

Ex.1

Correction TD stat (12-13)

1°/ un moment magnétique $\vec{m}$ plongé ds un champ magnétique $\vec{B}$ possède l'énergie. $E = -\vec{m} \cdot \vec{B}_0 = -m_z \cdot B_0$

$$\rightarrow E^+ = -\mu_B B_0 \quad ; \quad E^- = \mu_B B_0 = \varepsilon$$
$$= -\varepsilon$$

$$Z = e^{-\varepsilon/k_B T} + e^{\varepsilon/k_B T} = 2 \cosh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = 2 \cosh a \quad \text{avec } a = \frac{\mu_B B_0}{k_B T}$$

le moment magnétique résultant $\vec{M}$ de cet assemblé de dipôles magnétique est $\vec{M} = (N^+ \mu_B + N^- (-\mu_B)) \vec{u}_z$

$$= \frac{N}{Z} \left(\mu_B e^{-(-\frac{\varepsilon}{k_B T})} - \mu_B e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \right) \vec{u}_z$$

$$= \frac{N \mu_B \cdot 2 \sinh(a)}{2 \cosh(a)} \vec{u}_z \Rightarrow \vec{M} = N \mu_B \tanh(a) \vec{u}_z$$

Diagramme illustrant les spins : $\uparrow \uparrow \uparrow \downarrow$ et $\downarrow \downarrow \uparrow \uparrow$ avec $\uparrow \downarrow \downarrow$ en dessous, et un vecteur $\vec{B}_0$ pointant vers le haut.

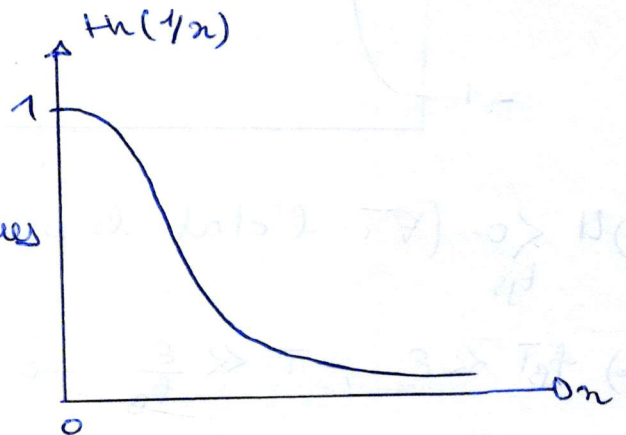
2°/ $\vec{M} = M \vec{u}_z$; $a = \frac{\mu_B B_0}{k_B T}$

on pose $a = \frac{1}{x}$ et $M^* = \frac{M}{N \mu_B} = \tanh\left(\frac{1}{x}\right)$

Commentaire

* pour $x \rightarrow 0 \rightarrow k_B T \ll \mu_B B_0$

le moment magnétique résultant tend vers $N \mu_B$: tous les moments magnétiques sont dans l'état $\parallel$ ($\uparrow \uparrow$) de plus basse énergie



* pour $x \gg 1 \rightarrow k_B T \gg \mu_B B_0 \rightarrow M \rightarrow 0$; les états $\parallel$ et anti $\parallel$ deviennent équiprobables ($N^+ \approx N^-$)

°) $\mu_B \cdot B_0 = \frac{e \hbar}{2m} \times B_0 = \frac{e \hbar}{2m} \quad (\text{J})$

$$= \frac{\hbar}{2 \cdot m} \quad (\text{e.v}) = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ e.v}$$

$$k_B \cdot T = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \times 293}{\text{e.v}} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \times 293}{1,6 \cdot 10^{-19}} \quad (\text{en e.v}) = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ e.v}$$

(1)

$$\mu_B \cdot B_0 \ll k_B T \rightarrow \frac{1}{x} \ll 1 \rightarrow \tanh\left(\frac{1}{x}\right) \approx \frac{1}{x}$$

