

Durée : 2 h.

Aucun document autorisé.

La qualité de la rédaction sera prise en compte dans la notation : **on justifiera soigneusement les réponses.**

### Exercice 1 : Coefficients d'Einstein

Des atomes sont dans une enceinte de volume  $V$  en contact avec un thermostat à la température  $T$ . Les atomes se trouvent dans l'état fondamental 1 (dégénérescence  $g_1$ ) ou dans l'état excité 2 (dégénérescence  $g_2$ ), et d'énergies respectives  $E_1$  et  $E_2$  ( $E_2 > E_1$ ). On note  $N_i$  le nombre d'atomes dans l'état  $i$ .

- 1) Quelle est la fonction de partition d'un atome ? Que vaut  $N_1 / N_2$  ?

Un gaz de photons baigne l'enceinte. Les photons peuvent occuper des « cellules »  $\lambda$  d'énergie  $\varepsilon_\lambda$ . Les photons peuvent être émis ou absorbés par l'enceinte ou les atomes. Leur nombre est donc indéterminé. Un micro-état  $\alpha$  de ce gaz est défini par la connaissance du nombre  $N_\lambda$  de photons dans chaque cellule  $\lambda$ .

- 2) Exprimer la fonction de partition  $Z$  de ce gaz de photons comme une somme sur toutes les configurations possibles  $\{N_\lambda\}$  et montrer que  $Z$  peut se mettre sous la forme :

$$Z = \prod_{\lambda} \left( \sum_{N_\lambda=0}^{\infty} \exp(-N_\lambda \varepsilon_\lambda / kT) \right).$$

On pose  $\left( \sum_{N_\lambda=0}^{\infty} \exp(-N_\lambda \varepsilon_\lambda / kT) \right) = \xi_\lambda$ .

- 3) Donner l'expression du nombre moyen de photons  $\overline{N}_\lambda$  sur le niveau d'énergie  $\varepsilon_\lambda$  en fonction d'une dérivée de  $Z$  puis de  $\xi_\lambda$ .

4) Calculer  $\xi_\lambda$  et en déduire  $\overline{N}_\lambda = \frac{1}{\exp(\varepsilon_\lambda / kT) - 1}$ .

- 5) Combien y a-t-il de cellules d'espace de phase dans le volume  $V$  pour des impulsions comprises entre  $p$  et  $p + dp$  ? On rappelle qu'un photon d'énergie  $\varepsilon$  a une impulsion  $p = \varepsilon / c$ . En déduire le nombre d'états d'énergie comprise entre  $\varepsilon$  et  $\varepsilon + d\varepsilon$  ; on prendra en compte le facteur 2 dû aux deux polarisations possibles des photons.

6) Calculer  $u(\nu) = \frac{dU}{dV d\nu}$ , densité spectrale d'énergie, du gaz de photons.

Un atome excité dans le vide revient spontanément à l'état fondamental en émettant un photon d'énergie  $(E_2 - E_1)$  avec le taux de transition  $A : \frac{dN_2^s}{dt} = -AN_2$ . En présence d'un gaz de photons, un processus d'émission induite se superpose à ce phénomène, dont le taux est proportionnel à la densité spectrale à la

fréquence de transition :  $\frac{dN_2^i}{dt} = -B_{12}u\left(\frac{E_2 - E_1}{h}\right)N_2$ . De plus, les atomes dans le niveau fondamental

peuvent absorber un photon et passer dans l'état excité, avec un taux lui aussi proportionnel à la densité spectrale à la fréquence de transition :  $\frac{dN_1}{dt} = -B_{21}u\left(\frac{E_2 - E_1}{h}\right)N_1$ .

- 7) Utiliser la relation de bilan détaillé et la question 1) pour établir une relation entre  $A$ ,  $B_{12}$  et  $B_{21}$ .  
 8) On suppose que les coefficients  $A$ ,  $B_{12}$  et  $B_{21}$  sont caractéristiques de l'atome et indépendants de la température. En déduire une relation entre  $B_{12}$  et  $B_{21}$  ainsi que le rapport  $B_{12} / A$ .

- 9) Le phénomène d'émission induite est à la base du fonctionnement des masers et des lasers. Le maser à hydrogène fonctionne à une longueur d'onde de 1,2 cm, tandis que les lasers usuels fonctionnent dans le visible, soit des longueurs d'onde de 0,5  $\mu\text{m}$ . Pourquoi est-il plus difficile de réaliser un laser qu'un maser ?

**Exercice 2 : Équation d'état d'un fluide**

On considère un fluide composé de  $N$  molécules monoatomiques de masse  $m$  dans une enceinte de volume  $V$  et en équilibre avec un thermostat à la température  $T$ .  $N$  est supposé de l'ordre du nombre d'Avogadro.

