

PHYSIQUE STATISTIQUE

TD n°4 : Ensemble canonique

Les exercices estampillés [S] sont des exercices supplémentaires qui ne pourront être traités en séances de travaux dirigés dans l'horaire imparti, mais qu'il est utile d'étudier dans un travail personnel.

1 Paramagnétisme

On considère N atomes identiques, indépendants, de spin $1/2$, de moment magnétique de module μ , placés dans un récipient de volume \mathcal{V} , en contact avec un thermostat à la température T .

1. On suppose les atomes piégés sur des sites et placés dans un champ magnétique \mathbf{B} uniforme et constant. On ne tient compte que de leur énergie magnétique. Calculer la fonction de partition du système, son énergie, son aimantation moyenne. Calculer l'écart quadratique moyen de l'aimantation.
 2. Il n'y a pas de champ magnétique et les atomes sont libres. On ne tient compte que de leur énergie cinétique. Calculer la fonction de partition et l'énergie moyenne du système.
 3. Les atomes peuvent se déplacer librement mais sont placés dans un champ magnétique \mathbf{B} . Calculer la fonction de partition, l'énergie moyenne et l'aimantation moyenne du système.
-

2 Chaleur spécifique des solides

Un solide est constitué de N atomes situés aux nœuds d'un réseau cristallin, qui peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. En première approximation, on peut assimiler le solide à un ensemble de $3N$ oscillateurs harmoniques (discernables bien sûr), indépendants.

1. Dans le modèle d'Einstein, tous ces oscillateurs ont la même pulsation ω_0 . Calculer :
 - (a) l'énergie moyenne ;
 - (b) l'entropie ;
 - (c) la capacité calorifique à volume constant, C_V , du solide. Tracer la courbe $C_V(T)$. Quel est le comportement de la chaleur molaire à haute température (loi empirique, et classique, de Dulong et Petit) ? Quel est le comportement de C_V à basse température ?
 - (d) On définit la température d'Einstein T_E telle que $kT_E = \hbar\omega_0$. À 300 K, la chaleur spécifique du cuivre vaut $C_V \approx 2,06 \text{ cal mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Quelle est la température d'Einstein du cuivre ? La température d'Einstein du diamant étant de 1380 K, quelle est la chaleur spécifique du diamant à 2000 K ?
 2. Dans le modèle de Debye, on tient compte des interactions entre atomes en considérant des oscillateurs qui n'ont plus les mêmes pulsations : le nombre d'oscillateurs ayant une pulsation comprise entre ω et $\omega + d\omega$ est de la forme $A\omega^2 d\omega$, où A est une constante et où ω varie entre 0 et une valeur limite ω_D à laquelle on associe naturellement une "température de Debye" définie par $kT_D = \hbar\omega_D$.
 - (a) Déterminer la relation existant entre A , ω_D et N .
 - (b) Calculer l'énergie moyenne du système et sa capacité calorifique. Étudier les comportements de C_V à haute et basse températures.
-

3 Gaz diatomique

Un récipient de volume \mathcal{V} , maintenu à la température T par un thermostat, contient N molécules diatomiques identiques (par exemple HCl), de masse m , de spin nul. On suppose que les interactions entre molécules sont négligeables (gaz parfait) et que l'approximation de Maxwell-Boltzmann est justifiée. L'état d'une molécule est caractérisé par :

- l'impulsion \mathbf{p} de son centre de masse, ce qui fixe son état de translation ;
- l'état de vibration des deux atomes l'un par rapport à l'autre ;
- l'état de rotation de la molécule autour de son centre de masse.

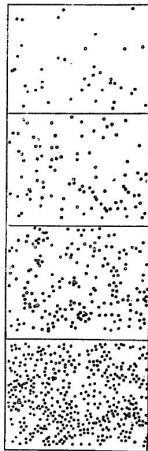
L'énergie de la molécule est, à une excellente approximation, la somme de son énergie de translation, de son énergie de rotation et de son énergie de vibration, de sorte que ces trois types de mouvement sont indépendants.

