Corrigé de quelques exos de physique statistique

MP*, Henri IV

31 octobre 2023

Corrigé exercice 1 Système à trois niveaux

Corrigé exercice 2 Distribution des vitesses

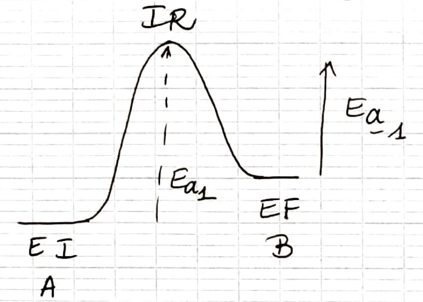
Corrigé exercice 3 Equilibre chimique

Exo3 : Equilibre chimique

1. $$\frac{d\ln k_1}{dT} = \frac{E_{a1}}{RT^2}$$

$$\ln k_1(T) - \ln k_1(T_0) = \frac{E_{a1}}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

$$k_1(T) = c^{te} \times \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right)$$



2. A l'équilibre $v_1 = v_{-1}$

$$k_1 [A]_{éq} = k_{-1} [B]_{éq}$$

$$K = \frac{[B]_{éq}}{[A]_{éq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c^{te}_1}{c^{te}_{-1}} \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)$$

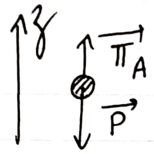
3. $K = \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)$ $\Delta E = E_{a_1} - E_{a_{-1}} = E_B - E_A$

A l'équilibre [A] et [B] vérifient une loi de Boltzmann

On ne peut pas généraliser (dépend du mécanisme)

Corrigé exercice 4 Séparation isotopique par centrifugation

Expérience de Jean Perrin

1) 

La particule est soumise à
- son poids $\vec{P} = m\vec{g}$
- la poussée d'Archimède $\overrightarrow{\Pi_A} = -\frac{4}{3}\pi a^3 \rho_{eau} \vec{g}$

soit une résultante $\vec{P} + \overrightarrow{\Pi_A} = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho_{eau} (1-d) g \, \vec{u_z}$

tout se passe comme si la particule avait une masse $m_{eff} = \frac{4}{3}\pi a^3 (d-1) \rho_{eau}$

2) Si les particules sont réparties selon une loi de Boltzmann

$$c(z) = c(0) \exp\left(-\frac{m_{eff}\, g z}{k_B T}\right)$$

3) On trace $\ln(n)$ en fonction de z

$$n(z) = n(0) \exp\left(-\frac{m_{eff}\, g z}{k_B T}\right)$$

$$\ln(n) = \ln(n(0)) - \frac{m_{eff}\, g}{k_B T} z$$

La régression linéaire donne

$$\ln(n) = 4{,}70 - 2{,}36.10^4 z \quad \Rightarrow \quad \frac{m_{eff}\, g}{k_B T} = 2{,}36.10^4 = A$$

$$\Rightarrow \quad k_{B_{exp}} = \frac{m_{eff}\, g}{T A} = \underline{1{,}17.10^{-23}\ J.K^{-1}}$$

4) On souhaite évaluer un ordre de grandeur des incertitudes de mesure.

Jean Perrin a compté 13000 particules pour arriver à ces 4 valeurs.
En les comptant 4 par 4, cela signifie qu'il a effectué environ $\underbrace{3000}_{=N}$ comptages pour chaque altitude.
Chaque mesure donne une valeur entre 0 et 5 avec un écart type de l'ordre de $\sigma \simeq 1$.
Au bout de N mesures, l'incertitude δ sur la valeur moyenne est donc $\delta \simeq \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \simeq 2.10^{-2}$
Soit une incertitude relative sur n

$$\frac{\delta n}{n} \sim \frac{2.10^{-2}}{2} \sim 1\%$$

la valeur moyenne (entre 0 et 5) pour une mesure à l'altitude z_i.

