

Corr. 1 Atmosphère adiabatique

1. D'après l'équation d'état des gaz parfaits $\mu(z) = \frac{MP(z)}{RT(z)}$. En remplaçant dans l'équation donnée on trouve bien que

$$P^{1-\gamma}(z)T^\gamma(z) = C^{\text{te}}$$

2. La dérivée du logarithme du résultat précédent fournit

$$\frac{1-\gamma}{P(z)} \frac{dP}{dz} + \frac{\gamma}{T(z)} \frac{dT}{dz} = 0$$

Or la condition d'équilibre mécanique de l'atmosphère s'écrit $\frac{dP}{dz} = -\mu(z)g = -\frac{MP(z)}{RT(z)}g$. Il vient donc

$$\frac{dT}{dz} = -\Gamma \text{ avec } \Gamma = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R} \simeq 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^{-1}$$

Ainsi la température dépend de l'altitude selon la loi affine $T(z) = T(0) - \Gamma z$. Cette formule donne une valeur négative absurde pour $z > \frac{T(0)}{\Gamma} \simeq 3,10^4$ m, valeur inférieure à la hauteur d'atmosphère (de l'ordre de 100 km). **Le modèle ne peut donc s'appliquer à l'ensemble de l'atmosphère.**

3. D'après le résultat obtenu à la première question

$$P(z) = P(0) \left(\frac{T(z)}{T(0)} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = P(0) \left(1 - \frac{\Gamma z}{T(0)} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

Corr. 2 Floculation des colloïdes

1. $\Delta V = -\frac{\rho}{\varepsilon_0}$ donne $\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0}$ en une dimension.

2. Les expressions proposées font apparaître des poids de Boltzmann en $e^{-E/k_B T}$, avec une énergie $E = eV$ pour des ions de charge $+e$ et $E = -eV$ pour des ions de charge $-e$. Si $\lim_{x \rightarrow \infty} V(x) = 0$, on a $\lim_{x \rightarrow \infty} n_+(x) = \lim_{x \rightarrow \infty} n_-(x) = n_0$: loin de la particule colloïdale (où l'influence de celle-ci est négligeable d'où $\lim_{x \rightarrow \infty} V(x) = 0$), les densités particulières d'ions sont égales : la solution est électriquement neutre comme il se doit.

3. On a $\rho(x) = en_+(x) - en_-(x) = en_0 \left[e^{\frac{-eV(x)}{k_B T}} - e^{\frac{eV(x)}{k_B T}} \right]$.

On en déduit que

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{en_0}{\varepsilon_0} \left[e^{\frac{-eV(x)}{k_B T}} - e^{\frac{eV(x)}{k_B T}} \right]$$

4. Si $k_B T \gg eV(x)$, $e^{\frac{\pm eV(x)}{k_B T}} \simeq 1 \pm \frac{eV(x)}{k_B T}$, d'où $\frac{d^2V}{dx^2} - \frac{1}{D^2}V = 0$, avec $D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T}{2e^2 n_0}}$.

5. La solution de cette équation s'écrit $V(x) = Ae^{-x/D} + Be^{x/D}$. La condition $\lim_{x \rightarrow \infty} V(x) = 0$ implique $B = 0$, et sachant que $V(x=0^+) = V_0$, on a $V(x) = V_0 e^{-x/D}$.

6. Le champ à l'intérieur d'une sphère uniformément chargée en surface est nul, et donc $E(0^-) = 0$. D'après les relations de passage, on obtient donc $E(0^+) = \sigma/\varepsilon_0$.

7. Sachant que $E(x) = -\frac{dV}{dx}$, on obtient en $x = 0^+$: $\sigma/\varepsilon_0 = V_0/D$, ie $V_0 = \sigma D/\varepsilon_0$, puis $V(x) = \frac{\sigma D}{\varepsilon_0} e^{-x/D}$ et enfin

$$E(x) = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} e^{-x/D}$$

Si n_0 augmente, $D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T}{2e^2 n_0}}$ diminue. Or le champ E devient négligeable à une distance de quelques D . Donc si n_0 augmente, le champ devient négligeable même au voisinage de la particule. Ainsi, la répulsion électrostatique entre particules colloïdales s'amoindrit, elle peuvent se toucher : il y a floculation.

Corr. 3 Expérience de KAPPLER

1. L'angle d'incidence du rayon sur le miroir est $i = \alpha - \theta$. D'après la loi de SNELL-DESCARTES, le rayon réfléchi fait un angle $r = -i$ avec \vec{n} , donc un angle $|\alpha'| = \theta + r = 2\theta - \alpha$ avec \vec{n}_0 . Si le miroir tourne d'un angle $\Delta\theta$ le rayon réfléchi tourne d'un angle $\Delta\alpha' = 2\Delta\theta$ et se déplace sur le film photographique de $d \simeq \Delta\alpha'$, soit $|d| \simeq 2L\Delta\theta$.

2.a. D'après le théorème d'équipartition $\left\langle \frac{1}{2}C\theta^2 \right\rangle = \frac{1}{2}k_B T$,

donc

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

2.b. L'angle θ fluctue autour de la valeur nulle. Le déplacement du point d'impact par rapport à la position moyenne est ainsi $d = 2L\theta$ donc $\langle d^2 \rangle = 4L^2\theta^2$. Il vient donc

$$k_{B,\text{exp}} = \frac{C}{T} \langle \theta^2 \rangle = \frac{C}{4L^2 T} \langle d^2 \rangle \simeq 1,372 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1},$$

résultat à 1 % de la valeur tabulée $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

3.

$$\text{On trouve } \delta = \left(\frac{32C\ell}{\pi G} \right)^{1/4} \simeq 4 \mu\text{m}$$

Le fil était donc très fin !