1. Ecrire la formule donnant la fonction de partition Z du gaz à partir de la fonction de partition z d'une molécule. Expliquer pourquoi z a la forme d'un produit $z_{\text{tr}} z_{\text{vib}} z_{\text{rot}}$, où chacun des facteurs est la fonction de partition relative à un seul type de mouvement.
 2. On étudie tout d'abord les mouvements de translation. Calculer la fonction de partition de translation z_{t} , l'énergie moyenne de translation $\bar{\varepsilon}_{\text{t}}$, et la chaleur spécifique à volume constant correspondante c_{t} .
 3. On considère ensuite les vibrations de la molécule, que l'on assimile à celles d'un oscillateur harmonique à une dimension (oscillations de la distance interatomique autour de sa valeur d'énergie minimale), de pulsation propre ω_0 connue. L'état de vibration de la molécule est alors caractérisé par un entier naturel n ; l'énergie correspondante vaut $\varepsilon_n^{(\text{v})} = -u_0 + (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0$, où u_0 est une constante positive, également connue.
 - (a) Calculer la fonction de partition de vibration z_{v} , l'énergie moyenne de vibration $\bar{\varepsilon}_{\text{v}}$, et la chaleur spécifique à volume constant correspondante c_{v} .
 - (b) Représenter la courbe $c_{\text{v}}(T)$.
 - (c) On définit la température de vibration T_{v} par $kT_{\text{v}} = \hbar\omega_0$, en pratique de l'ordre de 400 à 4000 K. Comment se comportent $z_{\text{v}}(T)$ et $c_{\text{v}}(T)$ à basse température $T \ll T_{\text{v}}$? (On dit alors que le degré de liberté de vibration est "gelé". C'est un effet purement quantique.)
 4. Les états de rotation de la molécule sont repérés par les valeurs propres de \vec{L}^2 et L_z , ou plus simplement par les entiers l et m . L'énergie de rotation s'écrit $\varepsilon_{lm}^{(\text{r})} = (\hbar^2/2\mathcal{I})l(l+1)$, où $\mathcal{I} = m_{\text{r}}d^2$ est le moment d'inertie de la molécule par rapport à son centre de masse, m_{r} la masse réduite des deux atomes constitutifs et d leur distance.
 - (a) Estimer, à l'aide de valeurs typiques de m_{r} et de d , l'ordre de grandeur de la température de rotation, définie par $kT_{\text{r}} = \hbar^2/2\mathcal{I}$. Qu'en est-il de la valeur du rapport T/T_{r} aux températures usuelles ?
 - (b) Se plaçant dans le cas $T/T_{\text{r}} \gg 1$, on peut traiter l comme une variable continue (approximation classique), et remplacer $\sum_{l=0}^{\infty}$ par $\int_0^{\infty} dl$. Calculer z_{r} . En déduire l'énergie moyenne de rotation d'une molécule $\bar{\varepsilon}_{\text{r}}$ et sa chaleur spécifique à volume constant correspondante c_{r} .
 - (c) Cependant, pour une molécule légère comme HD à des températures inférieures à 40 K, l'approximation classique n'est plus valable. Calculer z_{r} dans ce cas et en déduire $\bar{\varepsilon}_{\text{r}}$. Dans quels domaines de températures observe-t-on le gel du degré de liberté de vibration seulement, puis des degrés de liberté de vibration et de rotation ?
 5. En regroupant les résultats précédents, écrire la fonction de partition $Z(T, V, N)$ du gaz parfait diatomique pour $T/T_{\text{r}} \gg 1$. Calculer la pression p , l'énergie moyenne E , l'entropie S . Montrer que la chaleur spécifique à volume constant $C_{\mathcal{V}}$ est la somme des chaleurs spécifique de translation, de vibration et de rotation. Représenter l'allure de la courbe de $C_{\mathcal{V}}(T)$ et expliquer les raisons des trois paliers qu'elle comporte.
-

4 Gaz parfait dans un champ de gravitation [S]

On considère un cylindre de section S et de hauteur L , d'axe parallèle à la verticale du champ de gravitation (l'axe (Oz) est dirigé vers le haut et l'accélération de la pesanteur est $\mathbf{g} = -g\mathbf{e}_z$). Le cylindre contient un gaz parfait monoatomique (N particules de masse m) et il est en contact avec un thermostat à la température T .

1. Déterminer la fonction de partition canonique du système.
2. Déterminer l'énergie interne du gaz. Examiner en particulier la limite $L \rightarrow 0$ de cette expression et commenter.
3. Exprimer la quantité de molécules $N(z)dz$ se trouvant entre les altitudes z et $z+dz$ (quelles que soient leurs quantités de mouvement). Examiner la limite $L \rightarrow +\infty$. Pouvait-on s'attendre à ce résultat ?
4. Jean Perrin a mesuré la distribution de grains de pollen dans un champ de gravitation en fonction de leur altitude z . On obtient le profil présenté à la figure 1. Après corrections, on



Répartition d'équilibre de grains de gomme-gutte ($\varphi, 6$ de diamètre; 4 niveaux pris de 10 en 10 μ).

Altitude z (en μm)	Nombre moyen de particules
0	100
3	47
6	23
9	17

FIGURE 1 – Répartition d'équilibre des grains dans laquelle la sédimentation est apparente. Cette figure est tirée de l'article original de J. Perrin. Les résultats de l'expérience sont consignés dans le tableau de droite.

peut affecter chaque particule d'une masse effective $m = 8.2 \times 10^{-18}$ kg à $T = 293$ K. En faisant, comme Jean Perrin, l'hypothèse que ces particules se distribuent dans ce mouvement brownien selon une loi barométrique, estimer la constante de Boltzmann.

Référence : J. Perrin, *Annales de chimie et de physique* **18**, 5 (1908), *Mouvement brownien et réalité moléculaire*.