L'incertitude sur z est $\delta z = 0,25 \mu m$
soit une incertitude relative sur $\Delta z = 30 \mu m$
de $\frac{0,25}{30} \sim 1\%$ c'est le même ordre de grandeur

Avec l'ajustement linéaire, le logiciel donne $\delta_A \simeq 3.10^2 \, m^{-1}$ $\Rightarrow$ $\frac{\delta_A}{A} \sim 1\%$

or $k_{B_e} = \frac{\frac{4}{3}\pi a^3 (d-1) \rho_{eau}\, g}{T A}$

Si on suppose que les autres grandeurs entrant dans la formule sont connues avec une incertitude relative plus faible que A

alors $\frac{\delta k_{B_e}}{k_{B_{exp}}} \sim \frac{\delta A}{A} \sim 1\%$

soit $k_B = (1,17 \pm 0,01) 10^{-23} \, J.K^{-1}$

(11)

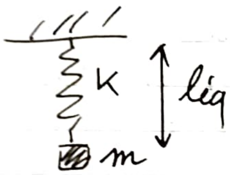
Donc soit l'incertitude sur (d-1) qu'on a est grande, soit il y a une erreur systématique,

Corrigé exercice 6 Expérience de Kappler

Corrigé exercice 7 Raies de vapeur atomique

Corrigé exercice 8 Balance de précision

Balance de précision

1) 

A l'équilibre

$$mg - K(l_{éq} - l_0) = 0$$

2) $\langle l \rangle = l_{éq}$ mais on aura des fluctuations autour de cette valeur

$\Rightarrow$ la longueur l fluctue

3) $u = l - l_{éq}$

$E_p = \frac{1}{2}K(l-l_0)^2 - mgl$ or $l = l_{éq} + u$

$$E_p(u) = \frac{1}{2}K(l_{éq}+u-l_0)^2 - mg(l_{éq}+u)$$

$$= \frac{1}{2}K(l_{éq}-l_0)^2 + \frac{1}{2}Ku^2 + Ku(l_{éq}-l_0) - mgl_{éq} - mgu$$

$$= \frac{1}{2}Ku^2 - \underbrace{(mg - K(l_{éq}-l_0))}_{=0}u + c^{te}.$$

$$E_p(u) = \frac{1}{2}Ku^2 + c^{te}.$$

4) $\langle \frac{1}{2}Ku^2 \rangle = \frac{1}{2}k_BT \Rightarrow \langle u^2 \rangle = \frac{k_BT}{K} = \Delta u^2$

donc $\boxed{\langle u \rangle = 0 \text{ et } \Delta u = \sqrt{\frac{k_BT}{K}}}$

5) On ne peut mesurer que des masses pour lesquelles l'allongement du ressort est grand devant $\Delta u \Rightarrow \frac{mg}{K} \gg \sqrt{\frac{k_BT}{K}} \Rightarrow \boxed{m \gg \frac{\sqrt{Kk_BT}}{g}}$

Corrigé exercice 9 Loi de Planck

Corrigé exercice 10 Loi de Dulong et Petit

16

Capacité thermique des solides

$$E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

1) $$p_n = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

$$p_n = \frac{1}{Z}\exp\left(-\left(n+\frac{1}{2}\right)u\right)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} p_n = 1 \Rightarrow Z = \sum_{n=0}^{\infty}\exp\left(-\left(n+\frac{1}{2}\right)u\right)$$

$$Z = \exp\left(-\frac{u}{2}\right)\sum_{n=0}^{\infty}\left(\exp(-u)\right)^n$$

$$Z = \exp\left(-\frac{u}{2}\right)\times\frac{1}{1-\exp(-u)}$$

d'où $$\boxed{p_n = \exp(-nu)\times(1-\exp(-u))}$$

2) $$\bar{\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} p_n E_n = \left[\sum_{n=0}^{\infty}\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\ \exp(-nu)\right](1-\exp(-u))$$

$$\bar{\varepsilon} = \hbar\omega\left[\sum_{n=0}^{\infty}\left(n+\frac{1}{2}\right)\exp(-nu)\right]\left(1-e^{-u}\right)$$

or $$\sum_{n=0}^{\infty}\exp(-nu) = \frac{1}{1-\exp(-u)} = f(u)$$

et $$\sum_{n=0}^{\infty} n\exp(-nu) = -f'(u) = \frac{+\exp(-u)}{(1-\exp(-u))^2}$$

$$\bar{\varepsilon} = \hbar\omega\left(\frac{1}{2}+\frac{\exp(-u)}{1-\exp(-u)}\right)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega}{2}\left(\frac{1-e^{-u}+2e^{-u}}{1-e^{-u}}\right) = \frac{\hbar\omega}{2}\left(\frac{1+e^{-u}}{1-e^{-u}}\right)$$