Corr. 4 Expérience de Jean Perrin

1. Chaque grain est soumis à son poids et à la poussée d'ARCHIMÈDE

$$\vec{P} = -\frac{4}{3}\pi a^3 d\mu_{\text{eau}} g \vec{u}_z \quad \text{et} \quad \vec{\Pi} = \frac{4}{3}\pi a^3 \mu_{\text{eau}} g \vec{u}_z,$$

donc à la force totale $\vec{F} = \vec{P} + \vec{\Pi} = -\frac{4}{3}\pi a^3 (d-1) \mu_{\text{eau}} g \vec{u}_z$. L'énergie potentielle d'un grain est donc

$$E_p(z) = Az \quad \text{avec} \quad \frac{4}{3}\pi a^3 (d-1) \mu_{\text{eau}} g$$

2. Le nombre moyen de grains se trouvant à l'altitude z est proportionnel à $\exp\left(-\frac{E_p(z)}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{z}{h}\right)$ (facteur de BOLTZMANN) avec

$$h = \frac{k_B T}{A} = \frac{3k_B T}{4\pi a^3 (d-1) \mu_{\text{eau}} g} \simeq 5 \cdot 10^{-4} \text{ m} \sim 500 \mu\text{m}$$

Ainsi h est du même ordre de grandeur que la profondeur de la cuve, donc il est possible d'observer au microscope la répartition des grains. La grande différence d'ordre de grandeur entre h et la distance caractéristique H trouvée dans le cours pour la répartition des molécules dans l'atmosphère à la même

température s'explique par le changement d'ordre de grandeur entre la masse d'un grain et la masse d'une molécule (le grain est beaucoup plus massif).

3. Pour trouver la valeur de h , écrivons que la concentration et donc le nombre de grains N est proportionnel à $\exp(-z/h)$, i.e. $N \propto \exp(-z/h)$. On peut effectuer une régression linéaire de $\ln(N)$ en fonction de z , puisque $\ln(N) = C^{\text{te}} - z/h$. On trouve un coefficient de corrélation $R \simeq 0,9995$ (bon alignement des points), et une valeur $h \simeq 42 \mu\text{m}$. On en déduit une évaluation du nombre d'AVOGADRO

$$\mathcal{N}_A = \frac{R}{k_B} = \frac{3RT}{4\pi a^3 (d-1) \mu_{\text{eau}} g h} \simeq 7 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

L'écart avec la valeur réelle est de 17 %.

Corr. 5 Systèmes à trois niveaux d'énergie

1. Pour $k_B T \ll \varepsilon$, quasiment toutes les particules sont dans l'état fondamental donc l'énergie moyenne du système est

$$\langle E \rangle \simeq 0 \quad \text{pour} \quad k_B T \ll \varepsilon$$

Pour $k_B T \gg \varepsilon$, les trois niveaux d'énergie sont également peuplés donc l'énergie moyenne du système est $\langle E \rangle \simeq \frac{N}{3}(0 + \varepsilon + 2\varepsilon)$, soit

$$\langle E \rangle \simeq N\varepsilon \quad \text{pour} \quad k_B T \gg \varepsilon$$

Pour $k_B T = \varepsilon$, les populations des niveaux d'énergie O , ε et 2ε sont respectivement proportionnelles à 1, e^{-1} et e^{-2} . L'énergie moyenne du système est par conséquent $\langle E \rangle = \frac{N}{1+e^{-1}+e^{-2}} (1 \cdot 0 + e^{-1}\varepsilon + e^{-2}(2\varepsilon))$, soit

$$\langle E \rangle = Ne \frac{e^{-1} + 2e^{-2}}{1+e^{-1}+e^{-2}} \simeq 0,425Ne \quad \text{pour} \quad k_B T = \varepsilon$$

2. Pour $k_B T \ll \varepsilon$, l'agitation thermique ne permet pas aux particules d'atteindre les niveaux excités, de sorte que l'énergie du système est quasiment nulle, indépendamment de la valeur de T . Donc la capacité thermique du système est

$$C \simeq 0 \quad \text{pour} \quad k_B T \ll \varepsilon$$

Pour $k_B T \gg \varepsilon$, l'agitation thermique est telle que les trois niveaux sont également peuplés, de sorte que l'énergie du système est quasiment égale à $N\varepsilon$, indépendamment de la valeur de T . On a donc encore

$$C \simeq 0 \quad \text{pour} \quad k_B T \gg \varepsilon$$

La capacité thermique est positive et nulle pour $T = 0$ et pour $T = \infty$. Elle passe donc par une valeur maximale (pour une température de l'ordre de ε/k_B).

3. En appliquant ce qui a été vu en cours, on peut montrer, en posant $\eta = \beta\varepsilon = \frac{\varepsilon}{k_B T}$, que

$$U = \frac{N\eta(2+e^\eta)}{\beta(1+e^\eta+e^{2\eta})} \quad \text{et} \quad C = Nk_B \eta^2 e^\eta \frac{1+4e^\eta+e^{2\eta}}{(1+e^\eta+e^{2\eta})^2}$$

Un développement limité au voisinage de $\eta = 0$ fournit le comportement $C \simeq Nk_B \frac{2\eta^2}{3} = Nk_B \frac{2\varepsilon^2}{3(k_B T)^2}$ pour $T \rightarrow \infty$. De plus, pour $\eta \rightarrow \infty$ on a $C \simeq Nk_B \eta^2 e^{-\eta}$. Enfin, on trouve numériquement que C passe par un maximum pour $\eta \simeq 1,88$.

Corr. 6 Systèmes à deux niveaux d'énergie dégénérés

1. On pose $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Dans l'état 1, le facteur de BOLTZMANN vaut 1, et il vaut $e^{-\beta\varepsilon}$ dans les trois autres états 2, 3 et

4. La fonction de partition vaut donc $Z = 1 + 3e^{-\beta\varepsilon}$. Ainsi, (i) $P_1 = 1/Z$; (ii) $P_2 = P_3 = P_4 = e^{-\beta\varepsilon}/Z$; (iii) $P(0) = P_1 = 1/Z$ et (iv) $P(\varepsilon) = P_2 + P_3 + P_4 = 3P_2 = 3e^{-\beta\varepsilon}/Z$.

