



TD : Elément de thermodynamique statistique

Exercice 1 : système à deux niveaux d'énergie

Une collection d'un grand nombre N de particule identiques est placée dans une région de l'espace de volume V où règne un champ magnétique constant $\vec{B}_0$ dirigé suivant un axe Oz . Chaque particule possède un moment magnétique $\vec{m}$ dont la projection sur l'axe Oz est quantifiée et ne peut prendre que deux valeurs opposées

$m_z = \mp \mu_B$ où $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ est le magnéton de Bohr.

On note N^+ (respectivement N^-) le nombre de particules tels que $\vec{m} \cdot \vec{B}_0 > 0$ (respectivement $\vec{m} \cdot \vec{B}_0 < 0$). La température du système est maintenue à une valeur T .

- 1- En utilisant la loi de Boltzmann, déterminer à l'équilibre le moment magnétique résultant $\vec{M}$ de cet assemblé de dipôles magnétiques en fonction de N , μ_B et $a = \frac{\mu_B B_0}{k_B T}$.
- 2- Représenter sur un graphe les variations de $\|\vec{M}\|$ en fonction de T . Commenter. Evaluer en eV les deux énergies $\mu_B B_0$ et $k_B T$ pour un champ magnétique intense de $1T$ et une température $T = 293 K$. Quelle est la relation reliant $\vec{M}$ et $\vec{B}_0$ dans ces conditions expérimentales?
On donne $m = 9,1 \cdot 10^{-31} kg$, $e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$; $h = 6,62 \cdot 10^{-34} J \cdot s$; $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$
- 3- Exprimer l'énergie interne U des N dipôles en considérant uniquement leur énergie potentielle dans le champ $\vec{B}_0$. Discuter les cas limites. Déterminer dans les conditions usuelles, à savoir $a \ll 1$, la capacité thermique $C_{B_0}(T)$ de ce système, à champ constant.
- 4- Calculer la longueur d'onde λ d'une onde électromagnétique dont les photons ont une énergie suffisante pour induire une transition entre les deux niveaux dans le cas où $B_0 = 0,33 T$.

Exercice 2 : capacité thermique à volume constant du dihydrogène gazeux

On s'intéresse à la capacité thermique du dihydrogène H_2 lorsqu'il est gazeux.

On se propose d'estimer sa capacité thermique aux températures suivantes : 10 K, 100 K, 1000 K, 10000 K.

On rappelle que : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} J \cdot s$ et $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$

- 1- L'écart entre deux niveaux d'énergie de translation d'une molécule H_2 est de l'ordre de grandeur de $\Delta_{trans} = \frac{h^2}{m^* L^2}$ où $m^* = 3,345 \cdot 10^{-27} kg$ est la masse de la molécule et L la taille du récipient dans lequel le gaz est contenu. Calculer $\Theta_{trans} = \frac{\Delta_{trans}}{k_B}$ pour une valeur de $L = 10 cm$. Conclure quant à l'utilisation du théorème d'équipartition d'énergie pour les degrés de liberté de translation.
- 2- La distance entre les deux noyaux d'hydrogène dans la molécule H_2 est $a = 74,14 pm$.
 - a- Vérifier que le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe des noyaux est $I \simeq \frac{1}{4} m^* a^2$. Calculer numériquement I .
 - b- Rappeler les expressions du moment cinétique L et de l'énergie cinétique E_c d'un solide en rotation autour d'un axe fixe en fonction de son moment d'inertie I et de la vitesse de rotation ω . En déduire une expression de E_c en fonction de L et I uniquement.
 - c- En mécanique quantique l'expression de l'énergie de rotation en fonction du moment cinétique reste la même qu'en mécanique classique et le moment cinétique est quantifié : les valeurs possibles de L^2 sont

$\ell(\ell + 1)\hbar^2$ où ℓ est un entier positif ou nul. Exprimer le plus petit écart Δ_{rot} entre deux niveaux d'énergie de rotation de la molécule de dihydrogène en fonction de $\hbar$ et I .

d- Calculer numériquement $\Theta_{rot} = \frac{\Delta_{rot}}{k_B}$.

3- On s'intéresse aux mouvements de vibration de la molécule. On note r la distance entre les deux noyaux d'hydrogène qui n'est plus nécessairement égale à a . L'énergie potentielle de déformation de la molécule est modélisée par $E_p = E_0(e^{-2\alpha(r-a)} - 2e^{-\alpha(r-a)} + 1)$ avec

$E_0 = 7,716 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ et $\alpha = 2,002 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$. L'énergie cinétique de vibration est $E_c = \frac{1}{8} m^* \dot{r}^2$.

a- Tracer la courbe donnant E_p en fonction de r .

b- On s'intéresse à des petites vibrations pour lesquelles $\alpha(r - a) \ll 1$. Trouver l'expression de la constante k telle que $E_p \approx \frac{1}{2} k(r - a)^2$. Calculer numériquement k .

c- Exprimer l'énergie mécanique de vibration en fonction de $u = r - a$ et $\dot{u}$. En déduire l'expression de la fréquence ν de vibration. Calculer numériquement ν .

d- En mécanique quantique les niveaux d'énergie de vibration sont $(n + \frac{1}{2}) h\nu$ où n est un entier.

