

Examen — Session 1

Durée de l'épreuve : 1h. Aucun document ni calculatrice ne sont autorisés
Le sujet comprend 2 pages au total

Propriétés diélectriques de l'eau

Pour écrire les vecteurs on utilise les caractères gras. Dans votre copie vous pouvez utiliser des flèches.

On s'intéresse à de l'eau sous forme condensée (liquide ou solide). On rappelle que la masse molaire de l'eau est $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et que la permittivité du vide est $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$.

1 Généralités

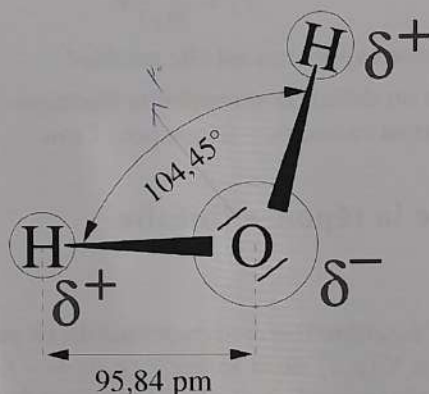


FIGURE 1 – Modèle approché de la molécule d'eau.

La molécule d'eau peut-être représentée de manière approchée comme sur la Figure 1. Les atomes d'hydrogène portent la charge partielle $\delta^+ = 0.4e$ et l'atome d'oxygène la charge partielle $\delta^- = -0.8e$ où $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ est la valeur absolue de la charge de l'électron.

1. Justifier rapidement que le nombre de molécules d'eau par unité de volume $n_0 = 3.34 \cdot 10^{28} \text{ molécules/m}^3$.
2. Reprenez le dessin de la figure 1 et représentez le moment dipolaire de l'eau. Calculer sa norme que l'on notera p_0 et donner sa valeur en Debye ($1 \text{ D} = 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$).
3. L'orientation du dipole $\mathbf{p}_i$ d'une molécule i est repérée par les deux angles d'Euler ($\theta_i \in [0, \pi]$, $\phi_i \in [0, 2\pi]$) par rapport à un axe Oz arbitraire. Représenter ces deux angles sur un dessin ainsi que l'angle solide $d^2\Omega_i$. Justifier que $d^2\Omega_i = \sin(\theta_i) d\theta_i d\phi_i$.

2 Approche par la physique statistique

Le milieu est composé d'un ensemble de N molécules d'eau ($n_0 = N/V$ molécules d'eau par unité de volume), portant donc un dipôle électrique microscopique $\mathbf{p}_i$, de norme constante p_0 . Ce matériaux est soumis à un champ électrique extérieur $\mathbf{E} = E\mathbf{u}_z$.

1. On considère que les molécules sont indépendantes. Justifier que l'énergie électrique du matériau s'écrit $U_m = - \sum \mathbf{E} \cdot \mathbf{p}_i$. En déduire que l'on peut se limiter à l'étude d'un seul dipôle électrique.
2. Donner l'expression de la probabilité de trouver un dipôle électrique $\mathbf{p}_i$ orienté dans l'angle solide $d^2\Omega_i$ et définir la densité de probabilité $\mathcal{P}(\theta_i, \phi_i)$.
3. Définir et calculer la fonction de partition $\mathcal{Z}$ du matériau. Montrer qu'elle se met sous la forme :

$$\mathcal{Z} = \left(\frac{4\pi k_B T}{p_0 E} \right)^N \sinh^N \left(\frac{p_0 E}{k_B T} \right). \quad (2.1)$$

4. Calculer la valeur moyenne $\langle \mathbf{p}_i \rangle$. Montrer que la polarisation par unité de volume du matériau $\langle \mathbf{P} \rangle = \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \right) / V$ s'exprime comme :

$$\langle \mathbf{P} \rangle = n_0 p_0 \left(\coth \left(\frac{p_0 E}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{p_0 E} \right) \mathbf{u}_z. \quad (2.2)$$

5. Tracer l'allure de $\langle P_z \rangle$ en fonction de E . Montrer que l'équation d'état peut se linéariser comme :

$$\langle \mathbf{P} \rangle = \frac{n_0 p_0^2}{3k_B T} \mathbf{E}. \quad (2.3)$$

Dans quelle domaine cette expression est-elle valable ?

6. Pour un milieu linéaire on définit la susceptibilité électrique χ_e comme $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_e \mathbf{E}$. Donner l'expression de χ_e et sa valeur numérique pour l'eau.

3 Par le théorème de la réponse linéaire

3.1 Généralités

On part d'un système à l'équilibre thermodynamique décrit par un Hamiltonien $\mathcal{H}_0(p, q)$ et on ajoute une perturbation $V(p, q)$ de la forme $V(p, q) = -fA(p, q)$ (ou f est une force extérieure et $A(p, q)$ la variable conjuguée à f). On obtient alors le Hamiltonien total :

$$\mathcal{H}(p, q) = \mathcal{H}_0(p, q) - fA(p, q). \quad (3.1)$$

On cherche à calculer la moyenne d'une variable $B(p, q)$ en présence de la perturbation :

$$\langle B \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int dp \int dq B(p, q) e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad (3.2)$$

avec $\mathcal{Z} = \int dp \int dq \exp(-\beta \mathcal{H}(p, q))$. On notera $\mathcal{Z}_0 = \int dp \int dq \exp(-\beta \mathcal{H}_0(p, q))$ la fonction de partition sans perturbation.

1. En considérant que la perturbation est faible exprimer $\mathcal{Z}$ en fonction de $\mathcal{Z}_0$ et de $\langle A \rangle_0$.
2. De la même manière, calculer la valeur moyenne $\langle B \rangle$ de B en présence de la perturbation au premier ordre en la perturbation.
3. On définit la susceptibilité $\chi_{AB} = \partial \langle B \rangle / \partial f$ qui mesure la réponse linéaire de la variable B à un champ extérieur couplé à A . Montrer que l'on obtient :

$$\chi_{AB} = \beta (\langle AB \rangle_0 - \langle A \rangle_0 \langle B \rangle_0). \quad (3.3)$$

3.2 Application aux diélectriques

En définissant soigneusement A et B dans le cas d'un matériau soumis à un champ électrique $\mathbf{E}$, retrouver l'équation d'état linéaire obtenue précédemment (on pourra commencer par montrer que en l'absence de champ électrique $\langle p_z^2 \rangle_0 = 1/3 p_0^2$).

4 Constante diélectrique de l'eau

Le vecteur déplacement électrique $\mathbf{D}$ d'un milieu diélectrique est défini par $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$. Dans le cas d'un milieu linéaire, homogène et isotrope on peut écrire $\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E}$ où ϵ_r est la permittivité relative du milieu (ou constante diélectrique relative).

1. En utilisant le résultat 2.3 donner l'expression de ϵ_r . Faites l'application numérique.
2. En réalité il faut considérer dans l'équation 2.3 le champ électrique local $\mathbf{E}_\ell$ vu par le dipole, et non électrique extérieur $\mathbf{E}$. Lorentz a montré, moyennant certaines hypothèses, que l'on pouvait approximer $\mathbf{E}_\ell$ par :

$$\mathbf{E}_\ell = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}. \quad (4.1)$$

Montrer que l'on obtient alors

$$\epsilon_r = \frac{3 + 2\chi_e}{3 - \chi_e}. \quad (4.2)$$

Calculer la valeur numérique de ϵ_r pour l'eau.