2. Le système comporte plus de particules dans le niveau d'énergie excité que dans le niveau fondamental à condition que $P(\varepsilon) > P(0)$, soit si $3e^{-\beta\varepsilon} > 1$, ce qui impose

$$T > \frac{\varepsilon}{k_B \ln(3)}$$

Lorsque la température tend vers l'infini, les 4 états deviennent équiprobables ($P = 1/4$), donc l'énergie du système tend vers $\frac{3}{4}N(0 + 3\varepsilon) = \frac{3}{4}N\varepsilon$.

Remarque : on peut aussi dire que $P(\varepsilon) \simeq 3$ et retrouver le même résultat.

Corr. 7 Séparation isotopique par ultracentrifugation

1. Le référentiel lié au cylindre **n'est pas galiléen** parce qu'il a un mouvement de rotation par rapport au référentiel terrestre qui est galiléen. Dans ce référentiel, une particule de masse m^* située en un point M de coordonnées cylindriques (r, θ, z) subit la force d'inertie d' entraînement

$$\vec{F}_c = m^* \omega^2 \vec{u}_r = \vec{\text{grad}} \left(\frac{1}{2} m^* \omega^2 r^2 \right) = -\vec{\text{grad}} E_p,$$

force qui dérive de l'énergie potentielle $E_p = -\frac{1}{2} m^* \omega^2 r^2$ (qui décroît bien avec r).

2. D'après la loi de BOLTZMANN, en notant $\beta = \frac{1}{k_B T}$

$$\frac{n^*(r)}{n^*(0)} = \frac{e^{-\beta E_p(r)}}{e^{-\beta E_p(0)}} = e^{-\beta E_p(r)} = e^{\frac{m^* \omega^2 r^2}{2k_B T}} = e^{\frac{M \omega^2 r^2}{2R T}}$$

(qui est bien une fonction croissante de r).

3.a. En appliquant le résultat précédent, on trouve

$$\frac{n_{238}^*(a)}{n_{238}^*(0)} = 22,1 \quad \text{et} \quad \frac{n_{235}^*(a)}{n_{235}^*(0)} = 21,5$$

(la masse molaire de $M^{235}\text{UF}_6$) = 352 – 3 = 349 g.mol⁻¹).

3.b. La fraction molaire en isotope 235 est par définition $x_{235} = \frac{n_{235}^*(a)}{n_{235}^*(a) + n_{238}^*(a)} \simeq \frac{n_{235}^*(a)}{n_{235}^*(a) + n_{238}^*(a)}$ puisque cette fraction molaire est faible. On trouve alors que

$$X = \frac{n_{235}^*(0)}{n_{235}^*(a)} \simeq \frac{n_{235}^*(0)}{n_{235}^*(a)} \frac{n_{238}^*(a)}{n_{238}^*(0)} \simeq 1,03$$

Ainsi, le gaz recueilli près de l'axe de rotation est un peu plus riche en isotope ^{235}U . En renouvelant l'opération de nombreuses fois on obtient la fraction molaire minimale nécessaire. L'installation doit nécessairement comprendre un grand nombre de cylindres dans lesquels le gaz passe successivement.

On peut évaluer le nombre N de cylindres en écrivant que $X^N x_{\text{nat}} = x_{\text{enrichi}}$ où $x_{\text{nat}} = 0,72\%$ et $x_{\text{enrichi}} = 3 - 5\%$. On trouve qu'il faut $N = 54 - 73$ cylindres. Cette valeur est inférieure à celles données dans l'énoncé, mais il faut voir que l'équation donnant N est approchée (on a supposé que $x(a) = x_{\text{nat}}$) et qu'on a calculé la valeur X en prenant le rapport des fractions molières au centre et au bord du cylindre. En pratique, on ne peut pas uniquement prélever le milieu situé en $r = 0$ uniquement ! Donc la valeur de N trouvée est une borne inférieure !

Corr. 8 Aspect thermodynamique du paramagnétisme

1. En utilisant le facteur de BOLTZMANN pour les énergies $\pm \mu B$, on a

$$N_1 = A e^{\beta \mu B} \quad \text{et} \quad N_2 = A e^{-\beta \mu B}$$

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

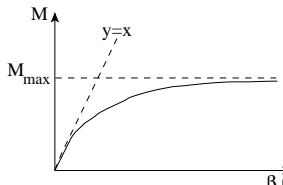
$$N_1 = N \frac{e^{\beta \mu B}}{2 \operatorname{ch}(\beta \mu B)}$$

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

2. L'aimantation est alors $M = \frac{1}{V} [N_1 \mu + N_2 (-\mu)]$ (en projection sur \vec{u}_z). Par conséquent,

$$M = \frac{N \mu}{V} \operatorname{th}(\beta \mu B)$$

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



Aux hautes températures, c'est-à-dire pour $\beta \mu B \ll 1$, on a $M \simeq \frac{N \mu^2 B}{V k_B T}$. On note qu'en posant $\chi_m = \mu_0 M/B$ (susceptibilité magnétique), on obtient $\chi_m = C/T$ où C est une constante indépendante de la température. Il s'agit de la loi de CURIE (évolution en l'inverse de la température). Plus la température est élevée, plus le désordre est important, ce qui explique la diminution de l'aimantation.

Aux basses températures, au contraire, l'agitation thermique devient très faible et l'effet magnétique l'emporte : les moments magnétiques s'alignent dans la direction du champ et l'aimantation tend vers $M_{\max} = \frac{N}{V} \mu$.

