

Université Ibn Zohr
Faculté des Sciences
Département de Physique

Année Universitaire 2014-2015

TD n°1 de Physique Statistique

EXERCICE 1:

Considérons la distribution binomiale suivante:

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$$

n et N sont deux nombres entiers naturels (avec $n \leq N$) et p et q sont deux probabilités complémentaires.

On se place dans le cas où $p \ll 1$ et $n \ll N$

1) Montrer que:

$$(1-p)^{N-n} \approx e^{-Np}$$

2) Montrer que:

$$\frac{N!}{(N-n)!} \approx N^n$$

3) D'après les résultats établis en 1) et 2), montrer que $P(n)$ peut s'écrire:

$$P(n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \quad \text{Ou } \lambda = Np$$

4) Vérifie la condition de normalisation et montrer que λ n'est autre que \bar{n}

* EXERCICE 2:

Considérons un système parfait formé de N particules fixes et identiques de spin $\frac{1}{2}$ et de moment magnétique individuel $\vec{\mu}$. Chaque moment magnétique a deux orientations possibles (orienté vers le haut \uparrow ou orienté vers le bas \downarrow).

Le système est placé dans une région de l'espace où règne un champ magnétique \vec{B}_0 (orienté dans le sens d'un axe z fixe).

1) Donner l'expression de l'énergie d'interaction entre un moment magnétique $\vec{\mu}$ et le champ \vec{B}_0 . Ecrire les niveaux d'énergie d'une particule.

$$\vec{F} = \nabla \wedge \vec{B}$$

- 2) L'orientation du moment magnétique $\vec{\mu}_i$ d'une particule i peut être représenté par un nombre entier relatif $\sigma_i = \pm 1$. On suppose que le système est formé de $N=4$ particules identiques.

Regrouper dans un tableau les valeurs de $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4)$, du moment magnétique M_z et de l'énergie E du système.

- 3) Quel est le nombre total d'états accessibles? Quelle est la probabilité $P(0)$ d'avoir $E = 0$? Tracer $P(E)$ en fonction de E . Conclure.

EXERCICE 3:

Les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique isotope à trois dimensions sont données par :

$$E = (n_x + n_y + n_z) \hbar \omega + \frac{3}{2} \hbar \omega$$

Où n_x, n_y, n_z sont des entiers naturels

- 1) Calculer la dégénérescence des cinq premiers niveaux
- 2) Dédire de ces résultats, les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique à 2 dimensions et le degré de dégénérescence des cinq premiers niveaux.

EXERCICE 4 :

On envisage successivement, pour une particule libre en mouvement de masse m , trois situations dans lesquelles elle est contrainte à se déplacer :

- a) Dans un espace à 1 dimension, entre deux murs infinis séparés par une distance L .
- b) Dans un espace à 2 dimensions, contenu dans un carré de côté L .
- c) Dans une boîte de cubique de côté L .

- 1) Donner, dans chaque cas ci-dessus, l'expression des niveaux d'énergie.
- 2) Calculer la dégénérescence des dix premiers niveaux et tracer le diagramme en énergie correspondante.



TD n° 2 de Physique Statistique (2014-2015)

Ex. 1

On considère une particule de masse m qui se déplace sur un axe entre deux murs séparés par une distance L .

1) On se place dans le cadre de la mécanique quantique :

- a) Evaluer le nombre d'états $\Phi(E)$ du système dont l'énergie est inférieure à E .
- b) Calculer, $\Omega(E)$, le nombre d'états du système dont l'énergie est comprise entre E et $E + \delta E$. En déduire la densité d'état $\rho(E)$.

2) Faire la même évaluation en utilisant l'approche classique et comparer.

Ex. 2

On considère un système formé de trois particules libres, sans interaction mutuelle. En mécanique classique, chaque particule (i) de masse m_i est caractérisée par sa position x_i et son impulsion p_i .

- 1) Exprimer l'énergie totale E_{tot} du système des trois particules. ($m_1=m_2=m_3=m$).
- 2) On se propose de calculer, de manière classique, le nombre de micro-états accessibles au système :
 - a) Définir l'espace de phase associé au problème.
 - b) Donner l'expression du nombre d'états $\Phi(E_{tot})$ ayant une énergie $\leq E_{tot}$.
 - c) Calculer $\Omega(E)$, nombre d'états ayant une énergie comprise entre E_{tot} et $E_{tot} + \delta E$. En déduire $\rho(E)$.
 - d) Que devient $\Omega(E_{tot})$ si les trois particules sont des fermions de spin 1/2.

Ex. 3 : Considérons un gaz formé de N particules identiques sans interaction, contenues dans un volume V . Si la température T n'est pas trop proche du zéro absolu, ce gaz a un comportement classique. Chaque particule (i) de masse m , est caractérisée par un vecteur position r_i et un vecteur impulsion p_i .

- 1) Donner le nombre $\Phi(E)$ de micro-états accessibles au système, dont l'énergie est inférieure à E . On suppose que r_i est déterminé à δr_i près et que p_i est déterminé à δp_i près.
- 2) On montre que $\Phi(E)$ peut se mettre sous la forme :

$$\Phi(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N} R^{3N} \quad (\text{cas discernable})$$

Avec

$$h = \delta x \cdot \delta p_x \text{ (une action),} \quad C_n = \frac{\pi^{n/2}}{(\frac{n}{2})!} \text{ et } R = (2mE)^{1/2}$$

Ecrire $\Phi(E)$ et calculer $\rho(E)$ ainsi que $\Omega(E)$.

- 3) En utilisant la définition statistique de l'entropie $S = K \ln \Omega$, donner l'expression de $S(E, V, N)$.
- 4) En thermodynamique, E est l'énergie interne du système, donner l'expression de $E(S, V, N)$.
- 5) Calculer la température T du système et montrer que $E = f(T)$.
- 6) Calculer la capacité calorifique C_v à volume constant ainsi que la pression P du système. En déduire l'équation d'état d'un gaz parfait.

Ex. 4 : On reprend les données de l'exercice 3, mais cette fois, on suppose que les particules sont indiscernables. Le nombre d'états accessibles $\Phi(E)$ tenant compte de l'indiscernabilité peut s'écrire :

$$\Phi_{ind}(E) = \frac{\Phi_{dis}}{N!}$$

Montrer que l'entropie S du système peut s'écrire (Paradoxe de Gibbs) :

$$S_{ind} = S_{dis} + \alpha$$

où α est un nombre à déterminer.

TDN°3
Physique statistique
Filière: SMP5

Exercice 1 :

On considère une mole d'un cristal composé de N atomes identiques disposés suivant un réseau tridimensionnel régulier. Chaque atome est susceptible d'effectuer des oscillations sinusoïdales ou harmoniques suivant chacune des trois directions équivalentes Ox, Oy et Oz, indépendamment des atomes voisins. Ces N atomes interagissent donc très faiblement les un avec les autres, et constituent un réservoir de chaleur à la température T.

En mécanique quantique, on montre que l'atome est susceptible d'effectuer des mouvements suivant une direction d'énergie :

$$\epsilon_1 = E; \quad \epsilon_2 = 2E; \quad \dots \quad \epsilon_n = nE$$

($\epsilon_0 = 0$ étant l'état de base)

1-a. Donner l'expression de la probabilité $P(\epsilon_i)$ afin de trouver un atome particulier au niveau d'énergie ϵ_i .

b Calculer la fonction de partition z correspondant à cette distribution des atomes entre leurs différents états de mouvement. On exprime z en fonction du paramètre $x = E/kT$.

2- Donner l'expression de l'énergie moyenne $\langle \epsilon \rangle$ associé au mouvement vibratoire d'un atome suivant la direction Ox par exemple.

Donner $\langle \epsilon \rangle$ d'abord en fonction de z et kT, puis en fonction de z et $\beta = 1/kT$, et en fin en fonction de E et x.

3-a. Calculer l'énergie moyenne interne U résultant de toutes les vibrations des atomes.

b. En déduire les chaleurs spécifiques C_v de ce métal en fonction de x.

c. calculer l'entropie de ce cristal.

Application numérique: Pour les questions 2 et 3 $E = k\theta$ avec $\theta = 400K$ et $T = 20K$.

Exercice 2:

Les valeurs propres permises de l'énergie de translation d'une molécule de gaz parfait, se déplaçant dans une boîte parallélépipédique de dimension a, b, c, sont :

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

- 1- Quelle est l'expression de la fonction de partition z de ce mouvement à la température T ? On suppose que les nombres n_x , n_y , n_z peuvent être assimilés à des variables continues.
- 2- En déduire l'énergie interne U d'une mole de gaz parfait monoatomique, de masse atomique M , et son entropie S à la température T et à la pression P .

Utiliser :

$$I_0 = \int_0^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Exercice 3 :

Dans une substance paramagnétique, les atomes ou les molécules ont un moment magnétique μ permanent. Lorsque l'on met cette substance dans un champ magnétique B , les moments μ de chaque particule ont tendance à s'aligner avec B .

On suppose que μ est dirigé parallèlement ou antiparallèlement à la direction du spin associé à la particule (à cause de l'agitation thermique).

En mécanique quantique, on montre que chaque particule peut occuper deux niveaux d'énergie possible :

$$E^+ = -\mu B \quad \text{et} \quad E^- = +\mu B$$

On suppose que le système est un ensemble canonique.

- 1- Déterminer P^+ correspondant à E^+ et P^- correspondant à E^- .
- 2- Déterminer la fonction de partition z de chaque particule.
- 3- Calculer le moment magnétique moyen $\langle \mu \rangle$.
- 4- Etudier les cas limites ($T \rightarrow 0K$ et T très grande).
- 5- Calculer l'aimantation moyenne $\langle M \rangle$ du système/unité de volume.
- 6- Montrer que lorsque $B \rightarrow 0$ ou $kT \gg \mu B$, on a :

$$\langle M \rangle \approx \chi B$$

Où χ est la susceptibilité magnétique à déterminer.

Vérifier que χ suit la loi en $1/T$ (Loi de Curie).

Exercice 1: Série 1:

$$P(n) = C_N^n \cdot p^n \cdot q^{N-n}$$

$$= \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n \cdot q^{N-n}$$

p : la probabilité pour qu'une se trouve dans un volume élémentaire Δv .

q : la probabilité de trouver la particule, dans le reste de volume $V - \Delta v$.

c.à.d: $p + q = 1$.

$n \ll N$; $p \ll 1$.

1°//

cherchons $\ln(1-p)^{N-n}$:

$$\ln(1-p)^{N-n} = (N-n) \ln(1-p)$$

$n \ll N \rightarrow N-n \approx N$.

