Corrigé - TD 2
Physique statistique

I- Atmosphère isotherme

1- Atmosphère adiabatique

1. Loi de Laplace : $PV^{\gamma} = c^{te}$

2. On a vu en cours : $\frac{dP}{dz} = -\mu g$

Or : $\mu = \frac{m}{V} = \frac{mP}{nRT} = \frac{MP}{RT}$ où M est la masse molaire

3. a. On a $PV^{\gamma} = c^{te}$ et $PV = nRT$

Donc : $P^{1-\gamma} \times (nRT)^{\gamma} = c^{te}$

Une différentielle logarithmique donne :

$(1-\gamma)\, d\ln P + \gamma\, d\ln T = 0$ d'où le résultat

b. Or on a vu $\frac{dP}{dz} = -\frac{Mg}{RT} \cdot P \Leftrightarrow \frac{1}{P}\frac{dP}{dz} = -\frac{Mg}{RT}$

$\Rightarrow \frac{d\ln P}{dz} = -\frac{Mg}{RT} \Leftrightarrow \frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{dT}{dz} \times \frac{1}{T} = -\frac{Mg}{RT}$

$\Rightarrow \frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \times \frac{Mg}{R} \Leftrightarrow \boxed{T(z) = T_0 - \Gamma z}$

avec $\boxed{\Gamma = \frac{\gamma-1}{\gamma} \cdot \frac{Mg}{R}}$ AN $\gamma = \frac{7}{5}$ (gaz diatomique)

D'où $\boxed{\Gamma = 9{,}8 \text{ K.km}^{-1}}$

c. $T_0 = 30°C$ $z = 130$ m $\Rightarrow$ $\boxed{T(z) = 28{,}7\ °C}$ à Deshaies

$z = 1450$ m $\Rightarrow$ $\boxed{T(z) = 15{,}8\ °C}$ Soufrière

d. Dans un nuage la condensation de la vapeur d'eau libère de l'énergie thermique $\Rightarrow$ la température descend moins vite avec l'altitude.

$$T(z=600\,m) = T_0 - \Gamma \times z \simeq 24{,}1\,°C$$

$$T_{\text{soufrière}} \simeq T(z=600\,m) + (1450\,m - 600\,m) \times -5\,K\cdot km^{-1}$$
$$\simeq \boxed{19{,}8\,°C}$$

4\. a. On a vu que $P^{1-\gamma}\,T^{\gamma} = c^{ste} = \underbrace{P^{\circ\,1-\gamma} \times T_0^{\gamma}}_{\text{à } z=0}$

D'où : $P = P^\circ \times \left(\dfrac{T}{T_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \boxed{P^\circ\left(1 - \dfrac{\Gamma z}{T_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$

b. Pour l'atmosphère isotherme $P = P^\circ \times e^{-z/H}$. On a ici une loi différente car l'atmosphère n'est pas isotherme.

2 - Expérience de Perrin

1\. Une sphérule est soumise à son poids :

$$\vec{P} = m\vec{g} = \frac{4}{3}\pi r^3 \mu\, \vec{g}$$

Et à la poussée d'archimède : $\vec{\Pi} = -\dfrac{4}{3}\pi r^3 \mu_e\, \vec{g}$

D'où : $\vec{P} + \vec{\Pi} = \dfrac{4}{3}\pi r^3(\mu - \mu_e)\,\vec{g} = m_{eff}\,\vec{g}$ $\quad m_{eff} = \dfrac{4}{3}\pi r^3(\mu - \mu_e)$

Son énergie potentielle est alors $E_p = m_{eff}\, g\, z$

soit : $E_p = \dfrac{4}{3}\pi r^3(\mu - \mu_e)\, g\, z$

2\. La cuve étant supposée isotherme, d'après le facteur de Boltzmann, la probabilité de trouver la particule à l'altitude z est proportionnelle à e^{-E_p/k_BT} soit :

$$n(z) \propto \exp\left(-\frac{4\pi r^3(\mu - \mu_e)\, g\, z}{3 k_B T}\right) = e^{-z/H}$$

où $H = \dfrac{3 k_B T}{4\pi r^3(\mu - \mu_e)\, g} = \dfrac{3RT}{4\pi r^3(\mu - \mu_e)\, g} \times \dfrac{1}{N_A}$.