Corr. 9 Capacité thermique du dihydrogène gazeux

1. En prenant $L = 10\text{cm}$ on calcule

$$\Theta_{\text{trans}} = \frac{h^2}{m^* L^2 k_B} \simeq 9,5 \cdot 10^{-16} \text{ K}$$

Cette valeur est extrêmement faible. On peut considérer que les niveaux d'énergie de translation sont répartis continûment et donc il est possible d'appliquer le théorème d'équipartition de l'énergie aux degrés de liberté de translation quelle que soit la température.

2.a. La masse de la molécule est concentrée dans les deux noyaux d'hydrogène car la masse des électrons est très faible devant celle des noyaux. Les deux noyaux sont quasiment des points matériels, car un noyau atomique a une taille typique de l'ordre de $1\text{ fm} = 10^{-15}\text{ m} \ll a \sim 1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{ m}$. Leur masse est égale à $m^*/2$ et ils sont situés à une distance $a/2$ de l'axe de rotation donc la formule $I = \sum_i m_i H_i M_i^2$ donne ici

$$I \simeq 2 \frac{m^*}{2} \left(\frac{a}{2} \right)^2 = \frac{1}{4} m^* a^2 = 4,597 \cdot 10^{-48} \text{ kg.m}^2$$

2.b. D'après le cours de première année,

$$L = I\omega \quad \text{et} \quad E_c = \frac{1}{2} I\omega^2 \quad \text{d'où} \quad E_c = \frac{L^2}{2I}$$

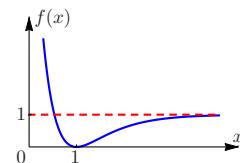
2.c. Les niveaux d'énergie de rotation sont $E_\ell = \ell(\ell+1) \frac{\hbar^2}{2I}$, donc l'écart énergétique entre deux niveaux consécutifs est $E_{\ell+1} - E_\ell = (\ell+1) \frac{\hbar^2}{I}$. Il est minimal pour $\ell = 0$ et

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

2.d. L'application numérique donne

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{\Delta_{\text{rot}}}{k_B} = \frac{\hbar^2}{k_B I} = 175,3 \text{ K}$$

3.a. On trace la courbe en adimensionnant les grandeurs portées sur les axes, i.e. $E_p/E_0 = f(r/a)$, où la fonction f est telle que $f(X) = [e^{-2\gamma(X-1)} - 2e^{-\gamma(X-1)} + 1]$ avec $\gamma = \alpha a \simeq 1,484$.



3.b. Sachant que $e^\varepsilon \simeq 1 + \varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{2}$ pour $\varepsilon \ll 1$, on trouve $f(x) \simeq \gamma^2(x-1)^2$ pour $x \simeq 1$. Ainsi

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

3.c. Dans le référentiel barycentrique de la molécule (supposé galiléen), l'énergie cinétique a pour expression $E_c = 2 \frac{1}{2} \frac{m^*}{2} \left(\frac{\dot{r}}{2} \right)^2 = \frac{1}{8} m^* u^2$ (car $\dot{r} = \dot{u}$). Ainsi, l'énergie mécanique de vibration de la molécule est

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{8} m^* u^2 + \frac{1}{2} k u^2$$

C'est l'énergie d'un oscillateur harmonique de pulsation propre telle que $\omega^2 = 4k/m^*$ et donc de fréquence propre

$$v = \frac{1}{2\pi} \frac{4k}{m^*} = 1,369 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

Ceci correspond à $\lambda = 2,190 \mu\text{m}$, i.e. de l'infrarouge.

3.d. On trouve facilement

$$\Delta_{\text{vib}} = h\nu \quad \text{et} \quad \Theta_{\text{vib}} = \frac{h\nu}{k_B} = 6567 \text{ K}$$

3.e. À $T = 10\text{K}$, $T \ll \Theta_{\text{rot}}, \Theta_{\text{vib}}$ et les degrés de liberté de rotation et de vibration sont gelés ; le gaz a la capacité thermique correspondant aux 3 degrés de liberté de translation

$$\text{soit } C_{V,\text{m}}(10\text{K}) = 3 \frac{R}{2} = \frac{3}{2} R.$$

À $T = 1000\text{K}$, on a $\Theta_{\text{rot}} \ll T \ll \Theta_{\text{vib}}$ donc les degrés de liberté de vibration sont gelés ; le gaz a la capacité thermique correspondant aux 3 degrés de liberté de translation et aux deux de

liberté de rotation soit $C_{V,\text{m}}(1000\text{K}) = (3+2) \frac{R}{2} = \frac{5}{2} R$.

À $T = 10000\text{K}$, bien supérieure à Θ_{rot} et Θ_{vib} , le gaz a la capacité thermique correspondant aux 3 degrés de liberté de translation, aux 2 degrés de liberté de rotation et aux 2 degrés de liberté de vibration : $C_{V,\text{m}}(10000\text{K}) = (3+2+2) \frac{R}{2} = \frac{7}{2} R$.

À $T = 100\text{K}$, température proche de Θ_{rot} et très inférieure à Θ_{vib} , les degrés de liberté de rotations ne peuvent pas être traités par l'approximation classique et les degrés de liberté de vibration sont gelés ; le gaz a une capacité thermique

$$\frac{3}{2} R < C_{V,\text{m}}(100\text{K}) < \frac{5}{2} R.$$

Corr. 10 Gaz parfait à une dimension

1.a. La condition en $x = 0$ est automatiquement vérifiée par la fonction d'onde proposée. Celle en $x = L$ impose que

$$\sin(kL) = 0, \text{ soit } k = \frac{n\pi}{L} \quad \text{avec} \quad n \in \mathbb{N}^*.$$

1.b. Pour $x \in [0, L]$, l'énergie potentielle est nulle (c'est implicite dans l'énoncé) et l'équation de SCHRÖDINGER s'écrit $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$. En y injectant la fonction d'onde donnée on trouve $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m^*}$.