$p \ll 1 \rightarrow \ln(1-p) \approx -p$.

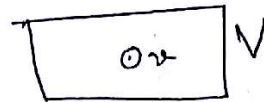
$\Rightarrow \ln(1-p)^{N-n} \approx -Np$.

Revenons à la fonction originale: $e^{\ln(1-p)^{N-n}} \approx e^{-Np}$

$\Rightarrow (1-p)^{N-n} \approx e^{-Np}$

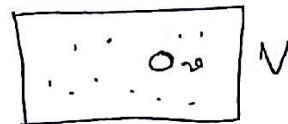
* Signification de la fct° binomial

Soit une particule dans un volume V .
 soit p la prob. de trouver cette particule ds un volume v .



avec: $p = \frac{v}{V}$ (Distribution unifor.)

Soit N particule dans le volume V .



La prob. de trouver n particule ds le volume v est donnée par

la loi binomiale:

$$P(n) = C_N^n p^n \cdot q^{N-n}$$

2°//

$$\frac{N!}{(N-n)!} = \frac{N(N-1)(N-2) \dots (N-n+1) \cancel{(N-n)!}}{\cancel{(N-n)!}}$$

$$= N(N-1)(N-2) \dots (N-(n-1))$$

$n \ll N \Rightarrow$

$$\frac{N!}{(N-n)!} = \underbrace{N \cdot N \cdot \dots \cdot N}_{n \text{ termes}}$$

Par la suite, on obtient:

$$\frac{N!}{(N-n)!} = N^n$$

3^o Partant de la loi binomiale:

$$\begin{aligned}
 P(n) &= \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \\
 &= \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \\
 &\approx \frac{1}{n!} \cdot N^n \cdot p^n \cdot e^{-Np} \\
 &\approx \frac{1}{n!} (Np)^n e^{-Np}
 \end{aligned}$$

$\lambda = Np \Rightarrow$

$$P(n) \approx \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}$$

4^o La condition de normalisation:

$$\sum_{n=0}^{\infty} P(n) = 1$$

puisque N est très grand on peut l'assimiler à l'infini:

Donc:

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=0}^{\infty} P(n) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \\
 &= e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \\
 &= e^{-\lambda} \cdot e^{\lambda} \\
 &= 1
 \end{aligned}$$

d'où la condition de normalisation est vérifiée.

• Valeur moyenne $\bar{n} = \langle n \rangle$:
le nombre moyen de particules ds le volume τ .

La valeur moyenne arithmétique probabiliste est:

$$\begin{aligned}
 \langle n \rangle = \bar{n} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n P(n)}{\sum_{n=0}^{\infty} P(n)} = 1 \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} n P(n) \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \\
 &= e^{-\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-1)!}
 \end{aligned}$$

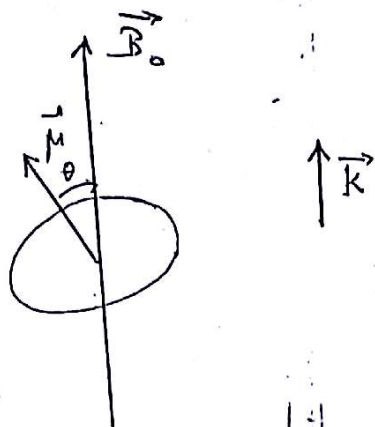
On pose $m = n-1$.

$$\begin{aligned}
 \langle n \rangle &= e^{-\lambda} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda^{m+1}}{m!} \\
 &= e^{-\lambda} \cdot \lambda \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda^m}{m!} \\
 &= \lambda \cdot e^{-\lambda} \cdot e^{\lambda} \\
 &= \lambda
 \end{aligned}$$

D'où la valeur moyenne de n est autre que:

$$\langle n \rangle = \lambda = Np$$

Exercice 2:



1°//
 la présence du champ magnétique entraîne une interaction avec le dipôle magnétique.

Le moment magnétique $\vec{\mu}$ est lié à une particule chargée en mov.

L'énergie d'interaction est donné par: $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$.

$$E = -\mu B_0 \cos(\theta).$$

L'équilibre est atteint lorsque l'énergie d'interaction est extrémale.

Cela veut dire que:

$$\frac{dE}{d\theta} = 0 = +\mu B_0 \sin\theta.$$

• Positions d'équilibre sont: 17

$$\theta = 0 \Rightarrow \vec{\mu} \uparrow \Rightarrow E = -\mu B_0.$$

$$\theta = \pi \Rightarrow \vec{\mu} \downarrow \Rightarrow E = +\mu B_0.$$

à l'équilibre chaque particule à deux états: soit vers le bas, soit vers le haut.

2°//

Soit σ_1 le paramètre qui indique l'orientation du $\vec{\mu}_1$ de la particule 1.

$$\begin{cases} \sigma_1 = +1 & \text{si la particule 1 } \vec{\mu} \uparrow \\ \sigma_1 = -1 & \text{si " " } \vec{\mu} \downarrow \end{cases}$$

si on a 4 particules dans le système on aura 16 combinaisons possibles (16 états possibles).

	σ_1	σ_2	σ_3	σ_4	E_T	M_T
1	-1	-1	-1	-1	$+4\mu B_0$	$-4\mu k$
2	-1	-1	-1	-1	$+2\mu B_0$	$-2\mu k$
3	-1	-1	-1	-1	$+2\mu B_0$	$-2\mu k$
4	-1	-1	-1	-1	0	0
5	-1	-1	-1	-1	$+2\mu B_0$	$-2\mu k$
6	-1	-1	-1	-1	0	0
7	-1	-1	-1	-1	$-2\mu B_0$	$+2\mu k$
8	-1	-1	-1	-1	$+2\mu B_0$	$-2\mu k$
9	-1	-1	-1	-1	0	0
10	-1	-1	-1	-1	0	0
11	-1	-1	-1	-1	$-2\mu B_0$	$+2\mu k$
12	-1	-1	-1	-1	0	0
13	-1	-1	-1	-1	0	0
14	-1	-1	-1	-1	$-2\mu B_0$	$+2\mu k$
15	-1	-1	-1	-1	$-2\mu B_0$	$+2\mu k$
16	-1	-1	-1	-1	$-4\mu B_0$	$+4\mu k$

30% de nombre d'états total

du système : $\Omega_T = 16$

* On a 16 états équiprobables;

$$P_i = \frac{1}{16} = \frac{1}{\Omega_T}$$

\Rightarrow la probabilité d'avoir une énergie donnée est :

$$P(E_j) = \frac{\Omega_j}{\Omega_T}$$

avec Ω_j est le nombre de fois que l'énergie E_j se répète.

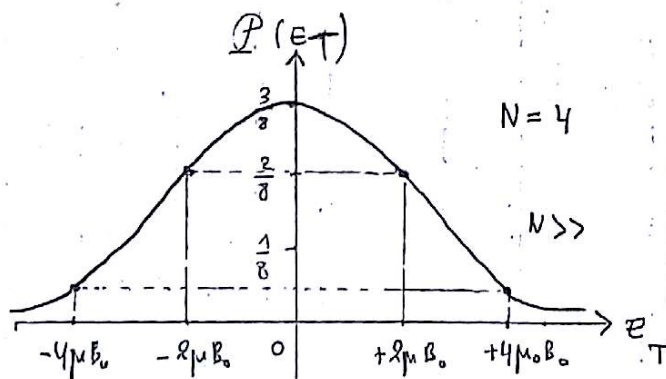
$$* P(E_T = 0) = \frac{6}{16} = \frac{3}{8}$$

$$* P(E_T = -2\mu B_0) = \frac{4}{16} = \frac{2}{8}$$

$$* P(E_T = -4\mu B_0) = \frac{1}{16} = \frac{0,5}{8}$$

$$* P(E_T = 4\mu B_0) = \frac{1}{16} = \frac{0,5}{8}$$

$$* P(E_T = +2\mu B_0) = \frac{4}{16} = \frac{2}{8}$$



Notre probabilité ressemble

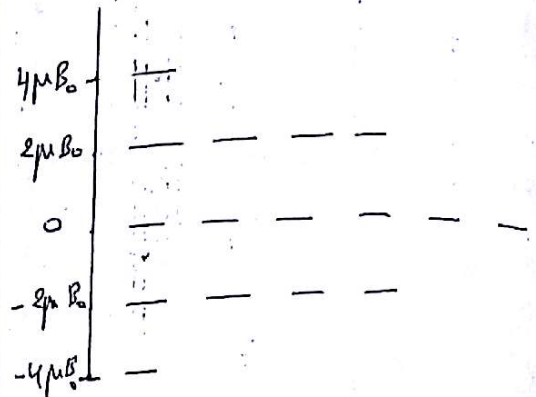
à une gaussienne

* Énergie moyenne:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{j=1}^5 E_j P(E_j)}{\sum_{j=1}^5 P(E_j)}$$

$$= +4\mu B_0/16 - 4\mu B_0/16 - 2\mu B_0 \times 4/16 + 0 \times 6/16 + 2\mu B_0 \times 4/16$$

$$= 0$$



Exercice 3:

* l'énergie d'un oscillateur harmonique à 1 dim est:

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega$$

$$(n = n_x)$$

* l'énergie d'un o.h. à 2 dim:

$$E_n = (n_x + n_y + 1/2 + 1/2) \hbar \omega$$

* l'énergie d'un o.h. à 3 dim:

$$E_n = (n_x + n_y + n_z + 3/2) \hbar \omega$$

$$\text{avec } n = n_x + n_y + n_z$$

l'énergie fondamentale est:

$$E_0 = \frac{3}{2} \hbar \omega ; n \in \mathbb{N}$$

1°//

• de 1^{er} niveau: $n=0$:

donc $n_x + n_y + n_z = 0$.

On a un seul triplet: $(0,0,0)$

$\Rightarrow \boxed{g=1}$

• de 2^{ème} niveau: $n=1$:

Donc: $n_x + n_y + n_z = 1$.

$(1,0,0) (0,1,0) (0,0,1)$

$\Rightarrow \boxed{g=3}$

On a 3 états différentes qui ont la même énergie $E_1 = \frac{5}{2} \hbar \omega$.

• $n=2$; $E_2 = \frac{7}{2} \hbar \omega$

avec $n_x + n_y + n_z = 2$.

Cherchons les solutions de cette équation:

Elles sont:

$(n_x, n_y, n_z) = (2,0,0) (0,2,0)$
 $(0,0,2) (1,1,0) (1,0,1)$
 $(0,1,1)$.

Donc on a 6 états qui la même énergie $E_2 = \frac{7}{2} \hbar \omega$, cette énergie

E_2 est 6 fois dégénéré.