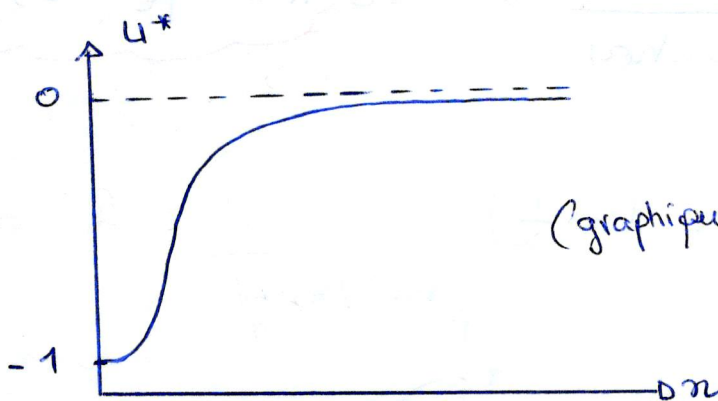
$$\vec{M} \approx \frac{N \mu_B}{x} \vec{u}_3 = \frac{N \mu_B^2}{k_B T} \vec{B}_0$$

$$3^\circ / U = \langle E_{\text{sys}} \rangle = N \langle E_{\text{particule}} \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle E_{\text{particule}} \rangle &= E_1 p(E_1) + E_2 p(E_2) = \frac{\varepsilon}{Z} e^{-\varepsilon/k_B T} - \frac{\varepsilon}{Z} e^{\varepsilon/k_B T} \\ &= -\frac{2\varepsilon}{Z} \sinh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = -\varepsilon \tanh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow U = N \langle E_{\text{particule}} \rangle = -N\varepsilon \tanh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

$$\text{Rq } U = -\vec{M} \cdot \vec{B}_0 = -N \mu_B \cdot B_0 \tanh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = -N\varepsilon \tanh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$



$$U^* = \frac{U}{N\varepsilon} = -\tanh\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = -\tanh\left(\frac{1}{x}\right)$$

(graphique non demandé)

$\Rightarrow U < 0$ ($\forall T$ l'état le plus peuplé est d'énergie $-\varepsilon$)
tjs

• $k_B T \ll \varepsilon$; $T \ll \frac{\varepsilon}{k_B} \rightarrow U^* \rightarrow -1 \Rightarrow U = -N\varepsilon$: tous les dipôles sont ds l'état fondamental (de faible énergie)

• $k_B T \gg \varepsilon$; $T \gg \frac{\varepsilon}{k_B}$; $U^* \rightarrow 0 \Rightarrow U \rightarrow 0$; les populations des 2 états sont identiques ($U = \frac{N}{2}(-\varepsilon) + \frac{N}{2}(+\varepsilon) = 0$)

Dans les conditions usuelles

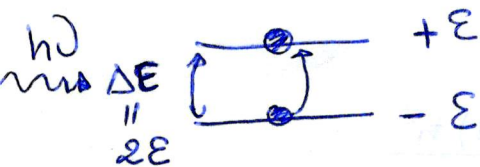
$$U \approx -\frac{N\varepsilon}{x} = -\frac{N\varepsilon^2}{k_B T} = -\frac{N \mu_B^2 B_0^2}{k_B \cdot T}$$

$$C_V(B_0 \text{ cst}) = \left. \frac{dU}{dT} \right|_{B_0} = \frac{N \mu_B^2 B_0^2}{k_B T^2}$$

4/ L'énergie du photon doit être suffisante pour retourner un dipôle de l'état // d'énergie $(-\epsilon)$ à l'état antiparallèle d'énergie $(+\epsilon)$ $\rightarrow h\nu \geq 2\epsilon \Rightarrow \frac{hc}{\lambda} \geq 2\epsilon \Rightarrow \lambda \leq \frac{hc}{2\mu_B \cdot B_0}$

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{2\mu_B \cdot B_0}$$

AN : $\lambda_{\min} = 3,2 \text{ cm}$ ($\in$ ondes centimétriques)



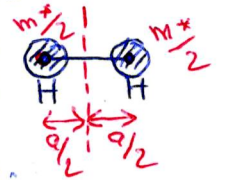
Exercice 2 : Capacité thermique à volume est du dihydrogène gazeux

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} ; \hbar = \frac{h}{2\pi} ; k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

1/ pour $L = 10 \text{ cm}$, on a $\theta_{\text{trans}} = \frac{\Delta \epsilon_{\text{trans}}}{k_B}$ avec $\theta_{\text{trans}} = \frac{h^2}{m^* L^2 k_B}$

AN : $\theta_{\text{trans}} = 9,5 \cdot 10^{-16} \text{ K}$. θ_{trans} est extrêmement faible

$\theta_{\text{trans}} k_B \ll k_B T \forall T$: on peut considérer que les niveaux d'énergie de translation sont répartis d'une manière continue et on peut donc négliger la quantification et appliquer le théorème d'équipartition d'énergie aux degrés de liberté de translation $\forall T$.