1.c. L'énergie s'écrit $E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$. Ainsi les niveaux

$$\text{d'énergie possibles sont } E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L^2} = n^2 \frac{\hbar^2}{8m^* L^2}.$$

2.a. On calcule $n_1 = \sqrt{\frac{8m^* L^2 k_B T}{\hbar^2}} = 1,123 \cdot 10^9$ ainsi que

$$n_2 = \sqrt{\frac{8m^* L^2 1,01 k_B T}{\hbar^2}} = 1,128 \cdot 10^9$$

Il y a $6 \cdot 10^6$ niveaux d'énergie entre les énergies $k_B T$ et $1,01 k_B T$! Les niveaux sont tellement serrés qu'une description continue s'impose.

2.b. La condition est $n_1 \gg 1$ (limite des grands nombres quantiques, cf cours de physique quantique), soit aussi

$$L \gg \frac{\hbar}{\sqrt{8m^* k_B T}} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \lambda_{\text{th}} \simeq 0,61 \lambda_{\text{th}}$$

La condition s'écrit donc simplement $L \gg \lambda_{\text{th}}$, ce qui n'est autre que la condition $L \gg \lambda$ où λ est la longueur d'onde de DE BROGLIE $\lambda = \frac{\hbar}{m^* v}$, évaluée ici à l'aide de la formule

$$\lambda \simeq \frac{\hbar}{m^* \sqrt{\langle v^2 \rangle}} \quad \text{où} \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m^*}} \quad \text{(résultat pour le gaz parfait, résultant du théorème d'équipartition de l'énergie).}$$

3. On a simplement $n(E) = \frac{2\sqrt{2m^* E L}}{\hbar}$. D'après la définition, donnée dans l'énoncé, de la densité des niveaux d'énergie, $w(E)dE = n(E+dE) - n(E) = \frac{dn}{dE} dE$, et donc

$$w(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{\sqrt{2m^* L}}{\hbar \sqrt{E}}$$

4. La loi de Boltzmann s'écrit

$$dp(E) = C^{\text{te}} e^{-\beta E} w(E) dE = A \frac{e^{-\beta E}}{\sqrt{E}} dE$$

où A est une constante que l'on peut déterminer en utilisant la condition de normalisation

$$\int_0^\infty dp(E) = 1 = A \int_0^\infty \frac{e^{-\beta E}}{\sqrt{E}} dE = A \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$$

où le calcul de l'intégrale a été fait avec le changement de variable $x = \beta E$ et le formulaire donné dans l'énoncé. En fine

$$dp(E) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{e^{-\beta E}}{\sqrt{E}} dE$$

5. La moyenne de l'énergie se calcule ainsi

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty E dp(E) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \int_0^\infty E e^{-\beta E} dE = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{1}{\beta^{3/2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{1}{2\beta}$$

Toujours en utilisant le formulaire et le changement de variable $x = \beta E$. On trouve donc

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2}$$

qui n'est autre que le résultat du théorème d'équipartition de l'énergie. Les particules ont en effet un unique degré de liberté quadratique qui est la vitesse v_x .

On peut de même calculer $\langle E^2 \rangle = \int_0^\infty E^2 dp(E)$

$$\langle E^2 \rangle = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \int_0^\infty E^2 e^{-\beta E} dE = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{1}{\beta^{5/2}} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} = \frac{3}{4\beta^2}$$

Ainsi

$$\text{Var}(E) = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{2\beta^2} = \frac{(k_B T)^2}{2}$$

Les fluctuations de l'énergie d'une particule sont importantes puisque

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} = \sqrt{2}$$

6. L'énergie interne du système Σ est $U_\Sigma = N(E) = \frac{1}{2} N k_B T$

et sa capacité thermique vaut par conséquent $C_\Sigma = \frac{1}{2} N k_B$.

Corr. 11 Effet thermoélectrique

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

$$v_0 = \sqrt{\frac{2W_s}{m}}$$

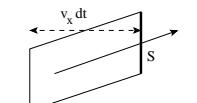
L'application numérique donne $v_0 = 1,26 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ et on vérifie que l'électron est non relativiste ($v_0 \ll c$). On peut bien raisonner avec la mécanique classique.

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

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

$$dN = \int_{\text{sortants}} d\mathcal{V} dn_v$$

$d\mathcal{V}$ représente le volume occupé par les électrons qui vont



sortir à travers une section S pendant dt et vaut $d\mathcal{V} = v_x dt S$ (voir figure). Alors,

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

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

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

On en déduit le vecteur densité de courant électrique :

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

3. Puisque $n_v = \frac{\rho}{M/\mathcal{N}_A}$, on a $n_v = 6,31 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$. On en déduit, à 2000 K, $J_e = 3300 \text{ A.m}^{-2}$ en valeur absolue (car $k_B T = 0,172 \text{ eV}$).

Corr. 12 Aspect thermodynamique de la polarisation diélectrique

1. En l'absence d'agitation thermique, les dipôles s'orientent de sorte à minimiser l'énergie potentielle $\mathcal{E}_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}$. Par conséquent, les moments dipolaires \vec{p} sont dans les mêmes direction et sens que le champ \vec{E} . Cette situation correspond à un moment dipolaire total maximal.

L'agitation thermique correspond à une désorientation des dipôles par rapport à la situation précédente. Elle entraîne du désordre et le moment dipolaire total doit diminuer vers zéro (situation la plus désordonnée).