$\boxed{g=6}$

• $n=3$; $E_3 = \frac{9}{2} \hbar \omega$.

$n_x + n_y + n_z = 3$.

$(n_x + n_y + n_z) = (3,0,0) (0,3,0) (0,0,3)$
 $(2,1,0) (2,0,1) (0,1,2)$
 $(0,2,1) (1,2,0) (1,0,2)$
 $(1,1,1)$.

$\Rightarrow \boxed{g=10}$

• $n=4$; $E_4 = \frac{11}{2} \hbar \omega$.

$n_x + n_y + n_z = 4$.

$(n_x + n_y + n_z) = (4,0,0) (0,4,0) (0,0,4)$
 $(3,1,0) (3,0,1) (1,3,0)$
 $(1,0,3) (0,3,1) (0,1,3)$
 $(2,2,0) (2,0,2) (0,2,2)$
 $(2,1,1) (1,2,1) (1,1,2)$

$\Rightarrow \boxed{g=15}$

D'une façon générale, la dégénérescence g est liée à n par l'expression

suivante:

$\boxed{g = \frac{(n+1)(n+2)}{2}}$

2°//

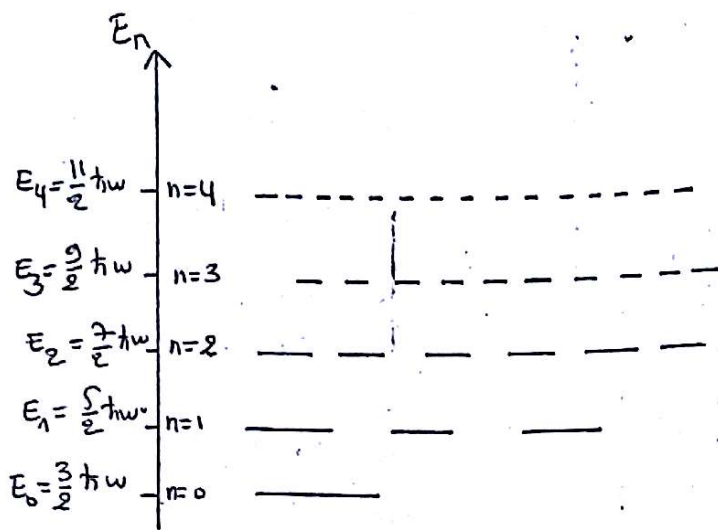
Osc. harm à 2D, son énergie est:

$E_n = (n+1) \hbar \omega$.

$E_n = (n_x + n_y + 1) \hbar \omega$.

avec: $n = n_x + n_y$.

On représente le diagramme d'énergie:

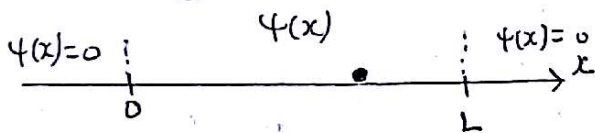


la dégénérescence est donnée par :

$$g = n + 1$$

Exercice 4:

1°// On a une particule qui se déplace dans un segment:



Sa fonction d'onde est:

$$\psi(x) = A \sin(kx).$$

D'après la continuité de ψ aux frontières, on a:

• au point $x=L$:

$$\psi(L^+) = \psi(L^-).$$

$$0 = A \sin(kL).$$

Dont la solution:

$$kL = n\pi \quad ; n \in \mathbb{N}$$

$$k = \frac{n\pi}{L} \quad (1)$$

Or la quantité de mouvement liée à \vec{k} par la relation de De Broglie:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (2)$$

et l'énergie est liée à \vec{p} par:

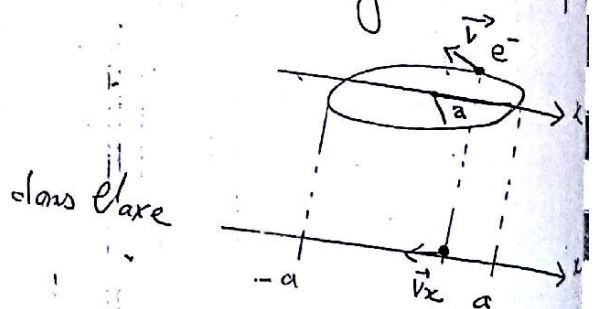
$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (3)$$

Ce qui donne en combinant les 3 équations:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$$

Exemple: (pratique).

e^- autour du noyau dans le plan



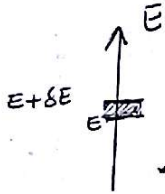
a) * Mouvement à 1D:
son énergie est:

$$E_n = E_0 n^2 = E_0 n_x^2$$

a) puisque l'énergie n'est pas dégénérée donc le nombre d'états $\phi(E)$ du système d'énergie inférieur à E_n est égale au nombre de niveau d'énergie

$$\phi = n_x = \frac{L}{\pi \hbar} \sqrt{2mE}$$

b)



le nombre d'états se trouvent dans l'intervalle d'énergie E et $E + \delta E$ est :

$$\delta \phi = \frac{\partial \phi}{\partial E} \delta E$$

dérivée partielle

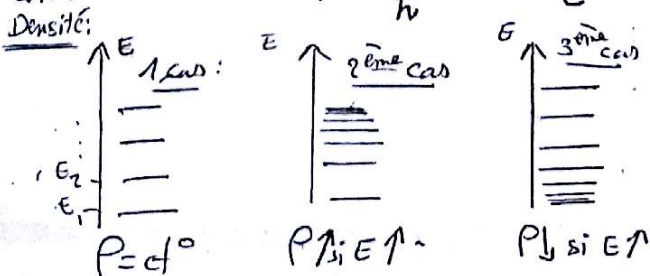
$$\delta \phi = \frac{L}{\pi \hbar} \sqrt{2m} \cdot \frac{1}{2\sqrt{E}} \cdot \delta E$$

$$= \frac{L}{2\pi \hbar} \sqrt{2mE} \frac{\delta E}{E}$$

($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)

D'où le nombre d'états $\Omega(E)$ du système dont l'énergie est comprise entre E et $E + \delta E$

est : $\Omega(E) = \delta \phi = \frac{L}{\hbar} \sqrt{2mE} \cdot \frac{\delta E}{E}$



la densité d'état est le nombre d'état par unité d'énergie :

$$\rho(E) = \frac{\delta \phi}{\delta E} = \frac{L}{\hbar} \frac{\sqrt{2mE}}{E}$$

$$\rho(E) = \frac{L}{\hbar} \frac{\sqrt{2m}}{E^{3/2}}$$

On remarque que si $E \uparrow \rho \downarrow$, qui correspond au 3^{ème} cas.

2^o Approche classique:

le nombre d'états accessibles au système est donné par l'expression suivante (Boltzmann):

$$\phi(E) = \frac{\text{Espace des phases}}{h^d \cdot N}$$

d: nombre de dimension.

N: nombre de particules.

à 3 dim et N particules :

$$\phi(E) = \frac{\int dx_1 dy_1 dz_1 \dots \int dx_N dy_N dz_N \cdot \int dP_1 dP_2 dP_3 \dots \int dP_N dP_{2N} dP_{3N}}{h^{3N}}$$

* Cas d'1 particule à 1D:

$$\phi = \frac{\int_0^L dx \int_0^{P_x} dP_x}{\hbar} = \frac{L}{\hbar} \cdot P_x$$

$$\phi(E) = \frac{L}{\hbar} \cdot P_x$$

Or, l'énergie d'une particule n'est que l'énergie cinétique

$$d'où: E = \frac{p^2}{2m}$$

Ce qui donne:

$$\phi_{\text{classiq}}(E) = \frac{L}{h} \cdot \sqrt{2mE} \quad (\text{en 1870})$$

ou en M. Quantiques

$$\begin{aligned} \phi_{\text{quant}}(E) &= \frac{L}{2\pi\hbar} \sqrt{2mE} \\ &= \frac{L}{\pi \cdot \frac{h}{2\pi}} \sqrt{2mE} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \phi_{\text{quant}}(E) = 2 \frac{L}{h} \sqrt{2mE} \quad (\text{en 1930})$$

$$\phi_{\text{qua}} = 2 \phi_{\text{stat. class}} > \phi_{\text{stat. class}}$$

Cette égalité seulement pour

les particules de spin $1/2$

\Rightarrow Le nombre d'états redoublé

Donc, la vraie fonction $\phi(E)$:
ph. stat. class. vraie

$$\phi_{\text{ph. stat. class. vraie}}(E) = 2 \cdot \frac{\text{espace de phases}}{h^{d \cdot N}}$$

—
— spin entier

—
— spin demi entier

Exercice 2:

1°//

Les particules sont libres, donc leur énergie n'est que l'énergie cinétique.

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^3 p_{ci}^2 = \frac{p^2}{2m} \\ &= \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{p_3^2}{2m} \\ &= \frac{(p_{x1})^2}{2m} + \frac{(p_{x2})^2}{2m} + \frac{(p_{x3})^2}{2m} \quad \text{①} \end{aligned}$$

2°//

a) Espace des phases =

$$\int_0^L dx_1 \int_0^L dx_2 \int_0^L dx_3 \int_0^{p_{x1}} dp_{x1} \int_0^{p_{x2}} dp_{x2} \int_0^{p_{x3}} dp_{x3}$$

$$\text{espace de phase} = L^3 \cdot p_{x1} p_{x2} p_{x3}$$

b) En approche classique

Le nombre d'état $\phi(E)$ accessible ayant une énergie $\leq E$ est:

$$\phi(E) = \frac{\text{espace de phase}}{h^3}$$

$$= \frac{L^3}{h^3} p_{x1} p_{x2} p_{x3}$$

C'est très difficile de remplacer le produit $p_{x1} p_{x2} p_{x3}$ en fonction de E donnée par l'éq ①.