- 1) Calculer la fonction de partition  $Z_{GP}$  de ce fluide si on suppose que c'est un gaz parfait. On rappelle

$$\text{que } \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx = \sigma\sqrt{2\pi}.$$

On ne suppose plus que le fluide est un gaz parfait. Les molécules du fluide sont en interaction et on désigne par  $u(r)$  l'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules du fluide à la distance  $r$ . L'énergie potentielle du fluide vaut alors :

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

On met la nouvelle fonction de partition  $Z$  du fluide sous la forme ( $\beta = 1/kT$ ) :

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \left( \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^{3N} Z_U.$$

- 2) Exprimer  $Z_U$ .
- 3) Exprimer l'énergie potentielle (moyenne) du fluide  $\bar{U}(\beta)$  en fonction de  $Z_U$ .
- 4) En déduire la relation :  $\ln(Z_U(\beta)) = N \ln V - \int_0^\beta \bar{U}(\alpha) d\alpha$ .
- 5) Exprimer l'énergie libre  $F$  et la pression du fluide  $P$  en fonction de  $Z_U$ .

On fait l'approximation du champ moyen : on remplace  $u(r)$  par un potentiel moyen  $\bar{u}(\beta)$ .

- 6) Exprimer  $\bar{U}(\beta)$  en fonction de  $\bar{u}(\beta)$  (on prendra  $N-1 \approx N$  pour simplifier l'écriture).
- 7) On admettra la relation :  $\bar{u}(\beta) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int \exp(-\beta u(r)) d^3\vec{r}$ . Peut-on la justifier ?
- 8) En déduire  $\ln Z_U$  en fonction de  $N, V$ , et  $I(\beta) = \frac{1}{V} \int_V \exp(-\beta u(r)) d^3\vec{r}$ .

On modélise l'attraction entre deux molécules par la fonction :

$$u(r) = \begin{cases} u_1 > 0 & \text{si } r < r_0 \\ u_0 < 0 & \text{si } r_0 \leq r \leq r_1 \\ 0 & \text{si } r_1 < r \end{cases} \quad \text{où } r_0 \text{ et } r_1 \text{ sont de l'ordre de grandeur de la taille d'une molécule.}$$

- 9) Calculer  $I(\beta)$ . On posera :  $v_0 = \frac{4}{3}\pi r_0^3$ ,  $v_1 = \frac{4}{3}\pi r_1^3$  et  $e_1 = \exp(-\beta u_1)$  et on supposera  $\beta|u_0| \ll 1$ .
- 10) Montrer que la quantité  $X = I(\beta) - 1$  est très petite devant 1.
- 11) En déduire l'expression de  $\ln Z_U$  en fonction de  $\beta, N, V, X$  au premier ordre en  $X$ .

Afin de prendre en compte les interactions à trois molécules, on exprime  $u_0$  sous la forme :

$$u_0 = x_0 \left( -1 + \frac{K N}{\beta V} \right) \text{ avec } x_0 \text{ et } K > 0 : \text{ la présence d'une molécule tierce proche perturbe l'attraction des}$$

deux autres et ce d'autant plus que la température augmente.

12) Montrer alors que l'équation d'état du fluide peut se mettre sous la forme :

$$\left( P + \frac{a}{v^2} \right) = RT \left( \frac{1}{v} + \frac{b}{v^2} + \frac{c}{v^3} \right) \text{ où } R \text{ est la constante des gaz parfaits et } v \text{ est le volume molaire.}$$

Expliciter les trois constantes  $a, b, c$ .

**On prend  $u_1 \rightarrow +\infty$  dans toute la suite.**

13) Comment varie  $b$  ? Interprétation physique ?

On donne les propriétés du fluide :  $a = 0.21 \text{ SI}$  ;  $b = 1.67 \times 10^{-5} \text{ SI}$  ;  $c = 5 \times 10^{-10} \text{ SI}$  ;  $v_1 = 6v_0$  .

On définit le point critique  $(T_c, P_c)$  par :  $\frac{\partial P}{\partial v} = 0$  et  $\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = 0$  .

Compte tenu des données précédentes, on trouve  $T_c = 45 \text{ K}$  ;  $P_c = 32 \text{ bar}$  .

14) Y aurait-il un point critique si  $K = 0$  ?