Givaudan 17

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega}{2} \frac{e^{-u/2}\left(e^{\frac{u}{2}} + e^{-u/2}\right)}{e^{-\frac{u}{2}}\left(e^{\frac{u}{2}} - e^{-u/2}\right)}$$

$$\boxed{\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega}{2} \frac{ch(u/2)}{sh(\frac{u}{2})}} = \frac{\hbar\omega}{2} \frac{1}{th\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)}$$

3) $C_{v_m} = \mathcal{N}_A \dfrac{d\bar{\varepsilon}}{dT} = \mathcal{N}_A \dfrac{\hbar\omega}{2} \times \left(-\dfrac{\hbar\omega}{2k_BT^2}\right) \dfrac{-1}{sh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)^2}$

$$C_{v_m} = \mathcal{N}_A \frac{(\hbar\omega)^2}{4k_BT^2} \frac{1}{sh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)^2}$$

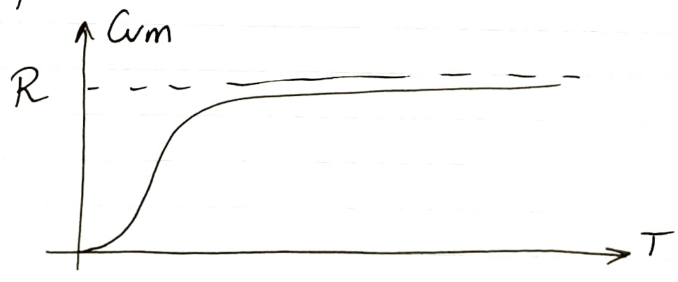
4) A haute température $k_BT \gg \hbar\omega$

$$C_{v_m} \sim \mathcal{N}_A k_B = R$$

On retrouve la loi de Dulong & Petit dans le cas unidimensionnel, car ici $\hbar\omega \ll k_BT$ le fait que les niveaux d'énergie soient quantifiés n'est plus sensible.

5) $C_{v_m} \xrightarrow[T \to 0]{} 0$ pour $k_BT \ll \hbar\omega$

le système est "gelé" dans l'état de plus basse énergie et seul l'état $n=0$ est possible.



Corrigé exercice 12 Polarisation d'orientation

Exo 13 : Paramagnétisme de Brillouin

$$E = J_z g \mu_B B$$

1 - $$P(J_z) = \frac{1}{z} \exp\left(-\frac{J_z g \mu_B B}{k_B T}\right)$$

$$z = \sum_{J_z=-J}^{J} \exp\left(-J_z \frac{g \mu_B B}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{J g \mu_B B}{k_B T}\right) \sum_{n=0}^{2J} \exp(-nx)$$

où $x = \beta g \mu_B B$

$$z = \exp(Jx) \frac{1 - \exp(-(2J+1)x)}{1 - \exp(-x)}$$

$$z = \exp(Jx) \frac{\exp\left(-\left(J+\frac{1}{2}\right)x\right)}{\exp\left(-\frac{1}{2}x\right)} \quad \frac{sh\left(\left(J+\frac{1}{2}\right)x\right)}{sh(x/2)}$$

$$z = \frac{sh\left(\left(J+\frac{1}{2}\right)x\right)}{sh(x/2)}$$

2 - $$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum J_z \mu_B B g \exp(-J_z g \mu_B B \beta)}{\sum_{J_z} \exp(-J_z g \mu_B B \beta)}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{d \ln z}{d\beta}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{d}{d\beta}\left(\ln\left(sh\left(\left(J+\frac{1}{2}\right)x\right)\right)\right) + \frac{d}{d\beta} \ln\left(sh\left(\frac{x}{2}\right)\right)$$

$$\langle \varepsilon \rangle = -\left(J+\frac{1}{2}\right) g \mu_B B \coth\left(\left(J+\frac{1}{2}\right)x\right) + \frac{1}{2} g \mu_B B \coth\left(\frac{x}{2}\right)$$

$$\langle E \rangle = N g \mu_B B \left(\frac{1}{2} \coth\left(\frac{x}{2}\right) - \left(J+\frac{1}{2}\right) \coth\left(\left(J+\frac{1}{2}\right)x\right)\right)$$