Si $n=0 \Rightarrow E_0=0$.
 (Energie fondamentale non nulle)
 $\Rightarrow n \neq 0 \Rightarrow n_x, n_y, n_z > 0$.

b) Mouvement à 2D:

son énergie est:

$$E_n = E_0 (n_x^2 + n_y^2)$$

(car: $E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$)

c) Mouvement à 3D:

1 particule dans une boîte, d'après

l'équation de Schrodinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = E \psi$$

En coord. cartés:

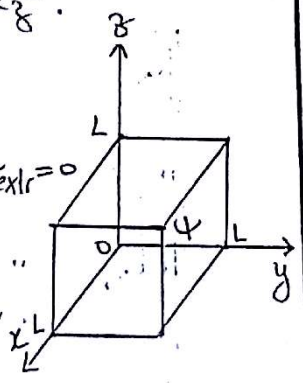
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{-2mE}{\hbar^2} \psi = -k^2 \psi$$

Dont la solution est:

$$\psi(x,y,z) = A \cdot \sin(k_x \cdot x) \cdot \sin(k_y \cdot y) \cdot \sin(k_z \cdot z)$$

$$\text{Avec: } k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$$

La fonction d'onde est continue, donc, elle aura la même valeur sur les faces



Si on applique soit ψ_{int} soit ψ_{ext} :

$$\psi_{int}(L,y,z) = \psi_{ext} = 0$$

$$\Rightarrow \sin(k_x \cdot L) \sin(k_y \cdot y) \sin(k_z \cdot z) = 0$$

$$\Rightarrow \sin(k_x \cdot L) = 0 ; \forall y, z$$

$$\Rightarrow k_x \cdot L = n_x \pi \Rightarrow \boxed{k_x = \frac{n_x \pi}{L}}$$

De même pour $y=L ; \forall x, z$

$$\psi_{int}(x, L, z) = \psi_{ext} = 0$$

$$\Rightarrow \sin(k_x \cdot x) \sin(k_y \cdot L) \sin(k_z \cdot z) = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{k_y = n_y \cdot \frac{\pi}{L}}$$

$$\text{On en déduit aussi: } \boxed{k_z = n_z \cdot \frac{\pi}{L}}$$

Et l'énergie de la particule est:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

$$\text{d'où: } E_i = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\Rightarrow \boxed{E_i = E_0 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}$$

Avec: n_x, n_y et $n_z \in \mathbb{N}^*$.

2°) Cherchons les \neq états possibles:

(n_x, n_y, n_z) : la valeur minimale qu'ils peuvent prendre est 1.

* Commencant par: Le 1^{er} niveau:

$(n_x, n_y, n_z) = (1, 1, 1)$ dont l'énergie est:

$$E_1 = 3E_0 \text{ il présente un seul état } \Rightarrow g = 1$$

Donc l'énergie $E_1 = 3E_0$ n'est pas dégénérée.

* de 2^{ème} niveau:

$$(n_x, n_y, n_z) = (2, 1, 1) (1, 2, 1) (1, 1, 2)$$

$$\text{Son énergie est: } E_2 = 6E_0$$

Qui est dégénéré 3 fois $\Rightarrow g = 3$.

* de 3^{ème} niveau:

$$(n_x, n_y, n_z) = (2, 2, 1), (2, 1, 2), (1, 2, 2)$$

et dont l'énergie est:

$$E_3 = 9E_0$$

$$\Rightarrow \underline{g = 3}$$

* de 4^{ème} niveau:

$$(n_x, n_y, n_z) = (3, 1, 1), (1, 3, 1), (1, 1, 3)$$

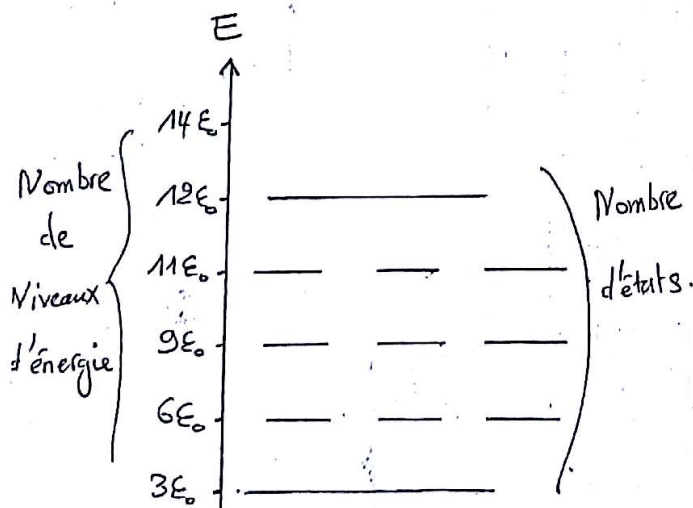
Dont l'énergie est:

$$E_4 = 11E_0$$

$$\Rightarrow \underline{g = 3}$$

D'où:

de diagramme d'énergie:



Remarque:

* lorsque les niveaux d'énergie sont dégénérés, le nombre d'états du système > au nombre de niveaux d'énergie.

* lorsqu'on n'a pas de dégénérescence nombre d'état = nombre de niveaux d'énergie.

Série 2

Exercice 1:

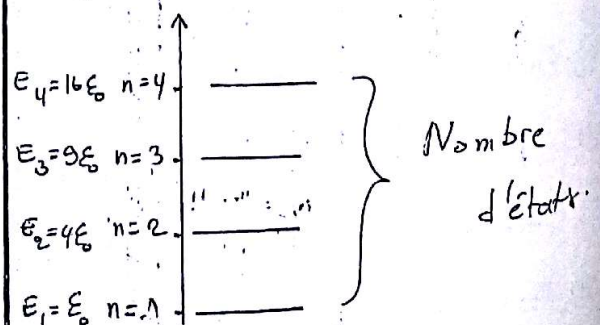
1^o Particule se déplaçant sur un segment.



l'approche quantique donne l'énergie suivante de la particule

$$E_i = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n_x^2$$

les niveaux d'énergie ne sont pas dégénérés.



Astuce:

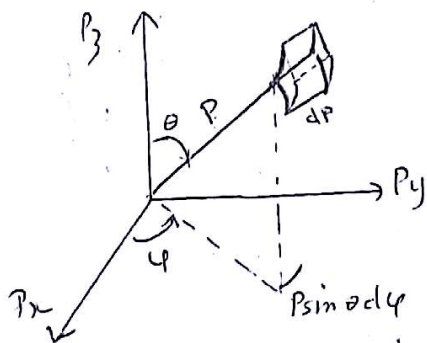
Le volume des impulsions de 3 particules à 1 dim \equiv le volume des impulsions d'une particule à 3 dim.

\Rightarrow Espace des phases de 3 particules à 1D \equiv Espace des phases d'une particule à 3D.

$$\int dP_{x_1} \int dP_{x_2} \int dP_{x_3} = \iiint d^3P$$

Travaillons en coord sphérique:

$$d^3r = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$



d'on le volume élémentaire dans l'espace des impulsions en coord. sph. est:

$$d^3P = P^2 \sin\theta dP d\theta d\varphi$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \int dP_{x_1} \int dP_{x_2} \int dP_{x_3} &= \iiint d^3P \\ &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^P P^2 dP \end{aligned}$$

$$\iiint d^3P = \frac{4}{3} \pi P^3$$

Ce qui donne pour le nombre

$$\text{d'état: } \phi(E) = \frac{L^3}{h^3} \cdot \frac{4}{3} \pi P^3$$

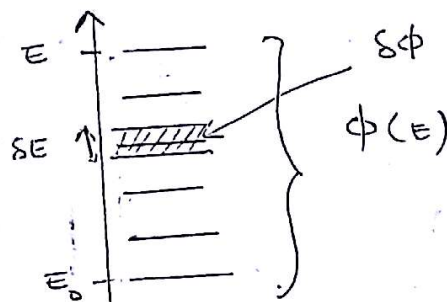
ou l'énergie d'une particule à 3D est:

$$E = \frac{1}{2m} (P_{x_1}^2 + P_{x_2}^2 + P_{x_3}^2) = \frac{P^2}{2m}$$

D'où finalement on obtient:

$$\phi(E) = \frac{L^3}{h^3} \frac{4}{3} \pi (2mE)^{3/2}$$

c)



le nombre d'état $\delta\phi$ se trouvant dans le domaine δE (intervalle $[E, E + \delta E]$).

$$\delta\phi = \frac{\partial\phi}{\partial E} \delta E$$

dérivée partielle.

$$\delta\phi = \frac{L^3}{h^3} \cdot \frac{4}{3} \pi (2m)^{3/2} \frac{3}{2} E^{1/2} \delta E$$

d'où:

$$\Omega = \delta\phi = \frac{2\pi L^3}{h^3} (2mE)^{3/2} \frac{\delta E}{E}$$

$$\delta \rightarrow \Delta$$

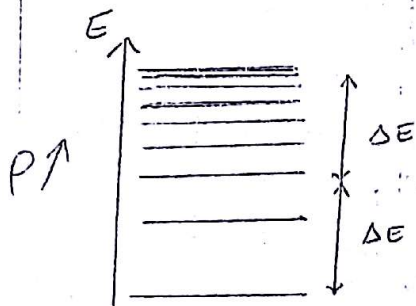
- La densité d'état, c'est le nombre d'état $S\phi$ par interval ΔE :

$$\rho(E) = \frac{S\phi}{\Delta E}$$

$$\Rightarrow \rho(E) = \frac{2\pi L^3}{h^3} (2mE)^{3/2}$$

$$\rho(E) \propto E^{1/2}$$

donc $E \uparrow \Rightarrow \rho \uparrow$



- d) Les particules ont des spins $\frac{1}{2}$ cela entraîne que le nombre d'état se double.

$$\phi(E) = 2 \cdot \frac{L^3}{h^3} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{3} (2mE)^{3/2}$$

$$S(E) = S\phi = 2 \cdot \frac{2\pi L^3}{h^3} (2mE)^{3/2} \frac{\Delta E}{E}$$

$$\rho(E) = 2 \cdot \frac{2\pi L^3}{h^3} (2mE)^{3/2}$$

Exercice 3:

1% de nombre d'état accessible au système (approche classique) est donné par :

$$\phi(E) = \frac{\text{Espace des phases}}{h^{3N}}$$

avec :

$$\begin{aligned} \text{Esp. d. ph} &= \int d^3r_1 \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N \int d^3p_1 \dots \int d^3p_N \\ &= \underbrace{\int dx_1 \int dy_1 \int dz_1}_{V} \dots \underbrace{\int dx_N \int dy_N \int dz_N}_{V} \int dp_{x1} \int dp_{x2} \int dp_{x3} \dots \int dp_{xN} \int dp_{y1} \int dp_{y2} \dots \int dp_{yN} \int dp_{z1} \dots \int dp_{zN} \\ &= V^N \cdot p_{x1} p_{y1} p_{z1} \dots p_{xN} p_{yN} p_{zN} \end{aligned}$$

ce qui donne pour le nombre d'état

$$\phi(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} p_{x1} p_{y1} p_{z1} \dots p_{xN} p_{yN} p_{zN}$$

avec l'énergie du système est

$$E = \frac{p_{x1}^2}{2m} + \frac{p_{y1}^2}{2m} + \frac{p_{z1}^2}{2m} + \dots +$$

$$\frac{p_{xN}^2}{2m} + \frac{p_{yN}^2}{2m} + \frac{p_{zN}^2}{2m}$$

Il est très difficile de remplacer

dans $\phi(E)$ le produit des composantes des impulsions.

en fonction de l'énergie totale E .