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

$$\bar{p}_z = \int_{\theta, \phi} p_z dN_{\theta, \phi} = \int_{\theta, \phi} p \cos \theta dN_{\theta, \phi}$$

Avec l'élément d'angle solide $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ intégré sur $\phi \in [0; 2\pi]$, on tire

$$\bar{p}_z = A \int_0^\pi p \cos \theta e^{\beta p E \cos \theta} 2\pi \sin \theta d\theta$$

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

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

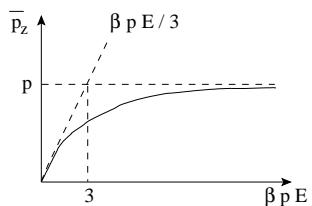
Pour réduire les calculs d'intégrales, on remarquer que l'on peut se ramener au seul calcul de l'intégrale dans Z. En effet,

$$\bar{p}_z = \frac{\int_0^\pi p \cos \theta e^{\beta p E \cos \theta} 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\beta p E \cos \theta} 2\pi \sin \theta d\theta} = \frac{dZ}{Z}$$

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

$$\bar{p}_z = p \left[\coth(\beta p E) - \frac{1}{\beta p E} \right]$$

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



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

3. Si $\beta p E \ll 1$, puisque $\coth x \simeq 1 + \frac{x}{3}$, on obtient

$$\bar{p}_z \simeq \frac{\beta p^2 E}{3} \quad \text{soit} \quad \alpha = \frac{\beta p^2}{3 \epsilon_0}$$

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

Corr. 13 Suspension colloïdale

1. L'énergie potentielle d'une particule d'or en suspension, de volume $v = \frac{4}{3} \pi a^3$, est soumise à son poids et à la poussée d'ARCHIMÈDE, donc à $\vec{f} = -(\mu_{or} - \mu_e)vg\vec{u}_z = -\Delta\mu vg\vec{u}_z$. L'énergie potentielle correspondante est $E_p(z) = \Delta\mu vgz$. La loi de BOLTZMANN fournit alors

$$n(z) = n(0) e^{-\frac{E_p(z)}{k_B T}} = n_0 e^{-z/L} \quad \text{avec } L = \frac{k_B T}{\Delta\mu vg} = 44 \mu\text{m}$$

2. La probabilité demandée est $dp = \frac{n(z)dz}{\int_0^H n(z)dz}$. Comme $H \gg L$, on peut utiliser l'approximation suivante du dénominateur : $\int_0^H n(z)dz \simeq \int_0^\infty n(z)dz = n_0 L$. Ainsi

$$dp = e^{-z/L} \frac{dz}{L}$$

3. La taille critique a_c est définie par

$$a_c = L_c = \frac{k_B T}{\Delta\mu v_c g} = \frac{3k_B T}{4\pi\Delta\mu a_c^3 g}$$

$$\text{soit } a_c = \left(\frac{3k_B T}{4\pi\Delta\mu g} \right)^{1/4}, \quad \text{tel que } \frac{L}{a} = \left(\frac{a_c}{a} \right)^4$$

On a aussi

$$\frac{L}{a} = \frac{E_T}{\Delta E_p}$$

rapport de la variation d'énergie potentielle $\Delta E_p = \Delta\mu vg a$ d'un colloïde lorsqu'il s'élève d'une altitude égale à son propre rayon et de l'énergie d'agitation thermique $E_T = k_B T$.

Pour a inférieur d'un ordre de grandeur à a_c , le rapport L/a est supérieur à 10^4 , donc l'énergie d'agitation thermique est très supérieure à l'énergie nécessaire pour éléver un colloïde, donc on a une suspension. Pour a supérieur d'un ordre de grandeur à a_c , le rapport L/a est inférieur à 10^{-4} , donc l'énergie d'agitation thermique n'est pas suffisante pour soulever les colloïdes qui se déposent au fond de l'échantillon.

Numériquement, $a_c = 272 \text{ nm}$. Donc on a $a/a_c = 0,18$ et $L/a = 1,10^{-3}$. L'échantillon considéré à la première question contient bien une suspension.

4. Par définition, les colloïdes sont indépendants entre eux s'ils n'ont quasiment aucune interaction (il peut s'agir d'interaction électrostatique à longue portée ou bien d'interaction au cours de chocs). Pour réaliser cette hypothèse il faut que la distance moyenne entre colloïdes soit très supérieure à leur taille (en quelque sorte, les colloïdes forment un gaz), soit $n^{-1/3} \gg a$ ou $na^3 \ll 1$. Numériquement $na^3 = 1,25 \cdot 10^{-4}$ donc la condition est satisfaite.

5. Pour définir la concentration locale on doit utiliser une longueur $\delta z \ll L$.

6. Il faut aussi que δz soit très supérieure à la distance moyenne entre colloïdes pour que le volume δV contienne statistiquement un grand nombre de colloïdes (pour que les fluctuations soient négligeables). Il faut donc $\delta z \gg n^{-1/3}$.

On peut donc prendre $\delta z = \sqrt{Ln^{-1/3}} = 6,6 \mu\text{m}$, tel que $\delta z/L = n^{-1/3}/\delta z = 0,15$. Ainsi, δz doit être une dimension mésoscopique (ce qui est compatible avec le début de l'énoncé qui dit que le volume δV est mésoscopique).

7. Un colloïde est soumis à la force $\vec{f} = \Delta\mu v \vec{g}$ (somme du poids et de la force d'ARCHIMÈDE, cf première question), ainsi qu'à force de STOKES $\vec{F} = -6\pi\eta \vec{v}_{col}$. Le principe fondamental de la dynamique appliqué à ce colloïde s'écrit

$$\mu v \frac{d\vec{v}_{col}}{dt} = \Delta\mu v \vec{g} - 6\pi\eta \vec{v}_{col}$$

En posant $\vec{v}_\infty = \frac{\Delta\mu v}{6\pi\eta} \vec{g}$ et $\tau_1 = \frac{\mu v}{6\pi\eta}$, ceci se réécrit

$$\tau_1 \frac{d\vec{v}_{col}}{dt} + \vec{v}_{col} = \vec{v}_\infty$$

La vitesse limite \vec{v}_∞ est atteinte au bout d'une durée de quelques τ_1 . Numériquement $\tau_1 \simeq 1,10^{-8} \text{ s}$. Ce temps étant extrêmement bref par rapport à la durée d'une expérience, on peut considérer le colloïde a immédiatement la vitesse limite, constante $\vec{v}_{col} \sim \vec{v}_\infty$.