3_ $M = -\frac{1}{V} \left\langle \frac{\partial E}{\partial B} \right\rangle = -\frac{1}{V} N \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial B} \frac{\exp(-\beta E_i)}{z}$

$M = -\frac{N}{V} \sum J_z \mu_B g \frac{\exp(-\beta E_i)}{z}$

$M = -\frac{N}{V} \frac{\langle \varepsilon \rangle}{B} = \frac{\langle E \rangle}{VB} = -\frac{N}{V} g \mu_B \left(\frac{1}{2} \coth\left(\frac{x}{2}\right) - \left(J+\frac{1}{2}\right) \coth\left(\left(J+\frac{1}{2}\right)x\right) \right)$

4_ Pour $B \to 0$ $\quad x = \beta g \mu_B B \to 0$

$M = -n g \mu_B \left(\frac{1}{2}\left(\cancel{\frac{2}{x}} + \frac{x}{6} \right) - \left(J+\frac{1}{2}\right)\left(\cancel{\frac{1}{\left(J+\frac{1}{2}\right)x}} + \left(J+\frac{1}{2}\right)\frac{x}{3} \right) \right)$

$M = -n g \mu_B \left(\frac{x}{12} - \left(J+\frac{1}{2}\right)^2 \frac{x}{3} \right)$

$M = +n g \mu_B \frac{x}{3} \left(\left(J+\frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4} \right)$

$M = n g \mu_B \frac{x}{3} (J^2 + J)$

$M = n g \mu_B \frac{x}{3} J(J+1) = M_{max} \frac{J+1}{3} x$

à haute température $\quad x \to 0 \quad M \to 0$

à basse température $\quad x \to \infty \quad M \to M_{max} = \frac{N}{V} J g \mu_B$

$M_{max} = n J g \mu_B$

Corrigé exercice 14 Transitions rotationnelles

Transitions rotationnelles

1. $\varepsilon_{rot} = \frac{1}{2}\frac{L^2}{I_G} = \frac{1}{2}\,\ell(\ell+1)\frac{\hbar^2}{I_G} = \ell(\ell+1)\varepsilon$

$g = 2\ell+1$

2. $I_G \nearrow \Rightarrow T_{rot} \searrow$ $\quad H_2 \to D_2 \quad m \to 2m$

T_{rot} est divisée par 2

$m \nearrow \; T_{rot} \searrow$

3. $$P(\varepsilon_\ell) = \frac{(2\ell+1)\exp\left(-\ell(\ell+1)\frac{T_{rot}}{T}\right)}{z}$$

où $$z = \sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)\exp\left(-\ell(\ell+1)\frac{T_{rot}}{T}\right)$$

$$\langle\varepsilon\rangle = \sum_{\ell=0}^{\infty}\frac{\ell(\ell+1)\varepsilon\times(2\ell+1)\exp\left(-\ell(\ell+1)\frac{T_{rot}}{T}\right)}{z}$$

4. $z \to 0$ si $T \ll T_{rot}$ degré de rot° gelés

5. $$z \simeq \int_0^\infty (2\ell+1)\exp\left(-\ell(\ell+1)\frac{T_{rot}}{T}\right)d\ell$$