2° On montre que:

$$\phi(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N} R^{3N}$$

Avec: $R^{3N} = \left(\frac{2mE}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}$

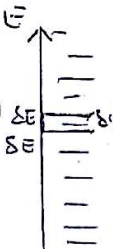
et $C_{3N} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}$

Ce qui donne:

$$\phi(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} \cdot \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \cdot (2mE)^{\frac{3N}{2}}$$

Calculons le nombre d'état contenu dans un domaine "SE" (dans l'intervalle $[E, E + \delta E]$).

$$\Omega = \delta\phi = \frac{\partial\phi}{\partial E} \delta E$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2m)^{\frac{3N}{2}} \cdot \frac{3N}{2} \cdot E^{\frac{3N}{2}-1} \delta E$$


ou encore:

$$\Omega = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \cdot \frac{3N}{2} \frac{\delta E}{E}$$

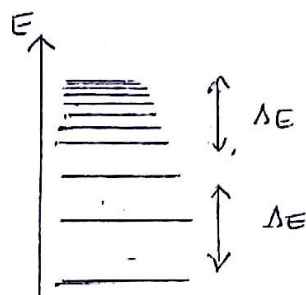
Déterminant maintenant la densité, par définition, elle est donnée par:

$$\rho(E) = \frac{\delta\phi}{\delta E} = \frac{\Omega}{\delta E}$$

ça donne:

$$\rho(E) = \frac{3N}{2} \cdot \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi m E)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \cdot \frac{1}{E}$$

si $E \uparrow \Rightarrow \rho \uparrow$



3° d'entropie:

par définition: $S = k \ln(\Omega)$

$$S = k \left[N \ln(V) + \ln \left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} - \ln \left(\frac{3N}{2} \right)! \right]$$

1^{er} approximation:

(approximation de Sterling).

avec $M \gg 1$, on a:

$$\ln(M!) \approx M \ln M - M$$

Ce qui donne:

$$S = k \left[N \ln(V) + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right) - \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \ln \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) + \frac{3N}{2} - 1 + \ln \frac{\delta E}{E} \right]$$

$$= k \left[N \ln(V) + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right) - \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \frac{3N}{2} + \ln \frac{\delta E}{E} \right]$$

($\frac{3N}{2} \gg 1$)

- 2^{ème} approximation:

δE n'est pas très faible.

$$\left(\text{ex: } \frac{\delta E}{E} = \frac{1}{100} \Rightarrow \ln \frac{\delta E}{E} = -2 \ln(10) \approx -4,6 \right)$$

or $N \gg 1$; (ex: $N = 10^{23}$)

on néglige donc $\ln \frac{\delta E}{E}$ devant

les autres termes.

(le cas contraire si $\delta E \ll E$

$\Rightarrow \ln \frac{\delta E}{E} \rightarrow -\infty$ qu'on ne peut négliger)

ça devient:

$$S = KN \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2m\pi E}{h^2} \right) - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

ou encore:

$$S = KN \left[\ln \left(\frac{4\pi m E}{3Nh^2} \cdot V^{2/3} \right) + \frac{3}{2} \right]$$

4^{ème} Déterminant $E = f(S, V, N)$.

$$\frac{S}{KN} - \frac{3}{2} = \ln \left(\frac{4\pi m E}{3Nh^2} \cdot V^{2/3} \right)^{3/2}$$

$$e^{\frac{S}{KN} - \frac{3}{2}} = \left(\frac{4\pi m E}{3Nh^2} \cdot V^{2/3} \right)^{3/2}$$

$$e^{\frac{2}{3} \left(\frac{S}{KN} - \frac{3}{2} \right)} = \frac{4\pi m E}{3Nh^2} \cdot V^{2/3}$$

ce qui donne:

$$E = \frac{3Nh^2}{4\pi m V^{2/3}} \cdot e^{\frac{2}{3} \left(\frac{S}{KN} - \frac{3}{2} \right)}$$

5^{ème} D'après la définition de l'entropie thermodynamique:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} = \frac{dE}{T}$$

(le système ne reçoit aucun effet extérieur).

$$\Rightarrow T = \frac{dE}{dS}$$

$$T = \frac{3Nh^2}{4\pi m V^{2/3}} \cdot \frac{2}{3KN} \cdot e^{\frac{2}{3} \left(\frac{S}{KN} - \frac{3}{2} \right)}$$
$$= \underbrace{\frac{3Nh^2}{4\pi m V^{2/3}} \cdot e^{\frac{2}{3} \left(\frac{S}{KN} - \frac{3}{2} \right)}}_E \cdot \frac{2}{3KN}$$

ou encore:

$$T = \frac{2}{3} \cdot \frac{E}{KN}$$

ce qui donne l'énergie:

$$E = \frac{3}{2} NKT$$

$$\left(E = \frac{3}{2} n \underbrace{N}_R \cdot KT = \frac{3}{2} nRT \right)$$

6^o Par définition:

$$C_V = \left. \frac{dU}{dT} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

$$C_V = \frac{3}{2} K \cdot N$$

supposons que le système reçoit un effet extérieur. (Travail).

⇒ il y aura variation du volume V :

$$\delta W = - P dV$$

donc: $P = - \frac{\delta W}{dV}$

$$= - \frac{dU}{dV}$$

$$= - \frac{\partial E}{\partial V}$$

$$\Rightarrow P = - \frac{3Nk^2}{4\sqrt{\pi}m} e^{\frac{2}{3} \left(\frac{S}{kN} - \frac{3}{2} \right)} \cdot \left(-\frac{2}{3} \right) \cdot V^{-\frac{5}{3}}$$

$$= \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$

$$= \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{3}{2} NkT$$

$$P = \frac{kNT}{V} = \frac{k \lambda \cdot n T}{V}$$

$$= \frac{nRT}{V}$$

$$\Rightarrow \boxed{PV = nRT}$$

C'est l'équation d'état G.P.

Exercice 4:

Le nombre d'état pour les particules indiscernable s'écrit:

$$\phi(\epsilon)_{\text{indisc}} = \frac{\phi(\epsilon)_{\text{disc}}}{N!}$$

d'entropie du système indisc.

s'écrit: $S_{\text{indisc}} = k \ln \Omega_{\text{indisc}}$

$$= k \ln \phi_{\text{indisc}}$$

$$= k \ln \frac{\phi_{\text{disc}}}{N!}$$

$$= k \ln \phi_{\text{disc}} - k \ln N!$$

$$= S_{\text{disc}} - k(N \ln N - N)$$

Sous la forme:

$$S_{\text{indisc}} = S_{\text{disc}} + \alpha$$

avec: $\alpha = -kN(\ln N - 1) < 0$

Série 3

Exercice 1:

Les niveaux d'énergie d'une particule suivant une seule

direction est :

(Pas de dégénérescence).
 $\epsilon_0 = 0, \epsilon_1 = \epsilon, \epsilon_2 = 2\epsilon, \dots, \epsilon_n = n\epsilon$.

1° //

a) la probabilité pour que la particule se trouve dans le niveau d'énergie ϵ_i est :

$$P(\epsilon_i) = C \cdot e^{-\beta \epsilon_i}$$

On détermine C à partir

de la condition de normalisation

$$\sum_{i=0}^n P(\epsilon_i) = 1$$

$$\sum_{i=0}^n C \cdot e^{-\beta \epsilon_i} = 1$$

d'où : $C = \frac{1}{\sum_{i=0}^n e^{-\beta \epsilon_i}}$

D'où la probabilité :

$$P(\epsilon_i) = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_{i=0}^n e^{-\beta \epsilon_i}}$$

b) Par définition, on pose :

$$Z = \frac{1}{C} = \sum_{i=0}^n e^{-\beta \epsilon_i}$$

Comme fonction de partition.

Remarque :

La fonction de partition permet d'encadrer tous les paramètres du système (thermodynamique et autre...)

$$Z = \sum_{i=0}^n e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$= 1 + e^{-\beta \epsilon} + e^{-2\beta \epsilon} + \dots + e^{-n\beta \epsilon}$$

on pose $X = e^{-\beta \epsilon}$, donc :

$$Z = 1 + X + X^2 + \dots + X^n$$

multiplions Z par $(1-X)$:

$$Z(1-X) = (1 + X + X^2 + \dots + X^{n-1} + X^n)(1-X)$$

$$= 1 + X + X^2 + \dots + X^{n-1} + X^n$$

$$- X - X^2 - X^3 - \dots - X^n - X^{n+1}$$

$$= 1 - X^{n+1}$$

d'où: $Z = \frac{1 - X^{n+1}}{1 - X}$

$\lim_{n \rightarrow +\infty} X^{n+1} = 0$

⇒ la fonction de partition de notre système devient:

$$Z = \frac{1}{1 - X} = \frac{1}{1 - e^{-\beta E}} = \frac{1}{1 - e^{-x}}$$

avec $x = \beta E = \frac{E}{KT}$

2°// l'énergie moyenne d'une particule est:

$$\langle E \rangle = \frac{-\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

Démonstration:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=0}^n \epsilon_i \cdot P(\epsilon_i) = \sum_{i=0}^n \frac{\epsilon_i \cdot e^{-\beta \epsilon_i}}{Z}$$

avec $Z = \sum_{i=0}^n e^{-\beta \epsilon_i}$

Si on calcule la dérivée de Z w.r.t. β , on trouve:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i=0}^n e^{-\beta \epsilon_i} \\ &= \sum_{i=0}^n \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta \epsilon_i} \\ &= \sum_{i=0}^n -\epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} \end{aligned}$$

Donc:

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$\left(\frac{1}{f}\right)' = -\frac{f'}{f^2}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = +\frac{1}{Z} \cdot \frac{(1 - e^{-\beta E})'}{(1 - e^{-\beta E})^2}$$

$$= \frac{1}{Z} \cdot Z^2 \cdot E e^{-\beta E}$$

- $\langle E \rangle = Z \cdot E e^{-\beta E}$

- $\langle E \rangle = Z \cdot E \cdot e^{-\frac{E}{KT}}$

- $\langle E \rangle = Z \cdot E \cdot e^{-x}$

$$= \frac{1}{1 - e^{-x}} \cdot E \cdot e^{-x}$$

- $\langle E \rangle = \frac{E}{e^x - 1}$

3°//

a) on a: $\langle E \rangle =$ l'énergie

moyenne d'une particule suivant

une direction $\rightarrow \langle E \rangle_{ox}$.