2-a) la masse de la molécule est concentrée dans les 2 noyaux d'hydrogène supposés 2 pts matériels de masses égales à $\frac{m^*}{2}$ (car la molécule est symétrique)  et situés à la distance $a/2$ de l'axe de rotation $\Rightarrow I = \sum m_i r_i^2$

$$I = \frac{m^*}{2} \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^2 \times 2 = \frac{1}{4} m^* a^2$$

AN : $I = \frac{1}{4} \times 3,345 \cdot 10^{-27} \times (77,14 \cdot 10^{-12})^2 = 4,597 \cdot 10^{-48} \text{ kg.m}^2$

2-b)

* Le moment cinétique L d'un solide en rotation autour d'un axe fixe est $L = I\omega$

* L'énergie cinétique E_c d'un solide en rotation autour d'un axe fixe est $E_c = \frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{L^2}{2I}$

Rappel

translat°	rotat°
m	I
v	ω
$p = mv$	$L = I\omega$
$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$	$E_c = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}$

2-c) $L^2 = \ell(\ell+1)\hbar^2 \rightarrow E_\ell = \frac{L^2}{2I} = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2I}$

L'écart entre 2 niveaux énergétiques est $E_{\ell+1} - E_\ell = \frac{\hbar^2}{I}(\ell+1)$ et le plus petit écart entre 2 niveaux d'énergie de rotation est tq $\ell = 0 \Rightarrow \Delta_{rot} = \frac{\hbar^2}{I}$

2-d) $\theta_{rot} = \frac{\Delta_{rot}}{k_B} = \frac{\hbar^2}{I \cdot k_B} = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 k_B I} = \frac{4 \times \hbar^2}{4\pi^2 k_B m^* a^2} = \frac{\hbar^2}{\pi^2 k_B m^* a^2}$

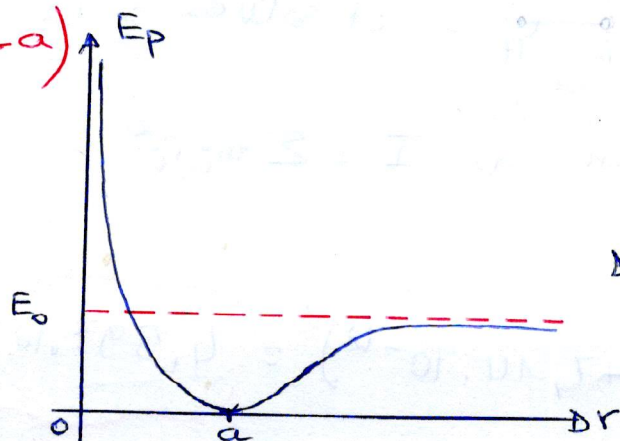
AN: $\theta_{rot} = 175,2 \text{ K}$

3°) 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 $E_0 = 7,716 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

et $\alpha = 2,002 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$

L'énergie cinétique de vibration est $E_c = \frac{1}{2} m^* \dot{r}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{m^*}{4} \right) \dot{r}^2$

3-a)



- qd $r \rightarrow 0$, $E_p \rightarrow \infty$
- qd $r \rightarrow \infty$; $E_p \rightarrow E_0$
- $\frac{dE_p}{dr} = E_0 (-2\alpha e^{-2\alpha(r-a)} + 2\alpha e^{-\alpha(r-a)}) = 0$ qd $r = a$
- $E_p(r=a) = 0$

3-b) pour trouver l'expression demandée (en $(r-a)^2$), il faut faire D_{L_2} .

$$E_P \approx \frac{D_{L_2}}{D_{L_1}} E_0 [1 - 2\alpha(r-a) + \frac{1}{2} 4\alpha^2(r-a)^2 - 2[1 - \alpha(r-a) + \frac{\alpha^2}{2}(r-a)^2] + 1]$$

$$E_P \approx E_0 \alpha^2 (r-a)^2 = \frac{1}{2} k (r-a)^2 \Rightarrow k = 2 E_0 \alpha^2$$

