  de la projection de  $\vec{p}$  sur (Oz).
3. Pour des champs  $\vec{E}$  pas trop élevés ou des températures suffisamment élevées,  $\beta p E \ll 1$ . Montrer que les molécules du diélectrique ont alors un moment dipolaire moyen proportionnel au champ électrique et calculer la polarisabilité  $\alpha$  définie par  $\bar{p}_z = \alpha \epsilon_0 E$ .
4. À  $T=300$  K et pour un moment dipolaire moyen de 1 D (le debye vaut : 1 D =  $3,33 \cdot 10^{-30}$  C.m), l'approximation  $\beta p E \ll 1$  est-elle justifiée ?

## Exercice 13 Suspension colloïdale

Un milieu fluide, de température uniforme  $T$  et de masse volumique  $\mu_f$ , contient des particules solides en suspension (que nous appellerons également colloïdes), en régime dilué. Cette solution est soumise au champ de pesanteur  $\vec{g} = -g \vec{u}_z$ . Les colloïdes sont sphériques, de rayon  $a$ , de volume  $v$  et de masse  $m$ . Nous notons  $n = n(z)$  leur nombre par unité de volume à l'altitude  $z$  (la grandeur  $n$  sera appelée concentration), i.e.  $\delta N = n \delta V$  est le nombre de colloïdes dans le volume mésoscopique  $\delta V$ .

Pour les ordres de grandeur on considère des colloïdes en or de masse volumique  $\mu_{or} = 19,30 \cdot 10^3$  kg.m<sup>-3</sup>,  $a = 50$  nm et  $n = 1.10^{18}$  particules.m<sup>-3</sup>. Le fluide est de l'eau à  $T = 300$  K.

1. Nous admettons que les colloïdes suivent la loi de BOLTZMANN et nous notons  $n_0 = n(0)$ . Déterminer  $n(z)$  et exprimer sa longueur caractéristique de variation  $L$ . On pourra poser  $\Delta\mu = \mu_{or} - \mu_f$ . Calculer  $L$ .
2. Exprimer  $dp$ , probabilité pour qu'une particule donnée se trouve dans l'intervalle  $[z, z + dz]$ , en fonction de  $z$ ,  $L$  et  $dz$ , dans le cas d'une solution de hauteur  $H$  telle que  $H \gg L$ .
3. Nous convenons que la comparaison du rapport  $L(a)/a$  à l'unité définit une frontière entre un état de suspension et celui d'un sédiment. Exprimer, en fonction de  $k_B T$  et  $\Delta\mu$ , la taille critique  $a_c$  associée à cette frontière. Exprimer le rapport  $L/a$  en fonction du rapport  $a/a_c$ . Montrer que  $L/a$  est aussi le rapport de deux énergies que l'on précisera. Justifier le choix du critère adopté. Calculer  $a_c$ .
4. L'utilisation de la loi de BOLTZMANN suppose que les colloïdes sont indépendants entre eux. Indiquer la condition, portant sur  $a$  et  $n$ , pour que cette hypothèse soit valable. Est-elle, ici, satisfaita ?
5. La définition de la concentration locale  $n(z)$ , donnée dans l'introduction, présuppose une uniformité des grandeurs à l'échelle de  $\delta V$ . Indiquer comment doivent alors se situer la longueur caractéristique  $L$  et l'extension  $\delta z$  de l'élément de volume  $\delta V$ .
6. Indiquer quelle autre contrainte borne  $\delta z$ , cette fois inférieurement.
7. La solution préparée est de concentration initiale  $n_i$  homogène. Nous admettons qu'une particule, dans son mouvement au sein du fluide, subit de sa part une force  $\vec{F} = -6\pi a \eta \vec{v}_{col}$  (force de STOKES). Dans cette formule,  $\eta$  désigne la viscosité dynamique du liquide et  $\vec{v}_{col}$  la vitesse du colloïde par rapport au fluide. Exprimer le temps caractéristique  $\tau$  nécessaire à l'obtention du profil d'équilibre de la concentration, dans une solution de hauteur  $H$ . Estimer  $\tau$  pour de l'eau de viscosité  $\eta = 1.10^{-3}$  kg.m<sup>-1.s<sup>-1</sup> et  $H = 10$  cm. Quelle conclusion pratique doit-on en tirer ?</sup>