⇒ l'énergie moyenne d'une

particule suivant les 3 axes

est: $\langle E \rangle_{ox,oy,oz} = 3 \langle E \rangle_{ox}$

Donc, l'énergie moyenne totale du système est:

$$U = N \langle E \rangle_{ox, oy, oz}$$

$$U = 3N \langle E \rangle_{ox}$$

$$\Rightarrow U = \frac{3NE}{e^x - 1}$$

b) Par définition pour un gaz parfait: $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_V \cdot \frac{\partial x}{\partial T} ; \text{ avec } x = \frac{E}{KT}$$

$$\frac{\partial x}{\partial T} = \frac{-E}{KT^2}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_V = \frac{-3NEe^x}{(e^x - 1)^2}$$

d'où:

$$C_v = \frac{-3NEe^x}{(e^x - 1)^2} \cdot \left(\frac{-E}{KT^2} \right) \cdot \frac{K}{K}$$

$$C_v = 3N \left(\frac{E}{KT} \right)^2 \cdot \frac{K \cdot e^x}{(e^x - 1)^2}$$

$$\Rightarrow C_v = 3NK \cdot x^2 \cdot \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$$

c) l'entropie du système: $S = k \ln Z + \frac{U}{T}$; $Z = \sum_{ox, oy, oz} e^{-\beta E_i}$

$$S = 3kN \ln Z + \frac{U}{T} = -3kN \ln(1 - e^{-x}) + \frac{3NE}{T(e^x - 1)}$$

$$= -3kN \ln(1 - e^{-x}) + 3Nk \cdot \frac{e^x}{e^x - 1} = -3kN \ln(1 - e^{-x}) + \frac{3Nk}{e^x - 1}$$

A.N: $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$; $N = 10^{23}$

$$E = k \cdot \theta = 1,38 \cdot 400 \cdot 10^{-23} \text{ J}$$

$$\langle E \rangle_{ox} = 1,1 \cdot 10^{-29} \text{ J}$$

$$C_v = 2 \cdot 10^{-6} \text{ J/K}$$

$$S = 8,33 \cdot 10^{-8} \text{ J/K}$$

Exercice 2:

Les niveaux d'énergie d'une particule se déplaçant dans une boîte est:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

Dans les 3 axes (3 dimensions):

l'expression de la fonction de partition de la particule est: $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$

ou encore:

$$Z = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} e^{-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)}$$

$$= \sum_{n_x} e^{-A n_x^2} \sum_{n_y} e^{-B n_y^2} \sum_{n_z} e^{-C n_z^2}$$

avec: $A = \frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m a^2}$

$B = \frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m b^2}$

$C = \frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m c^2}$

avec n_x, n_y et $n_z \geq 1$ ($\in \mathbb{N}^*$)

Donc:

$$Z = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-A n_x^2} \cdot \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-B n_y^2} \cdot \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-C n_z^2}$$

soit $X = e^{-A}$
 $X + X^4 + X^9 + X^{16} \dots \rightarrow$ difficile à calculer

Pour calculer Z , on suppose en 1^{er} approximation que les variables n_x, n_y et n_z sont continues.

d'où:

$$Z \approx \int_0^{\infty} e^{-A n_x^2} dn_x \int_0^{\infty} e^{-B n_y^2} dn_y \int_0^{\infty} e^{-C n_z^2} dn_z$$

pas de solution de ces intégrales

sauf, si on intègre de $[0, +\infty[$.

(2nd approximation)

$$Z \approx \int_0^{\infty} e^{-A n_x^2} dn_x \int_0^{\infty} e^{-B n_y^2} dn_y \int_0^{\infty} e^{-C n_z^2} dn_z$$

$$\approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{B}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{C}}$$

$$\approx \frac{1}{8} \left(\frac{\pi^3}{ABC} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\approx \frac{1}{8} \left(\pi^3 \left(\frac{2m kT}{\pi^2 \hbar^2} \right)^3 \cdot a^2 b^2 c^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$Z \approx \frac{1}{8} \left(\frac{2m kT}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V ; V = abc.$$

2nd l' énergie interne du système:

$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} ; \text{ avec: } Z = Z^N$$

Remarque:

Dans le cas indisc. $Z = \frac{Z^N}{N!}$

Z : fonction de partition d'une particule à 3D $\Rightarrow Z_{oxoyoz} = Z_{ax}^3$
 (N=1)

D'où:

$$U = - N \frac{\partial \ln Z_{oxoyoz}}{\partial \beta}$$

$$\ln Z = \ln \left[\frac{1}{8} \left(\frac{2mKT}{\hbar^2 \pi} \right)^{3/2} V \right]$$

On choisit une transformatio

isobare. Le gaz est

parfait donc: $PV = nRT$.

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{n \cdot N \cdot KT}{P}$$

$$V = \frac{N \cdot KT}{P}$$

$$\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial \beta}$$

$$\ln(Z) = \ln \left[\frac{1}{8} \left(\frac{2mKT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{NKT}{P} \right]$$

$$= \underbrace{\ln \left[\frac{1}{8} \left(\frac{2mK}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{NK}{P} \right]}_{\text{Cste}} + \frac{5}{2} \ln(T)$$

$$\text{or } \frac{\partial T}{\partial \beta} = \frac{-1}{k\beta^2} = -KT^2$$

$$\frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} = \frac{5}{2} \cdot \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{5}{2} KT$$

D'où:

$$U = -N \cdot \left(-\frac{5}{2} KT \right)$$

$$\Rightarrow U = \frac{5}{2} NKT$$

Pour une mole $\Rightarrow N = n N_A$

$$U = \frac{5}{2} NKT$$

$$U = \frac{5}{2} RT$$

$$\langle \epsilon_{ox} \rangle = \frac{-\partial \ln Z_{ox}}{\partial \beta}$$

$$\langle \epsilon_{oxoyoz} \rangle = \frac{-\partial \ln Z_{oxoyoz}}{\partial \beta}$$

$$= \frac{-\partial \ln Z_{ox}^3}{\partial \beta}$$

$$= -3 \frac{\partial \ln Z_{ox}}{\partial \beta}$$

$$= 3 \langle \epsilon_{ox} \rangle$$

$$\langle U \rangle = N \langle \epsilon_{oxoyoz} \rangle$$

$$\langle U \rangle = -N \frac{\partial \ln Z_{oxoyoz}}{\partial \beta}$$

l'entropie S du système:

$$S = k \ln Z + \frac{U}{T}$$

Remarque:

Si le système soit indisc.

$$S_{\text{ind}} = k \ln \frac{Z}{N!} + \frac{U}{T}$$

avec $Z = z^N$.

Z : fonction de partition du syst. total en 3D.

ϵ : fonction de partition d'une particule à 3D.

$$S = k \ln z^N + \frac{U}{T}$$

$$= Nk \ln z + \frac{U}{T}$$

$$S = Nk \left[\ln \left(\frac{1}{8} \cdot \left(\frac{2mKT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot V \right) + \frac{5}{2} \right]$$

Exercice 3:

Les niveaux d'énergie occupés par une particule sont:

$$E^+ = -\mu B ; E^- = +\mu B$$

1// La probabilité P^+ pour que la particule occupe l'énergie

E^+ est:

$$P^+ = P(E^+) = C \cdot e^{-\beta E^+}$$

ou encore:

$$P^+ = C \cdot e^{\mu \beta B}$$

La probabilité P^- pour

que la particule occupe le niveau E^- est:

$$P^- = P(E^-) = C \cdot e^{-\beta E^-}$$

$$\Rightarrow P^- = C \cdot e^{-\beta \mu B}$$

2// Les 2 niveaux d'énergie ne sont équiprobables.

2// La fonction de partition z d'une particule:

$$z = \sum_{i=1}^2 e^{-\beta E_i} \leftarrow \begin{cases} \text{pour des} \\ \text{niveaux non} \\ \text{dégénérés.} \end{cases}$$

$$\Rightarrow z = e^{-\beta E^-} + e^{-\beta E^+}$$

$$\Rightarrow z = e^{-\beta \mu B} + e^{+\beta \mu B}$$

3// de moment magnétique

moyen $\langle \mu \rangle$ d'une particule est

$$\langle \mu \rangle = \sum_{i=1}^2 \mu_i P(\mu_i)$$

μ_i : moment de la particule sous le champ magnétique.

$\mu_i = \begin{cases} +\mu \text{ si de moment magn. de la particule est vers le haut.} \\ -\mu \text{ si le moment magn. de la particule est vers le bas.} \end{cases}$

$$P(\mu_i) = P(E_i)$$

D'où :

$$\langle \mu \rangle = \mu P^+ - \mu P^-$$

$$= \mu (P^+ - P^-)$$

$$= \mu \left(\frac{e^{+\beta \mu B}}{Z} - \frac{e^{-\beta \mu B}}{Z} \right)$$

$$= \mu \cdot \frac{e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}}{e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}}$$

$$\langle \mu \rangle = \mu \operatorname{th}(\beta \mu B)$$

4°//

$$\cdot T \rightarrow 0 :$$

d'effet de l'agitation thermique est très faible : $KT \ll \mu B$.

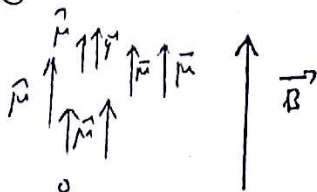
\Rightarrow d'effet du champ magn.

est dominant $\Rightarrow \beta \mu B \gg 1$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle \mu \rangle = \mu, \text{ tous les}$$

moments magn. orienté vers

le haut.



$$\langle \mu \rangle = \frac{N_1(\mu) + N_2^0(-\mu)}{N_1 + N_2^0} = \mu$$

calcul classique

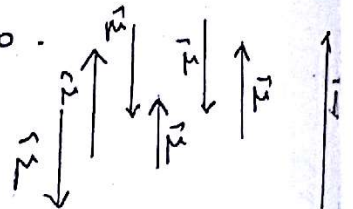
($N_2 = 0$)

$$\cdot T \rightarrow +\infty :$$

d'effet de l'agitation thermique est très fort : $KT \gg \mu B$.

$$\Rightarrow \beta \mu B \ll 1$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle \mu \rangle = 0$$



$$N_1 = N_2$$

$$\langle \mu \rangle = \frac{N_1 \mu + N_2 (-\mu)}{N_1 + N_2} = 0$$

5°//

Soit $\langle \mathcal{M} \rangle$ le moment magn. moyen du système :

$$\langle \mathcal{M} \rangle = N \langle \mu \rangle$$

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \quad \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln z}{\partial B}$$

Soit $\langle M \rangle$ l'aimantation moyenne

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



$$\langle \mathcal{M}_{1} \rangle \neq \langle \mathcal{M}_{2} \rangle$$

$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} \quad ; \quad \rho_i = \frac{N_i}{V_i}$$

\Downarrow

$$\langle M_1 \rangle = \langle M_2 \rangle$$

$$\triangle Z \neq z$$



T D n° 4 de Physique Statistique (2014-2015)

Problème 1 : Aimantation de la substance paramagnétique parfaite : théorie de Brillouin

A. Le travail et la chaleur élémentaire reçus par une substance paramagnétique à l'état solide ont pour expression :

$$dW = B_0 dM ; \quad dQ = C_M dT + l dM$$

B_0 est l'induction dans le vide du champ magnétique, T la température thermodynamique, M le moment magnétique total de la substance, C_M la capacité calorifique à moment magnétique constant et l un coefficient calorimétrique. Le moment magnétique s'exprime à partir de B_0 et T par une relation dite « équation d'état ».