AN: $k = 618,5 \text{ N.m}^{-1}$

3-c) $E_{\text{vib}} = E_P + E_c = \frac{1}{2} k (r-a)^2 + \frac{1}{8} m^* \dot{r}^2$

or $\dot{r} = \dot{(r-a)} = \dot{u} \Rightarrow E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} k u^2 + \frac{1}{8} m^* \dot{u}^2$

$$= \frac{1}{2} k u^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{m^*}{4} \right) \dot{u}^2$$

énergie potentielle + énergie cinétique

c'est l'énergie d'un oscillateur harmonique de pulsation

ω_0 que $k = \frac{m^*}{4} \cdot \omega_0^2$ (en effet $[\frac{1}{2} k u^2] = [\frac{1}{2} \frac{m^*}{4} \dot{u}^2]$
 $\frac{1}{2} [k] [u]^2 = \frac{1}{2} [\frac{m^*}{4}] \omega_0^2 [\dot{u}]^2$
 c'est un astuce pour se rappeler que $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$)

$$\rightarrow \omega_0^2 = \frac{4k}{m^*} \rightarrow \omega_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \sqrt{\frac{k}{\pi^2 m^*}}$$

AN: $\omega_0 = 1,369 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$

3-d) $E_n = (n + \frac{1}{2}) h \omega_0 \rightarrow \Delta E_{\text{vib}} = E_{n+1} - E_n = h \omega_0$

$$\theta_{\text{vib}} = \frac{\Delta E_{\text{vib}}}{k_B} = \frac{h \omega_0}{k_B} = \frac{h \sqrt{\frac{4 E_0 \alpha^2}{\pi^2 m^*}}}{k_B} = 6568 \text{ K}$$

4°) *) $A' T = 10 \text{ K}$

$T \ll \theta_{\text{rot}} ; T \ll \theta_{\text{vib}}$ par contre $T \gg \theta_{\text{trans}}$

l'agitation thermique n'est pas suffisante pour peupler les niveaux de rotation et de vibration. les muts correspondants

peuvent être considérés comme "gelés" à cette température et ne contribuent pas à la capacité thermique.

$$\rightarrow C_{vm} = 3 \times \frac{1}{2} R = \frac{3}{2} R \quad (3 \text{ d}^\circ \text{ de liberté de transl}^\circ)$$

* à $T = 1000 \text{ K}$

$T \gg \theta_{\text{rot}}$; $T \gg \theta_{\text{trans}}$, $T \ll \theta_{\text{vib}}$ $\rightarrow$ les d $^\circ$ de liberté de vibration sont gelés $\rightarrow C_{vm} = \frac{5}{2} R$ (2 d $^\circ$ de rotat $^\circ$ + 3 d $^\circ$ de transl $^\circ$)

* à $T = 10000 \text{ K}$ $\rightarrow$ 2 d $^\circ$ de liberté de vibrat $^\circ$ s'ajoutent

$$C_{vm} = \frac{7}{2} R$$

* à $T = 100 \text{ K} \simeq < \theta_{\text{rot}}$

$T \ll \theta_{\text{vib}}$: les d $^\circ$ de liberté de vibrat $^\circ$ sont gelés.

les d $^\circ$ de liberté de rotat $^\circ$ ne peuvent pas être traités par l'approximat $^\circ$ classique ($\rightarrow$ quantifié)

$$\rightarrow C_{vm} \text{ a une valeur entre } \frac{3}{2} R \text{ et } \frac{5}{2} R$$

Exercice 3 : capacité thermique des solides : modèle d'Einstein

A - modèle d'Einstein

- 1) L'état d'un atome est décrit par sa position $\vec{r} = (x, y, z)$ et sa vitesse $\vec{v} = (\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}) \rightarrow 6$ variables.
- 2)
$$E_m = E_c + E_p = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} m \dot{y}^2 + \frac{1}{2} m \dot{z}^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 y^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 z^2$$
- 3) $x, y, z, \dot{x}, \dot{y}$ et $\dot{z}$ sont des degrés de liberté quadratique $\rightarrow$ d'après le Thm d'équipartition d'énergie, chaque terme dans l'expression de E_m a pour valeur moyenne $\frac{1}{2} k_B T$
 $\rightarrow \langle E \rangle = \langle E_m \rangle = 6 \times \frac{1}{2} k_B T = 3 k_B T$
- 4) Soit N le nb d'atome dans le cristal et n le nb de moles
 $\rightarrow \langle U_m \rangle = \frac{N}{n} \times 3 k_B T = 3 N_A \cdot k_B T = 3 R T$
 $\rightarrow C_{vm} = \frac{\partial \langle U_m \rangle}{\partial T} \rightarrow C_{vm} = 3 R$: loi de Dulong et Petit