Initialement les colloïdes sont répartis uniformément dans le récipient et à l'équilibre ils se répartissent au fond du récipient (sur une hauteur de l'ordre de quelques L). Le récipient ayant une hauteur $H \gg L$, les colloïdes doivent au maximum parcourir la distance H, ce qui se fait en un temps

$$\tau = \frac{H}{\|\vec{v}_\infty\|} = \frac{6\pi\eta H}{\Delta\mu v g} \simeq 1,10^6 \text{ s} \simeq 12 \text{ jours}$$

Si l'on veut atteindre cet équilibre il faut laisser l'échantillon au repos, sans le bouger pendant une durée très longue d'approximativement deux semaines !

Corr. 14 Contribution électronique à la capacité thermique d'un gaz

1.a. Il vient directement

$$\Delta = E_2 - E_1 = 13,6 \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 10,2 \text{ eV}$$

1.b. Soit N_n le nombre moyen d'atomes dans un état donné d'énergie E_n . D'après la loi de BOLTZMANN, avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\beta\Delta} \simeq 6 \cdot 10^{-173}$$

Comme il y a $g_2 = 8$ états d'énergie E_2 et $g_1 = 2$ états d'énergie E_1 , le rapport du nombre d'atomes d'énergie E_2 au nombre d'atomes d'énergie E_1

$$\frac{N(E_2)}{N(E_1)} = \frac{g_2 N_2}{g_1 N_1} \simeq 2 \cdot 10^{-172}$$

Le premier niveau d'énergie électronique n'est quasiment pas peuplé !

1.c. Les niveaux d'énergie électroniques excités sont beaucoup trop élevés pour être peuplés à température ambiante. C'est comme s'ils n'existaient pas. Ils n'ont aucune influence sur la capacité thermique.

2.a. De manière analogue,

$$\frac{N(E_2)}{N(E_1)} = \frac{g_2 N_2}{g_1 N_1} \simeq 7,2 \cdot 10^{-3}$$

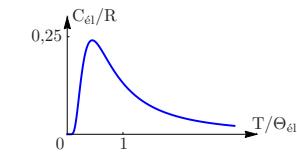
2.b. L'énergie moyenne d'un atome de chlore vaut

$$\langle E_{el} \rangle = \frac{0 \cdot g_1 + \Delta \cdot g_2 e^{-\beta\Delta}}{g_1 + g_2 e^{-\beta\Delta}} = \frac{\Delta e^{-\beta\Delta}}{2 + e^{-\beta\Delta}}$$

2.c. Sachant que $C_{m,el} = \mathcal{N}_A \frac{\partial \langle E_{el} \rangle}{\partial T} = \mathcal{N}_A \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial \langle E_{el} \rangle}{\partial \beta}$, que $\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2}$ et que $\frac{\partial \langle E_{el} \rangle}{\partial \beta} = -2\Delta^2 \frac{e^{-\beta\Delta}}{(2 + e^{-\beta\Delta})^2}$, il vient

$$C_{m,el} = \frac{2R\Theta_{el}^2}{T^2} \frac{e^{-\Theta_{el}/T}}{(2 + e^{-\Theta_{el}/T})^2}$$

avec $R = \mathcal{N}_A k_B$ et en posant $\Theta_{el} = \Delta/k_B$. La courbe demandée est représentée ci-dessous.

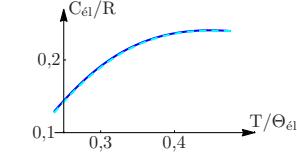


Une résolution numérique donne un maximum pour la température $T_m \simeq 0,44887\Theta_{el}$. Les valeurs demandées sont

$$\Theta_{el} = 1,26 \cdot 10^3 \text{ K}, \quad T_m = 567 \text{ K}$$

et $C_{m,el}(T_m) = 0,241R = 2,00 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

2.d. La courbe ci-dessous représente la formule calculée (en trait plein) et la formule fournie par le NIST (en pointillés), entre $T = 300 \text{ K}$ et $T = 600 \text{ K}$. Pour obtenir la courbe en pointillés, il faut soustraire la contribution $5R/2$ bien connue du gaz parfait monoatomique, à la formule fournie par le NIST. On constate que les deux courbes sont presque confondues.



Pour conclure, notons qu'au voisinage de la température T_m , la contribution électronique n'est pas négligeable, puisqu'elle vaut 10% de la valeur $5R/2$. Elle doit donc être prise en compte pour décrire correctement la capacité thermique du gaz monoatomique Cl.

Corr. 15 Largeur DOPPLER

1.a. À cause du retard propagatif PM/c , on a

$$t' = t + \frac{r(t)}{c}$$

1.b. On raisonne sur une période T des signaux qui est telle que la vitesse v et l'angle α sont pris constants (évolution de ces paramètres sur un temps caractéristique bien plus long que T). On pose $\vec{PM} = r \vec{e}_r$. Puisque

$$\vec{v}' = \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{dr}{dt} \vec{e}_r + r \frac{d\vec{e}_r}{dt}$$

alors $\vec{v}' \cdot \vec{e}_r = v \cos \alpha = \frac{dr}{dt} + r \underbrace{\frac{d\vec{e}_r}{dt} \cdot \vec{e}_r}_0$

On en déduit la variation de r sur une période du signal

$$r(t+T) - r(t) = v \cos \alpha T$$

Soit le début d'une période pour le signal émis en M correspondant à l'instant t . Alors, l'observateur en P reçoit ce début de période à l'instant

$$t' = t + \frac{r(t)}{c}$$

Soit la fin de la période précédente pour le signal émis en M correspondant à l'instant $t+T$. Alors, l'observateur en P reçoit cette fin de période à l'instant

$$t' + T' = (t+T) + \frac{r(t+T)}{c}$$

Finalement, tout se passe pour l'observateur en P comme si il percevait un signal périodique de période

$$T' = T + \frac{r(t+T) - r(t)}{c} = T + \frac{v \cos \alpha}{c} T$$

soit

$$T' = T \left(1 + \frac{v}{c} \cos \alpha \right)$$

et, comme $v \ll c$, on obtient la fréquence perçue

$$f' \simeq f \left(1 - \frac{v}{c} \cos \alpha \right)$$

1.c. Quand une voiture passe à côté de nous, la fréquence perçue diminue... Écoutez les voitures passer ! L'effet Doppler permet de mesurer la vitesse v de l'objet en mouvement qui émet des ondes en mesurant f'/f . Les ondes générées par l'objet (son, lumière ou autre) peuvent venir d'une réflexion d'ondes produites par l'observateur (alors, on cumule deux effets Doppler).