On donne quelques propriétés du néon :

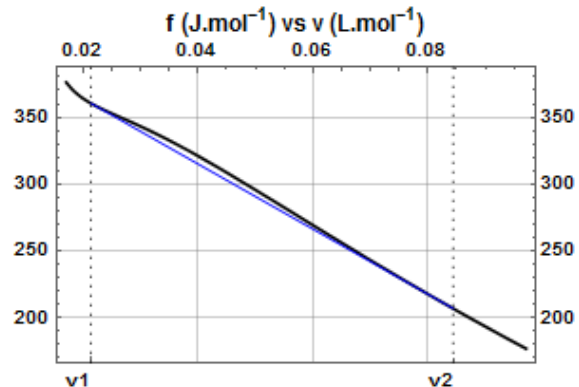
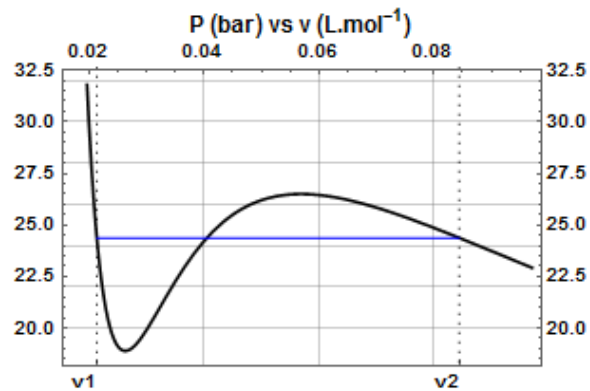
Rayon atomique 38 pm ; température critique 44 K ; pression critique 28 bar ; énergie d'ionisation 22 eV ; énergie d'interaction dipôle induit – dipôle induit (forces de London)  $\sim 0.6 \times 10^{-3} \text{ eV}$  à 300 pm.

15) Calculer  $r_0$  et  $r_1$  en pm,  $x_0$  en eV. Ces valeurs vous paraissent-elles réalistes ?

16) Calculer  $K$ . On suppose que la densité du fluide est telle qu'il y a en moyenne une molécule dans un volume  $v_1$ . Que vaut alors le rapport  $|u_0|/x_0$  à  $T = 43 \text{ K}$  ? Qu'en pensez-vous ?

17) Donner l'expression de l'énergie libre molaire en fonction des quantités  $a, b, c, v, T$  à une constante près.

18) On fixe la température à 43 K. En utilisant les figures ci-contre (isotherme 43 K et énergie libre molaire correspondante), expliquer pourquoi le fluide se scinde en deux phases. Quelle est la relation entre l'énergie libre molaire du système complet et les énergies molaires de chaque phase ? Décrire l'état du fluide pour  $v = 0.04 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  : pression, volume molaire de chaque phase, énergie libre molaire de chaque phase, proportion de chaque phase.



### Exercice 3 : Équation de Boltzmann

On considère un gaz de  $N$  molécules enfermées dans une enceinte de volume  $V$  à la température  $T$  décrit par une fonction de distribution « à une particule »  $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ . Il n'est pas a priori supposé à l'équilibre. Les molécules du gaz sont soumises à une force  $\vec{F}(\vec{r})$ .

- 1) En négligeant les collisions entre les molécules, exprimer la variation de  $\vec{r}$  et de  $\vec{p}$  entre  $t$  et  $t + dt$
- 2) Montrer que l'élément de volume d'espace des phases  $d^3\vec{r} d^3\vec{p}$  reste constant au cours du mouvement.
- 3) En déduire que la dérivée totale de  $f$  par rapport au temps est nulle :  $\frac{df}{dt} = 0$ .

Les collisions modifient cette équation d'évolution, qui devient :

$$\frac{df}{dt} = \int d^3\vec{p}_2 d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2 (f_2' f_1' - f_2 f_1) \frac{|\vec{p}_2 - \vec{p}_1|}{m} \sigma(\vec{p}_2, \vec{p}_1 \rightarrow \vec{p}_2', \vec{p}_1')$$

où :  $f_i^0 = f(\vec{r}, \vec{p}_i^0, t)$  et  $\sigma$  désigne la section efficace différentielle de la collision, supposée élastique, entre une molécule d'impulsion  $\vec{p}$  et une autre d'impulsion  $\vec{p}_2$  ressortant avec les impulsions respectives  $\vec{p}_1'$  et  $\vec{p}_2'$ , à une quantité infinitésimale près.

La force  $\vec{F}(\vec{r})$  dérive d'un potentiel indépendant du temps :  $\vec{F}(\vec{r}) = -\text{grad} \Phi(\vec{r})$ .

- 4) À quelle condition la distribution ( $\vec{p}_0$  est un vecteur constant) :

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \frac{N}{V (2\pi m k T)^{3/2}} \exp\left(-\left\{\frac{(\vec{p} - \vec{p}_0)^2}{2m} + \Phi(\vec{r})\right\} / k T\right)$$

est-elle une distribution d'équilibre, c'est-à-dire que la dérivée partielle de  $f$  par rapport au temps

est nulle :  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$  et qu'elle vérifie l'équation de Boltzmann ?