1° Etablir les expressions de l et de $(\partial C_M / \partial M)_T$ en fonction de dérivées partielles se rapportant à l'équation d'état de la substance.

2° On suppose que l'équation d'état est de la forme : $M = f(B_0/T)$, où f désigne une fonction dérivable du rapport B_0/T . Montrer que dans ce cas $(\partial C_M / \partial M)_T = 0$ et que l'énergie interne U de la substance ne dépend que de la température.

B. Dans cette question, on se propose de déterminer l'équation d'état de la substance à partir de la thermodynamique statistique. Soit J le nombre quantique de moment cinétique total de l'ion paramagnétique. J pouvant être entier ou demi-entier (entier + 1/2). En présence d'un champ magnétique uniforme d'induction B_0 , dirigé suivant l'axe des z , les ions peuvent occuper $(2J+1)$ niveaux d'énergie non dégénérés, numérotés par l'indice m . L'énergie du m -ième niveau a pour expression :

$$\epsilon_m = mg\mu_B B_0 ; m = -J, -J+1, -J+2, \dots, J-1, J \quad (2J+1 \text{ valeurs}) ;$$

g est un coefficient numérique appelé facteur de Landé, caractéristique de l'ion paramagnétique considéré et μ_B une constante universelle (dite magnéton de Bor).

1° On néglige l'interaction mutuelle des ions et l'on suppose qu'ils suivent la statistique de Maxwell-Boltzmann.

Ecrire le nombre N_m^0 d'ions ayant l'énergie ϵ_m ainsi que la probabilité p_m pour un ion de se trouver sur le niveau m . On posera $y = g\mu_B B_0 / KT$.

2° Calculer la fonction de partition Z relative aux ions paramagnétiques.

3° La projection suivant l'axe des z du moment magnétique d'un ion se trouvant dans l'état m , est donné par l'expression : $\langle \mu_z \rangle_m = - mg\mu_B$.

Calculer M_z , moment magnétique de la substance suivant l'axe des z . Quel est le moment magnétique moyen μ_z d'un ion suivant l'axe Oz ?

4° Etudier le moment magnétique M_z en fonction de y . Expliquer le comportement de M_z pour $y \rightarrow \infty$. Pour $y \rightarrow 0$, montrer que l'on trouve la loi de Curie :

$$M_z = C \cdot B_0 / T.$$

Déterminer la constante de Curie C .

Problème 2 : Capacité calorifique molaire de rotation diatomique d'un gaz parfait.

En première approximation, l'énergie interne d'une molécule ϵ_q et le poids statistique g_q correspondant peuvent s'écrire :

$$\epsilon_q = \epsilon_j + \epsilon_n + \epsilon_m$$

$$g_q = g_j \cdot g_n \cdot g_m$$

q est l'ensemble des indices j, n, m etc.; ϵ_j et g_j , ϵ_n et g_n , ϵ_m et g_m désignent respectivement les niveaux d'énergie et les poids statistiques de rotation, de vibration et électroniques des molécules.

1°. Montrer que la fonction de partition interne peut se mettre sous la forme d'un produit de fonctions de partition que l'on définira. En déduire que, la contribution des divers degrés de liberté des molécules à l'énergie interne et à la capacité calorifique molaire s'ajoutent.

2°. Les niveaux d'énergie de rotation d'une molécule diatomique, si l'on néglige le couplage rotation-vibration, sont donnés par l'expression :

$$\epsilon_j = j(j+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

Où h désigne la constante de Planck, $I = \mu r_e^2$, μ étant la masse réduite des deux atomes et r_e leur distance à l'équilibre, j est un nombre quantique entier ≥ 0 .

Ces niveaux sont dégénérés, le poids statistique du $j^{\text{ème}}$ niveau étant $g_j = 2j + 1$.

Ecrire l'expression de la fonction de partition de rotation.

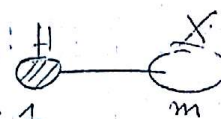
3°. Définir une température caractéristique de rotation θ_{rot} : A l'approximation où $T \gg \theta_{rot}$, calculer la fonction de partition de rotation.

4°. En déduire, dans le même domaine que précédemment, l'énergie interne molaire de rotation et la capacité calorifique molaire de rotation.

5°. Le tableau suivant donne les températures caractéristiques de rotation de quelques molécules diatomiques :

Substances	H ₂	OH	HD	CO	Cl ₂	K ₂
$\theta_{rot} (^{\circ}K)$	85,5	27,5	63	2,8	0,35	0,08

Expliquer pourquoi la capacité calorifique molaire des gaz diatomiques non hydrogénéoïdes a une valeur constante dans pratiquement tout le domaine de température d'existence du gaz.



$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

$$\rightarrow \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \sim \frac{m}{2}$$

-2-

E //

Si le champ magnétique B est faible et la température est grande (pas très grande).

On utilise le D.L des exponentiels

$$e^x \sim 1 + x$$

$$\langle M \rangle = \frac{N}{V} \mu \frac{e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}}{e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}}$$

$$\langle M \rangle \approx \frac{N}{V} \mu \frac{(1 + \beta \mu B) - (1 - \beta \mu B)}{(1 + \beta \mu B) + (1 - \beta \mu B)}$$

$$\langle M \rangle \approx \frac{N}{V} \mu \frac{2\beta \mu B}{2}$$

D'où:

$$\langle M \rangle \approx \frac{N}{V} \mu^2 \beta B$$

Sous la forme: $\langle M \rangle = \chi B$

avec: $\chi = \frac{N}{V} \cdot \frac{\mu^2}{k \cdot T}$

Sous la forme:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

avec: $C = \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{k}$

C : constante de Curie.

Série 4

Problème 1:

Ⓐ:

10% $\delta w = B_0 dM$; $\delta Q = C_M dT + \ell dM$.

En appliquant le 1^{er} et le 2^{ème} principe de la thermo:

* $dU = \delta Q + \delta w$

① $dU = C_M dT + (\ell + B_0) dM$

+ $dS = \frac{\delta Q}{T}$

② $dS = \frac{C_M}{T} dT + \frac{\ell}{T} dM$

Or U et S sont des fonctions d'état, donc dU et dS sont des différences totales exactes.

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial C_M}{\partial M} \right)_T = \left(\frac{\partial (\ell + B_0)}{\partial T} \right)_M$$

$$\Rightarrow \textcircled{3} \left(\frac{\partial C_M}{\partial M} \right)_T = \left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_M + \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_M$$

$$\textcircled{2} \Rightarrow \left(\frac{\partial (C_M/T)}{\partial M} \right)_T = \left(\frac{\partial (\ell/T)}{\partial T} \right)_M$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_M}{\partial M} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_M - \frac{\ell}{T^2}$$

D'où:

$$\textcircled{4} \left(\frac{\partial C_M}{\partial M} \right)_T = \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_M - \frac{\ell}{T}$$

③ \Leftrightarrow ④ Alors:

$$\left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_M + \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_M = \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_M - \frac{\ell}{T}$$

$$\Rightarrow \boxed{\ell = -T \left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_M} \quad \textcircled{5}$$

* Pour déterminer $\left(\frac{\partial C_M}{\partial M}\right)_T$,
on remplace $\left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_M$ dans (3).

$$(5) \Rightarrow \left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_M = - \left(\frac{\partial B_0}{\partial T}\right)_M - T \left(\frac{\partial^2 B_0}{\partial T^2}\right)_M$$

On l'injecte dans (3):

$$(3) \Rightarrow \left(\frac{\partial C_M}{\partial M}\right)_T = \left(\frac{\partial B_0}{\partial T}\right)_M - \left(\frac{\partial B_0}{\partial T}\right)_M - T \left(\frac{\partial^2 B_0}{\partial T^2}\right)_M$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial C_M}{\partial M}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 B_0}{\partial T^2}\right)_M} \quad (6)$$

2°//
Le moment magnétique $M = f\left(\frac{B_0}{T}\right)$

Donc le rapport $\frac{B_0}{T}$ est fonction de M .

$$(7) \quad \frac{B_0}{T} = g(M) \quad ; \quad x = f(y)$$

$g(M)$ ne dépend que de M .

$$(8) \quad B_0 = T g(M)$$

• Cherchons $\left(\frac{\partial B_0}{\partial T}\right)_M$:

$$(9) \Rightarrow \left(\frac{\partial B_0}{\partial T}\right)_M = g(M) + T \underbrace{\left(\frac{\partial g(M)}{\partial T}\right)_M}_0$$

$$\text{D'où: } \left(\frac{\partial B_0}{\partial T}\right)_M = g(M) \quad (10)$$

$$\text{et } \left(\frac{\partial^2 B_0}{\partial T^2}\right)_M = \left(\frac{\partial g(M)}{\partial T}\right)_M = 0$$

D'après (6) on obtient:

$$\boxed{\left(\frac{\partial C_M}{\partial M}\right)_T = 0} \quad (11)$$

$$(7) \text{ et } (10) \Rightarrow g(M) = \left(\frac{\partial B_0}{\partial T}\right)_M = \frac{B_0}{T}$$

• Cherchons ℓ :

$$(1) \Rightarrow \ell = -T \left(\frac{\partial B_0}{\partial T}\right)_M$$

$$\Rightarrow \ell = -T \cdot \frac{B_0}{T}$$

$$\ell = -B_0 \quad (12)$$

On la remplace dans l'équation

(1) de l'énergie interne:

$$dU = C_M dT + (B_0 + \ell) dM$$

$$(12) \Rightarrow dU = C_M dT + (B_0 - B_0) dM$$

$$\Rightarrow \boxed{dU = C_M \cdot dT}$$

(B)

1°//

l'ion peut occuper un

niveau d'énergie E_m tq:

$$E_m = m \cdot g \cdot \mu_B \cdot B_0$$

avec: $m \in [-J, +J]$.