$$= \int_0^\infty \exp\left(-x\frac{T_{rot}}{T}\right)dx = \frac{T}{T_{rot}}$$

$x = \ell(\ell+1) = \ell^2+\ell$

$dx = (2\ell+1)d\ell$

6. $\langle e\rangle = -\frac{z'}{z} = k_B T$ on retrouve équipartit°

Corrigé exercice 15 Transitions vibrationnelles

Corrigé exercice 16 Mouvement brownien

Corrigé exercice 17 Paradoxe de Gibbs

Corrigé exercice 18 Masse étalon

Corrigé exercice 19 Théorème du Viriel

1. On écrit le PFD pour chacune des particules du système :
$$m_i\vec{a}_i = \vec{F}_i$$
La moyenne temporelle du viriel s'écrit
$$< V >=< \sum_i \vec{F}_i.\vec{r}_i >=< \sum_i m_i\vec{a}_i.\vec{r}_i >$$
Or $\frac{d}{dt}(\vec{v}_i.\vec{r}_i) = v_i^2 + \vec{a}_i.\vec{r}_i$ donc :
$$< V >=< \sum_i \frac{d}{dt}(m_i\vec{v}_i.\vec{r}_i) - m_iv_i^2 >=< \frac{d}{dt}\vec{S} > -2 < E_C >$$
$$< \frac{d}{dt}\vec{S} >= \frac{1}{t_2 - t_1}(\vec{S}_2 - \vec{S}_1)$$
Cette valeur moyenne est nulle : $(\vec{S}_2 - \vec{S}_1)$ reste fini et on peut prendre $t_2 - t_1$ très grand.
On a donc bien le résultat
$$2 < E_C > + < V >= 0$$
2. Pour un gaz parfait les molécules sont sans interaction sauf au contact des parois. Pour les molécules au voisinage d'une surface
$$d\vec{F}_{paroi\rightarrow molecules} = -Pd\vec{S}$$
On somme sur toutes les molécules au voisinages des parois la contribution au viriel pour obtenir :
$$< V_{parois} >= -\oiint_{\mathcal{S}} P\vec{r}.d\vec{S}$$
et en utilisant Green-Ostrogradsky en remarquant que $div(\vec{r}) = 3$ on obtient :
$$< V_{parois} >= -3PV$$
Or $< E_C >= 3/2Nk_BT$, d'où le résultat : $PV = Nk_BT$.
3. On doit maintenant tenir compte de l'interaction entre les molécules. Considérons l'interaction entre les molécules i et j. Le terme du viriel associé est
$$\vec{F}_{i\rightarrow j}.\vec{r}_j + \vec{F}_{j\rightarrow i}.\vec{r}_i = \vec{F}_{i\rightarrow j}.\overrightarrow{M_iM_j} = -r\Phi'(r)$$
On doit compter, pour une molécule donnée, le nombre de molécules à une distance comprise entre r et $r + dr$. Si on néglige les effets de bord, en remarquant que le viriel s'annulle pour les particules très éloignées les unes des autres, on a :
$$\frac{N}{V}4\pi r^2dr\exp(-\frac{\Phi(r)}{k_BT})$$
On doit compter ceci pour chacune des molécules (mais pas deux fois). Le nombre de couple de particules distantes de r à dr près est donc :
$$\frac{N^2}{2V}4\pi r^2dr\exp(-\frac{\Phi(r)}{k_BT})$$

Finalement le viriel des actions intérieures s'écrit (toujours en négligeant les effets de bord) :

$$< V_{int} >= \int_0^\infty -r\Phi'(r)\frac{N^2}{2V}4\pi r^2 dr\exp(-\frac{\Phi(r)}{k_B T})$$

Une IPP conduit à :

$$< V_{int} >= \frac{2\pi N^2}{V}k_B T\left(\left[-r^3(1-\exp(-\frac{\Phi(r)}{k_B T})\right]_0^\infty + \int_0^\infty 3r^2(1-\exp(-\frac{\Phi(r)}{k_B T})dr\right)$$

Le premier terme dans la parenthèse est nul et on aboutit donc à :

$$< V_{int} >= \frac{2\pi N^2}{V}k_B T\int_0^\infty 3r^2(1-\exp(-\frac{\Phi(r)}{k_B T})dr)$$

Finalement :

$$2 < E_C >= 3k_B T = - < V >= 3PV - \frac{2\pi N^2}{V}k_B T\int_0^\infty 3r^2(1-\exp(-\frac{\Phi(r)}{k_B T}))dr$$

Exo 20 : Semi-conducteur dopé

1. A température ambiante $k_BT \simeq 25\,meV \ll E_G \simeq 1\,eV \Rightarrow$ la bande de conduction est donc très peu peuplée car $\exp(-\frac{E_G}{k_BT}) \ll 1$.