## Exercice 14 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 vibration, mais aussi de l'énergie des électrons.

- Les niveaux d'énergie électroniques de l'atome d'hydrogène sont  $E_n = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$ , avec  $n \in \mathbb{N}^*$ . On rappelle que par définition  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  et que  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ .
  - Que vaut le gap  $\Delta$ , i.e. la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier niveau excité ?
  - Le niveau d'énergie  $E_n$  comporte  $2n^2$  états quantiques différents. On dit que sa dégénérescence est  $g_n = 2n^2$ . 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 à la température  $T = 298 \text{ K}$ .
  - Quelle est l'influence des niveaux d'énergie électroniques sur la capacité thermique de l'hydrogène atomique H à température ordinaire ?
- La plupart des atomes ont, comme l'atome d'hydrogène, des niveaux d'énergie électroniques trop élevés pour qu'ils soient peuplés par l'agitation thermique aux températures ordinaires mais les atomes d'halogène font exception. L'atome de chlore possède un niveau électronique fondamental de dégénérescence  $g_1 = 4$ , un premier niveau excité de dégénérescence  $g_2 = 2$ , avec un gap  $\Delta = 0,109 \text{ eV}$  seulement. Dans la suite, on ne tient compte que de ces deux niveaux d'énergie.
  - 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.
  - Exprimer, en fonction de  $\Delta$  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  $T$ .
  - En déduire la contribution  $C_{m,\text{el}}$  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, la courbe donnant  $C_{m,\text{el}}/R$  en fonction de  $T/\Theta_{\text{el}}$ . Vérifier que  $C_{m,\text{el}}$  passe par un maximum pour la température  $T_m \simeq 0,45\Theta_{\text{el}}$ . Calculer numériquement  $\Theta_{\text{el}}$ ,  $T_m$  et  $C_{m,\text{el}}(T_m)$ .
  - On trouve sur le site du NIST (National Institute of Standards and Technology), des formules donnant les capacités thermiques à pression constante de différents gaz dans différents domaines de température. Le site propose pour le gaz monoatomique Cl dans le domaine [298 K; 600 K] la formule

$$(C_{P,m})_{\text{tab}} = 13,38 + 42,34t - 64,75t^2 + 33,00t^3 + \frac{63,32 \cdot 10^{-3}}{t^2} \quad (\text{en J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

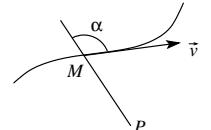
avec  $t = T/1000$  ( $T$  en K). Comparer cette formule avec le résultat de la question précédente.

## Exercice 15 Largeur DOPPLER

### 1. Effet DOPPLER

Un signal émis à l'instant  $t$  par une source mobile M est reçu à l'instant  $t'$  en un point fixe P.

Soit  $\vec{r}(t) = \overrightarrow{PM}$ ,  $r(t)$  la distance PM à l'instant  $t$ ,  $\vec{v}$  le vecteur vitesse de M et  $\alpha$  l'angle entre  $\vec{v}$  et  $\overrightarrow{PM}$ .



- Exprimer  $t'$  en fonction de  $t$ , de la célérité  $c$  et de  $r(t)$ .
- L'émetteur émet des signaux périodiques de période  $T$  dont la fréquence est telle que l'on peut négliger les variations de  $v$  et  $\alpha$  sur une période. Exprimer la différence  $r(t+T) - r(t)$ ; en déduire la période  $T'$  des signaux reçus en P et exprimer le rapport  $f'/f$  des fréquences au premier ordre en  $v/c$ .
- Donner un exemple d'effet DOPPLER dans le domaine des ondes sonores.

### 2. Ondes lumineuses émises par une vapeur monoatomique

Nous supposons que les résultats précédents sont applicables aux ondes électromagnétiques.

Dans une vapeur monoatomique de masse molaire  $M$  et de température  $T$ , les vitesses des atomes se répartissent selon la loi de MAXWELL-BOLTZMANN : si  $N$  est le nombre total d'atomes, le nombre d'atomes dont la composante  $v_x$  de la vitesse est comprise entre  $v_x$  et  $v_x + dv_x$  est

$$dN = N \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \exp\left(-\frac{Mv_x^2}{2RT}\right) dv_x$$

Les atomes, excités par une décharge électrique, émettent une lumière dont on considère qu'elle serait parfaitement monochromatique et de longueur d'onde dans le vide  $\lambda_0$  s'ils étaient immobiles. Un détecteur est placé suffisamment loin de la source pour qu'il ne reçoive que des ondes quasi-planes dont la direction de propagation est parallèle à ( $Ox$ ).

- dI étant l'intensité lumineuse reçue par le détecteur dans la bande spectrale  $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ , montrer que

$$I_\lambda = \frac{dI}{d\lambda} = K \exp\left[-\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda}\right)^2\right]$$

Exprimer la constante  $\Delta\lambda$  en fonction de  $M$ ,  $R$ ,  $\lambda_0$ ,  $c$  et  $T$ .