L'effet Doppler est utilisé pour mesurer des débits sanguins (variation de fréquence des ultrasons qui se réfléchissent sur les globules rouges), pour évaluer l'expansion de l'univers (décalage vers le rouge du rayonnement électromagnétique), dans la vélocimétrie laser...

2.a. À une vitesse v_x , on peut associer une longueur d'onde

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 - \frac{v_x}{c} \right) \text{ donc } |dv_x| = \frac{c}{\lambda_0} d\lambda$$

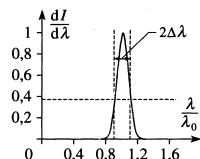
L'intensité dI est proportionnelle à dN :

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

On peut sommer les intensités dI ensuite car il y a incohérence temporelle entre chaque bande spectrale de largeur $d\lambda$. On trouve alors le résultat de l'énoncé avec

$$\Delta\lambda = \lambda_0 \sqrt{\frac{2RT}{Mc^2}}$$

2.b. Le tracé demandé est donné sur la figure suivante. Il s'agit d'un profil gaussien de demi-largeur $\Delta\lambda$ à environ 60% du maximum. $\Delta\lambda$ est la **largeur spectrale Doppler**.



2.c. L'application numérique donne

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = 9,4 \cdot 10^{-7}$$

La largeur spectrale Doppler est très faible (mais mesurable).

2.d. La longueur de cohérence est $l_c = c \tau_c$ avec $\tau_c \Delta f \simeq 1$, d'où

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \simeq \frac{\Delta f}{f_0} \simeq 5 \cdot 10^{-5}$$

L'effet Doppler n'est donc pas prépondérant. Ce sont les chocs (agitation thermique) entre les molécules qui donnent une largeur spectrale correcte et un profil spectral lorentzien, c'est-à-dire en $1/[1 + (\lambda - \lambda_0)^2 / (\Delta\lambda)^2]$.

Corr. 16 Interactions de van der Waals

0.a. Le champ créé par le dipôle (1) au niveau de (2) est

$$\vec{E} = \frac{3(\vec{p}_1 \cdot \vec{r}) \vec{r} - r^2 \vec{p}_1}{4\pi\epsilon_0 r^5} = \frac{2p}{4\pi\epsilon_0 r^3} \vec{u}_x$$

d'où une énergie $\mathcal{E} = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E} = \pm \epsilon$ (signe – pour la configuration parallèle et + pour la configuration anti-parallèle), avec

$$\epsilon = \frac{p^2}{2\pi\epsilon_0 r^3}$$

Pour un gaz parfait, $PV = nRT$, soit aussi $PV = Nk_B T$. La distance typique entre constituants microscopiques est alors ($P = 1$ bar et $T = 300$ K)

$$d \simeq \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} = \left(\frac{k_B T}{P} \right)^{1/3} \simeq 3 \text{ nm}$$

Le moment dipolaire typique d'une molécule est 1D = $\frac{1}{3} \cdot 10^{-29}$ C.m. Ainsi, on a typiquement

$$\epsilon \simeq 46 \mu\text{eV} \ll k_B T \simeq 26 \text{ meV}$$

ce qui justifie l'approximation.

0.b. L'énergie moyenne du dipôle s'écrit alors

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\epsilon \left(1 - \frac{\epsilon}{k_B T} \right) - \epsilon \left(1 + \frac{\epsilon}{k_B T} \right)}{\left(1 - \frac{\epsilon}{k_B T} \right) + \left(1 + \frac{\epsilon}{k_B T} \right)} = -\frac{\epsilon^2}{k_B T}$$

Soit encore $\langle \mathcal{E} \rangle = -\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p^2}{2\pi\epsilon_0 r^3} \right)^2$

Cette énergie décroît en $1/r^6$. Elle est négative et donc les interactions sont attractives en moyenne. La force correspondante décroît en $1/r^7$.

1. Un dipôle permanent \vec{p} crée un champ \vec{E} (en $1/r^3$), qui peut induire un moment dipolaire $\vec{p}_{\text{ind}} = \alpha \vec{E}$ dans une molécule non polaire mais polarisable. L'énergie d'interaction entre les dipôles permanent et induit est alors

$$\mathcal{E} = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -\alpha E^2 \propto -\frac{1}{r^6}$$

Les interactions de Keesom et de Debye sont donc toutes deux en $-1/r^6$.

2. Dans une vision planétaire de l'atome, même un atome de gaz rare possède un moment dipolaire instantané non nul, mais nul en moyenne. Ce dipôle instantané peut interagir avec celui d'un autre atome (et réciproquement) et même induire un dipôle dans un autre atome (et réciproquement). L'énergie d'interaction des dipôles étant quadratique dans le moment dipolaire, on comprend que cette énergie puisse être non nulle en moyenne, même si le moment dipolaire l'est. Les interactions de London sont de la même forme que celles de Keesom et Debye. Ainsi, les interactions de van der Waals ont une énergie variant en $-1/r^6$. Remarque : c'est l'interaction de London qui permet d'expliquer la solidification des gaz rares à basse température.