2. Pour un semi-conducteur dopé N, la bande de conduction est peuplée de façon significative dès que $k_BT \sim \delta = E_C - E_D \sim 0{,}01\,eV$
ie $k_BT \sim 10\,meV$ ie $T \sim \frac{10}{25} T_{amb} \sim 110\,K$

3. Entre A et B : ie pour $T \ll 110\,K$, la bande de conduction est très peu peuplée, l'énergie d'agitation thermique ne permet de faire passer qu'une faible fraction des niveaux donneurs à la bande de conduction

entre B et C : les e^- initialement situés au niveau d'énergie E_D (niveau donneur) occupent de façon équiprobable, les états d'énergie E_D ou $E > E_C$ ces derniers étant beaucoup plus nombreux, les e^- des atomes d'impureté sont "libres" et on a donc $n \simeq N_D$

Entre C et D : $k_BT_C \sim E_G$: les e^- de la bande de valence peuplent progressivement la bande de conduction

4. $K = n_e n_t = \alpha^2 (k_BT)^3 \exp(-\beta(E_C - E_V))$: on constate que K ne dépend pas de μ

5. $\frac{n_e}{n_t} = \exp\left((2\mu - E_c - E_V)\beta\right)$

$$\boxed{\mu = \frac{E_c + E_V}{2} + \frac{1}{2\beta}\ln\left(\frac{n_e}{n_t}\right)}$$

6. Pour un semi-conducteur intrinsèque on a

$n_e = n_t \Rightarrow \quad \mu = \frac{E_c+E_V}{2}$

$\Rightarrow \quad n_e = n_t = \alpha\,(k_BT)^{3/2} \exp\left[-\beta\left(\frac{E_c - E_V}{2}\right)\right] = \sqrt{K}$

Pour un semi-conducteur dopé N, autour du point M*:

$n_e \simeq N_D \Rightarrow \quad n_t = \frac{K}{N_D} \sim \frac{10^{20}}{10^{16}} = 10^4\ \text{cm}^{-3} \ll n_e$

$\frac{n_e}{n_t} = \frac{N_D^2}{K} \Rightarrow \mu$ est proche de E_c

$\mu = E_c - k_BT \ln\left(\frac{\alpha(k_BT)^{3/2}}{N_D}\right).$

Corrigé exercice 21 Effusion

Corrigé exercice 22 Modèle pour le ferromagnétisme : approximation du champ moyen

Corrigé exercice 23 Élastique

1. $L(n) = n(\ell - a) + (N - n)(\ell + a) = N(\ell + a) - 2na$.
$$g_n = \begin{pmatrix} N \\ n \end{pmatrix}$$
2. Lorsque tous les maillons sont dans l'état long, l'énergie est choisie nulle. Si, à partir de cette configuration, n maillons passent dans l'état court, la longueur du fil élastique est réduite de $2na$, la masse remonte donc de cette hauteur et son énergie potentielle de pesanteur est : $E_n = 2mgna = 2fna$. L'énergie interne du fil ne change pas car les états longs et courts sont de même énergie.
3. $p(n) = g_n \frac{\exp(-\beta E_n)}{Z}$
4. $$< L >= \sum_{n=0}^{N} p(n)L(n) = N(\ell + a) - \frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{N} 2nag_n \exp(-\beta 2naf) = N(\ell + a) + \frac{1}{f}\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$
On obtient :
$$< L >= N(\ell + a) - \frac{2Na \exp(-2\beta af)}{1 + \exp(-2\beta af)} = N(\ell + a) - \frac{2Na}{1 + \exp(2\beta af)}$$
5. Dans la limite où $af\beta \ll 1$, on obtient
$$< L >= N\ell + Na^2\beta f$$
soit
$$f = \frac{k_B T}{Na^2}(< L > -N\ell)$$
On reconnait la loi de Hooke, avec une constante de raideur proportionnelle à la température.
6. Si on augmente la température, en maintenant constante la force f, la longueur moyenne du fil élastique diminue. Ceci correspond à un coefficient de dilatation négatif, ce qui est assez inhabituel.