- Tracer l'allure du graphe de la fonction  $I_\lambda(\lambda)$  et donner une interprétation simple de  $\Delta\lambda$ .
- Calculer  $\Delta\lambda/\lambda_0$  pour la raie verte du mercure à  $\lambda_0 = 546 \text{ nm}$ . On donne  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M = 201 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $T = 1000 \text{ K}$ .
- Expérimentalement, on mesure une longueur de cohérence de l'ordre de 1 cm. L'effet DOPPLER est-il la cause principale de la largeur spectrale ?

## Exercice 16 Interactions de van der Waals

Les interactions de van der Waals ont trois origines :

- les interactions entre deux dipôles permanents, dites de Keesom
- les interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit, dites de Debye
- les interactions entre deux dipôles induits, dites de London

1. On utilise un modèle unidimensionnel pour caractériser les interactions de Keesom. On considère un dipôle (1) fixe de moment dipolaire  $\vec{p}_1 = p\vec{u}_x$ , placé à l'origine d'un axe ( $Ox$ ), et un dipôle (2) de moment  $\vec{p}_2$  placé en un point M tel que  $\vec{OM} = x\vec{u}_x$ . Le dipôle (2) fait partie d'un système de température absolue T et la probabilité d'orientation du dipôle (2) est proportionnelle au facteur de Boltzmann  $e^{-\mathcal{E}/k_B T}$  où  $\mathcal{E}$  est l'énergie du système. Pour simplifier, on ne considère que les deux orientations parallèle  $\vec{p}_2 = p\vec{u}_x$  et anti-parallèle  $\vec{p}_2 = -p\vec{u}_x$  du deuxième dipôle.
  - a. Montrer que l'énergie du dipôle (2) s'écrit  $\mathcal{E} = \pm \epsilon$  pour un  $\epsilon$  à préciser. Justifier que  $\epsilon \ll k_B T$  pour un gaz à température et pression ambiantes. On supposera cette inégalité vérifiée par la suite en on utilisera l'approximation  $e^{\pm \epsilon/k_B T} \simeq 1 \pm \frac{\epsilon}{k_B T}$ .
  - b. Déterminer l'énergie moyenne du dipôle (2). Comment varie-t-elle en fonction de  $x$ ? Comment varie alors (sans calcul) la force subie par le dipôle (2) en fonction de  $x$ ?
2. Calculer l'énergie d'interaction pour des interactions de Debye. Commentaire ?
3. Donner une explication qualitative permettant d'expliquer qu'il existe des interactions de London entre deux atomes de gaz rare. On admet que l'énergie d'interaction correspondante varie en  $-1/r^6$  où  $r$  est la distance entre les atomes. Conclure.

### Quelques indications ou solutions...

#### Exercice 1

2. Prendre la dérivée logarithmique de la relation établie en 1.

#### Exercice 2

2. B comme ?

$$4. D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{2\epsilon^2 n_0}}$$

$$7. E(x) = \frac{\sigma}{\epsilon_0} e^{-x/D}. \text{ Comment varie } D \text{ en fonction de } n_0 ?$$

#### Exercice 3

Pas d'indication.

#### Exercice 4

Pas d'indication.

#### Exercice 5

Pas d'indication.

#### Exercice 6

Pas d'indication.

#### Exercice 7

Pas d'indication.

#### Exercice 8

Aimantation :  $M = \frac{N\mu}{V} \tanh(\beta \mu B)$ .

#### Exercice 9

Pas d'indication.

#### Exercice 10

Pas d'indication.

#### Exercice 11

$$1. v_0 = 1,26 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$$

$$2. \vec{J}_e = -n_v e \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp(-\frac{W_e}{k_B T}) \vec{e}_x$$

$$3. n_v = 6,31 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} \text{ et } J_e = 3300 \text{ A.m}^{-2}$$

#### Exercice 12

$$2. \bar{p}_z = p[\coth(\beta pE) - \frac{1}{\beta pE}]$$

$$3. \alpha = \frac{\beta p^2}{3\epsilon_0}$$

#### Exercice 13

Pas d'indication.

#### Exercice 14

Pas d'indication.

#### Exercice 15

1. **Attention, l'effet DOPPLER est à savoir mettre en équation ! C'est archi-classique.** Si vous avez du mal avec  $\alpha$  quelconque, essayez avant sur le cas particulier  $\alpha = 0$  par exemple. Pour le cas général, on obtient  $f'/f \simeq 1 - \frac{v}{c} \cos \alpha$ .

$$2. \Delta\lambda = \lambda_0 \sqrt{\frac{2RT}{Mc^2}}. Il faut représenter un profil gaussien...$$

#### Exercice 16

1. On peut utiliser un modèle de gaz parfait