B - Modèle quantique

- 5) La fonction de partition d'un oscillateur harmonique 1D
- $$Z(T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{k_B T}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T} (n + \frac{1}{2})}$$
- on pose $u = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$
- $$Z(T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-u(n + \frac{1}{2})} = e^{-\frac{u}{2}} \times \sum_{n=0}^{\infty} e^{-un} = e^{-\frac{u}{2}} \frac{1}{1 - e^{-u}} \quad (\text{Série geo})$$
- $$\Rightarrow Z(T) = e^{-\frac{u}{2}} \times \frac{1}{e^{-\frac{u}{2}} [e^{\frac{u}{2}} - e^{-\frac{u}{2}}]} = \frac{1}{2 \sinh(\frac{u}{2})}$$
- $$\rightarrow Z(T) = \frac{1}{2 \sinh(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T})}$$

→ la probabilité p_n d'occupation du niveau d'énergie E_n

est $p_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{Z(T)} = 2 \sinh\left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T}\right) \cdot e^{-\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \left(n + \frac{1}{2}\right)\right)}$

6) l'énergie moyenne d'un oscillateur 1D est donnée par:

$$\langle E_{1D} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} p_n \cdot E_n = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

or $Z = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)} \rightarrow \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\hbar \omega}{2} \frac{\cosh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)}{\sinh^2\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)}$

$$\langle E_{1D} \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \cancel{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)} \times \left(\cancel{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\hbar \omega}{2} \frac{\cosh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)}{\cancel{\sinh^2\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)}}\right)$$

$$\langle E_{1D} \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T}\right)$$

7) $\langle E \rangle = 3 \langle E_{1D} \rangle$

soit N le nb d'atomes dans le solide $\Rightarrow N = n N_A$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = N \langle E \rangle = 3 N \langle E_{1D} \rangle = 3 n N_A \langle E_{1D} \rangle$$

8) on a $\langle E \rangle = 3 n N_A \langle E_{1D} \rangle = n N_A \frac{3 \hbar \omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T}\right)$

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = n N_A \cdot \frac{3 \hbar \omega}{2} \times \left(-\frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T}\right)}\right) \times \left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T}\right)'$$

$$= n N_A \times \frac{3 \hbar \omega}{2} \times \left(+\frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T}\right)}\right) \left(-\frac{\hbar \omega}{2 k_B T^2}\right)$$

$$= 3 n N_A \left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T}\right)^2 \times \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T}\right)} \quad \text{or } u = \frac{\hbar \omega}{k_B}$$

$$\rightarrow C_{Vm} = \frac{C_V}{n} = 3 R \frac{\left(\frac{u}{2}\right)^2}{\sinh^2\left(\frac{u}{2}\right)}$$

9) on a $C_{vm} = 3R \left(\frac{u/2}{\text{sh}(u/2)} \right)^2$

* à basse T° , $T \rightarrow 0$, $u \rightarrow \infty \rightarrow \text{sh} \frac{u}{2} \approx \frac{1}{2} \cdot e^{u/2} \xrightarrow[u \rightarrow \infty]{} \infty$
 $\rightarrow C_{vm} \rightarrow 0$

* à Haute T° , $T \rightarrow \infty$; $u \rightarrow 0 \rightarrow \text{sh} \frac{u}{2} \approx \frac{u}{2} \rightarrow C_{vm} \rightarrow 3R$
 on retrouve la loi de Dulong et Petit en Haute température
 la transition entre ces 2 régimes a lieu pour $u \approx 1 \Rightarrow$

$hw = k_B \theta_D \Rightarrow \theta_D = \frac{hw}{k_B}$

10) sur la figure, on peut lire $C_{vm} = 5,9 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

à haute température. or $1 \text{ calorie} = 4,18 \text{ J}$

$\rightarrow C_{vm} = 24,662 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

la théorie donne $C_{vm} = 3R = 24,942 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

L'écart entre la théorie et l'expérience est de l'ordre de 1%.