Les particules obéissent à

la loi de Maxwell-Boltzmann,

Donc, la probabilité pour que la particule à l'énergie

E_m est $P(E_m); tq:$

est: $P(E_m) = C \cdot e^{-\beta E_m} = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z}$

de la signification de la probabilité:

$P(E_1) = \frac{1}{100} = 0,01$

→ Sur $N=100$ particules, on a 1 seule particule qui a l'énergie E_1 .

$P(E_2) = \frac{50}{100} = 0,5$

→ Sur $N=100$ particules, on a 50 particules qui ont l'énergie E_2 .

Donc, d'une façon générale, on peut écrire la probabilité sous la forme: $P(E_m) = \frac{N_m}{N_{total}}$

D'où, le nombre N_m de particule qui ont l'énergie E_m

est: $N_m = N_{total} \cdot P(E_m)$

$$N_m = N_{total} \cdot \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \quad (1)$$

20// Déterminant la fonction de partition Z relative à un ion: 29

$$Z = \sum_{m=-J}^{+J} e^{-\beta E_m}$$

$$= \sum_{m=-J}^{+J} e^{-m \beta g \mu_B B_0}$$

on pose: $y = \beta \cdot g \cdot \mu_B \cdot B_0$

avec: $\beta = \frac{1}{kT}$

$\Rightarrow Z = \sum_{m=-J}^{+J} e^{-my}$

on pose encore: $X = e^{-y}$

$$\Rightarrow Z = \sum_{m=-J}^{+J} X^m$$

$$= X^{-J} + X^{-J+1} + X^{-J+2} + \dots + X^{+J}$$

$$= X^{-J} (1 + X + X^2 + \dots + X^{eJ})$$

$$= X^{-J} \cdot \frac{1 - X^{eJ+1}}{1 - X}$$

$$= \frac{X^{-J} - X^{J+1}}{1 - X}$$

$$Z = \frac{e^{yJ} - e^{-y(J+1)}}{1 - e^{-y}} \quad (2)$$

$$= \frac{e^{y/2} \cdot e^{yJ} - e^{-y(J+1)}}{e^{y/2} (1 - e^{-y})}$$

$$= \frac{e^{y(J+\frac{1}{2})} - e^{-y(J+\frac{1}{2})}}{e^{y/2} - e^{-y/2}}$$

$$\Rightarrow Z = \frac{\text{Sh}(y(J+\frac{1}{2}))}{\text{Sh}(\frac{y}{2})}$$

Si on suppose que le syst. est discernable, sa fonction de partition totale Z ,

$$Z = z^N$$

3^o de moment magnétique

d'un ion:

$$\mu_{z,m} = -mg \cdot \mu_B$$

$$\langle \mu_z \rangle = ?$$

de moment magnétique totale

du système est:

$$M = N \langle \mu_z \rangle$$

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B_0} \quad \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln z}{\partial B_0}$$

Méthode classique:

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= \sum_m \mu_{z,m} P(\epsilon_m) \\ &= \sum_{m=-J}^{+J} -mg \mu_B \cdot \frac{e^{-m\beta g \mu_B B_0}}{Z} \end{aligned}$$

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{m=-J}^{+J} \frac{1}{\beta} \frac{\partial e^{-m\beta g \mu_B B_0}}{\partial B_0}$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B_0} = \frac{\partial \ln z}{\partial B_0}$$

Cherchons $\frac{\partial \ln z}{\partial B_0}$:

$$\begin{aligned} \ln z &= \ln \left(e^{y(J+\frac{1}{2})} - e^{-y(J+\frac{1}{2})} \right) \\ &= \ln \left(e^{y/2} - e^{-y/2} \right) \end{aligned}$$

or:

$$\frac{\partial \ln z}{\partial B_0} = \frac{\partial \ln z}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial B_0}$$

$$\frac{\partial y}{\partial B_0} = g \mu_B \cdot \beta$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln z}{\partial y} &= \frac{\left(e^{y(J+\frac{1}{2})} - e^{-y(J+\frac{1}{2})} \right)'}{e^{y(J+\frac{1}{2})} - e^{-y(J+\frac{1}{2})}} \\ &= \frac{\left(e^{y/2} - e^{-y/2} \right)'}{e^{y/2} - e^{-y/2}} \end{aligned}$$

$$= \frac{\left(J+\frac{1}{2} \right) \left[e^{y(J+\frac{1}{2})} + e^{-y(J+\frac{1}{2})} \right]}{e^{y(J+\frac{1}{2})} - e^{-y(J+\frac{1}{2})}}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\left(e^{y/2} + e^{-y/2} \right)}{e^{y/2} - e^{-y/2}}$$

$$= \left(J+\frac{1}{2} \right) \coth \left(y \left(J+\frac{1}{2} \right) \right) - \frac{1}{2} \coth \left(\frac{y}{2} \right)$$

Donc:

$$\langle \mu_z \rangle = g \mu_B \left[\left(J+\frac{1}{2} \right) \coth \left(y \left(J+\frac{1}{2} \right) \right) - \frac{1}{2} \coth \left(\frac{y}{2} \right) \right]$$

et $M = N \langle \mu_z \rangle$.

40// Cherchons les limites

lorsque: $y \rightarrow 0$, $y \rightarrow \infty$.

$$y = g \mu_B \cdot B_0 / kT$$

$$* \lim_{y \rightarrow +\infty} M = \lim_{y \rightarrow +\infty} N \cdot g \cdot \mu_B \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial y}$$

$\downarrow y \rightarrow +\infty$
 J

$$= Ng \cdot \mu_B \cdot J$$

* $y \rightarrow 0$:

On utilise le D.L des exponentiels, soit 2^{ème} ordre, soit 3^{ème} ordre.

$$e^x \approx 1 + x + \frac{x^2}{2} \text{ ou } e^x \approx 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6}$$

On utilise aussi le D.L de

$$\frac{1}{1-x} \text{ au } 1^{er} \text{ ordre:}$$

$$\frac{1}{1-x} \sim 1+x$$

Après ces d.l, on trouve:

$$\text{Coth}(x) \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$$

$$M \approx \frac{Ng \mu_B \cdot J(J+1) y}{3}$$

$$\text{or: } y = g \mu_B B_0 / kT$$

D'où:

$$M \approx \underbrace{Ng^2 \mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3k}}_C \cdot \frac{B_0}{T}$$

$$M \approx C \cdot \frac{B_0}{T}$$

avec:

$$C = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k}$$

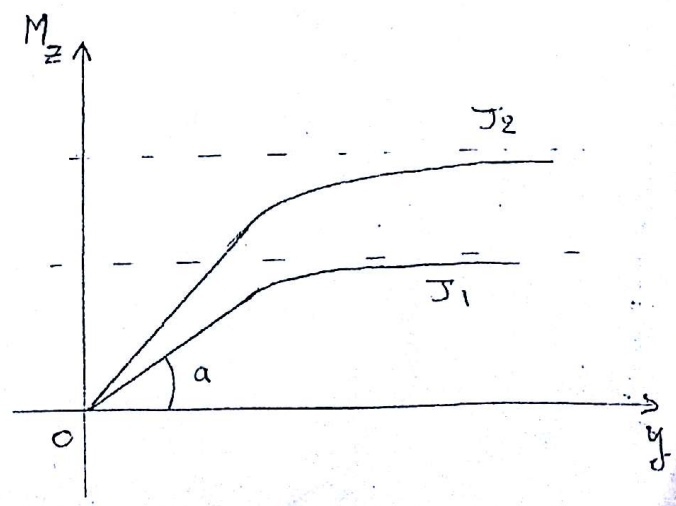
↳ Constante de Curie.

On trace M en fonction de y:

$$M = ay, \quad a = \frac{Ng \mu_B J(J+1)}{3}$$

• y faible \rightarrow M = ay comme une droite au voisinage de 0.

• $y \rightarrow +\infty$; $M \rightarrow J$.



Problème 2:

l'énergie totale d'une particule est:

$$E_q = E_j + E_n + E_m$$

↑ ↑ ↑
 Énergie de rotation Énergie de vibration Énergie électronique

La fonction de partition d'une particule est:

$$\begin{aligned}
 z &= \sum_q g_q e^{-\beta E_q} \left\{ \begin{array}{l} \text{Niveau} \\ \text{d'énergie} \\ \text{sont dégénérés} \end{array} \right. \\
 &= \sum_j \sum_n \sum_m g_j g_n g_m e^{-\beta(E_j + E_n + E_m)} \\
 &= \sum_j g_j e^{-\beta E_j} \sum_n g_n e^{-\beta E_n} \sum_m g_m e^{-\beta E_m}
 \end{aligned}$$

$$z = z_j \cdot z_n \cdot z_m$$

Avec: $z_j = \sum_j g_j e^{-\beta E_j}$

fonction de partition des mvt de rotation.

* $z_n = \sum_n g_n e^{-\beta E_n}$: fonction de partition des mvt de vibration.

* $z_m = \sum_m g_m e^{-\beta E_m}$: fonction de partition électronique.

* Cherchons l'énergie moyenne d'une particule:

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= - \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \\
 &= - \frac{\partial \ln (z_j z_n z_m)}{\partial \beta} \\
 &= - \left[\frac{\partial \ln z_j}{\partial \beta} + \frac{\partial \ln z_n}{\partial \beta} + \frac{\partial \ln z_m}{\partial \beta} \right] \\
 &= - \frac{\partial \ln z_j}{\partial \beta} - \frac{\partial \ln z_n}{\partial \beta} - \frac{\partial \ln z_m}{\partial \beta}
 \end{aligned}$$

$$\langle E \rangle = \langle E_j \rangle + \langle E_n \rangle + \langle E_m \rangle$$

$\langle E_j \rangle$: Énergie moyenne de rotation
 $\langle E_n \rangle$: " " de vib d'1 particule
 $\langle E_m \rangle$: " " électronique "

* Capacité calorifique C_V :

$$\begin{aligned}
 C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = N \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V \\
 &= N \underbrace{\left(\frac{\partial \langle E_j \rangle}{\partial T} \right)_V}_{C_{V, \text{rot}}} + N \underbrace{\left(\frac{\partial \langle E_n \rangle}{\partial T} \right)_V}_{C_{V, \text{vib}}} + N \underbrace{\left(\frac{\partial \langle E_m \rangle}{\partial T} \right)_V}_{C_{V, \text{elec}}}
 \end{aligned}$$

Ce qui entraîne:

$$C_V = C_{V, \text{rot}} + C_{V, \text{vib}} + C_{V, \text{elec}}$$