Exprimer le plus petit écart Δ_{vib} entre deux niveaux d'énergie de vibration. Calculer numériquement

$$\Theta_{vib} = \frac{\Delta_{vib}}{k_B}.$$

4- Estimer la capacité thermique du dihydrogène aux températures suivantes : 10 K, 100 K, 1000 K, 10000 K.

Exercice 3 : Capacité thermique des solides : Modèle d'Einstein

En 1907, Einstein a proposé un modèle permettant de prévoir la capacité thermique des solides en fonction de la température.

Chaque atome du solide est assimilé à un oscillateur harmonique 3D, d'énergie potentielle : $E(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2$ où m est la masse de l'atome, ω la pulsation propre de l'oscillateur et r la distance de l'atome à sa position d'équilibre.

A. Modèle Classique

1- De combien de variables a-t-on ici besoin pour décrire l'état d'un atome ?

2- Exprimer l'énergie mécanique de l'atome en fonction de ces variables.

3- A l'aide du théorème d'équipartition de l'énergie, montrer que l'énergie moyenne de l'atome est $\langle \epsilon \rangle = 3k_B T$

4- En déduire que la capacité calorifique molaire du solide est : $C_{Vm} = 3R$; avec $R = k_B N_A$. Quel nom porte ce résultat ?

B. Modèle quantique

La physique quantique prévoit que l'énergie d'un oscillateur harmonique est quantifiée. Les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique 1D de pulsation propre ω sont donnés par : $E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$, $n \geq 0$

5- Montrer que la fonction de partition $Z(T)$ d'un oscillateur 1D s'écrit : $Z(T) = \frac{1}{2 \sinh(\frac{\hbar \omega}{2k_B T})}$

On pourra poser $u = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$. En déduire la probabilité d'occupation p_n du niveau d'énergie E_n

6- Montrer que l'énergie moyenne d'un oscillateur 1D est : $\langle \epsilon_{1D} \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right)$

Un atome étant assimilé à un oscillateur 3D, on admet que chaque degré de liberté en position (x, y, z) contribue de manière identique à l'énergie de l'atome, donc que l'énergie moyenne d'un atome est : $\langle \epsilon \rangle = 3\langle \epsilon_{1D} \rangle$.

7- On note n le nombre de moles d'atomes dans le solide. Donner $\langle E \rangle$, l'énergie moyenne du solide, en fonction de n , N_A et $\langle \epsilon_{1D} \rangle$.

8- Montrer que la capacité calorifique molaire du solide est : $C_{Vm} = 3R \left(\frac{\frac{u}{2}}{\sinh(\frac{u}{2})} \right)^2$ avec $u = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$

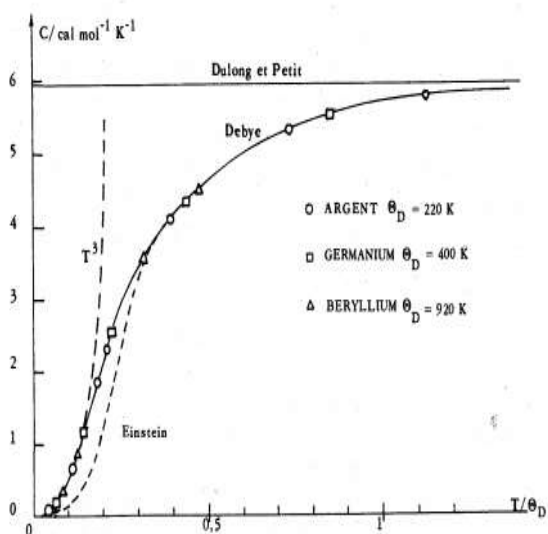
9- Que vaut la capacité calorifique à basse température ? A haute température ? Quel résultat retrouve-t-on ? Exprimez la température caractéristique de la transition entre ces deux régime, notée Θ_D , en fonction de $\hbar$, ω et k_B .

10- Lire sur la figure suivante la valeur expérimentale de la capacité calorifique molaire des solides étudiés à haute température.

Comparer au résultat théorique. On donne : 1 calorie = 4,18 J ; $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Formulaire : $\sum_{n=0}^{+\infty} n e^{-\alpha n} = \frac{1}{4 \left(\sinh\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right)^2}$ pour $\alpha > 0$

$$(\coth(x))' = -\frac{1}{(\sinh(x))^2}$$



Comportement expérimental de la chaleur spécifique des solides.

La figure ci-contre présente des mesures de dépendance en température de la capacité calorifique molaire de trois solides : Argent (Ag), Germanium (Ge) et Beryllium (Be), en fonction du rapport $\frac{T}{\Theta_D}$ (Θ_D n'est pas le même pour les trois solides).

La courbe correspondant au modèle d'Einstein est représenté en pointillés. On voit que ce modèle prévoit correctement les valeurs limites de C_{Vm} à basses et hautes températures, mais ne permet pas de modéliser précisément la transition entre les deux régimes. Cet écart entre théorie et expérience est dû au fait que l'on a supposé les atomes indépendants dans le modèle d'Einstein, alors que ceux-ci interagissent avec leur plus proches voisins.

Un autre modèle, proposé par **Debye** en 1912, qui prend en compte les interactions entre atomes, permet une modélisation très précise du comportement de la capacité calorifique des solides (tracé en trait plein sur la figure).