3\. On a alors $e^{-z_1/H} = 0{,}17 \Leftrightarrow H = \dfrac{-z_1}{\ln(0{,}17)} = 50{,}8\,\mu m$

D'où : $N_A = \dfrac{3RT}{4\pi r^3(\mu - \mu_e)\, g H} \simeq \boxed{6{,}41\cdot 10^{23}\,mol^{-1}}$

soit 6% d'erreur par rapport à ce qui est tabulé

II - Loi de Boltzmann   3 - Système à 3 niveaux

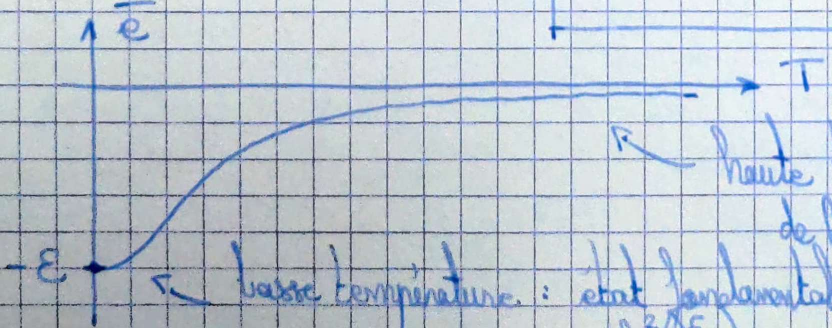
1. On peut écrire $\begin{cases} n_+ = \alpha e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \\ n_0 = \alpha \\ n_- = \alpha e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} \end{cases}$ par la loi de Boltzmann

Or $n_+ + n_0 + n_- = \alpha\left(1 + 2\,\mathrm{ch}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right) = N$

D'où :
$$\begin{cases} n_+ = \dfrac{N e^{-\varepsilon/(k_B T)}}{1+2\,\mathrm{ch}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \\[2ex] n_0 = \dfrac{N}{1+2\,\mathrm{ch}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \\[2ex] n_- = \dfrac{N e^{\varepsilon/k_B T}}{1+2\,\mathrm{ch}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \end{cases}$$

* Si $\varepsilon \ll k_B T$ alors $n_+ \simeq n_- \simeq n_0 \simeq \frac{N}{3}$ équirépartition des atomes.
* Si $\varepsilon \gg k_B T$ alors $n_+ \simeq N e^{-\frac{2\varepsilon}{k_B T}}$ $n_0 \simeq N e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$
  et $n_- \simeq N$: presque tous les atomes sont à l'état fondamental

2. $$\bar{e} = \frac{1}{N}\left(n_+ \varepsilon + 0 \times n_0 + n_- \times (-\varepsilon)\right)$$
$$= \frac{\varepsilon}{N}(n_+ - n_-) = \boxed{-\frac{2\varepsilon\,\mathrm{sh}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{1+2\,\mathrm{ch}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}}$$



haute température : états peuplés de la même manière

basse température : état fondamental

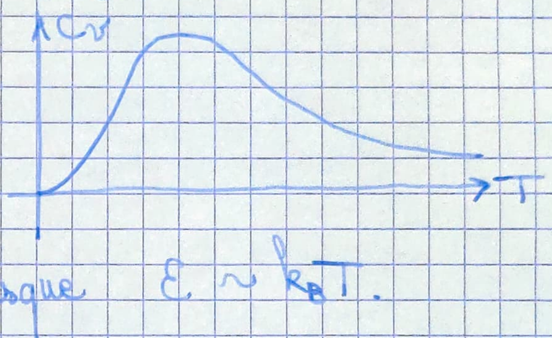
3. $$C_v = N\frac{d\bar{e}}{dT} = \frac{N\varepsilon^2}{k_B T^2} \times \frac{-4\,\mathrm{sh}^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + 2\,\mathrm{ch}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\left(1+2\,\mathrm{ch}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right)}{\left(1+2\,\mathrm{ch}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right)^2}$$

$$C_v(T) = N \times \frac{2\varepsilon^2}{k_B T^2} \times \frac{2 + ch\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{\left(1 + 2ch\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right)^2}$$

$$= N k_B \times f(X) \quad \text{avec } X = \frac{\varepsilon}{k_B T} \text{ et } f(X) = \frac{2X^2(2 + ch X)}{(1 + 2ch X)^2}$$

$$f(X) \underset{X \to \infty}{\sim} \frac{X^2 e^X}{e^{2X}} \sim X^2 e^{-X} \to 0$$

$$f(X) \underset{X \to 0}{\sim} 2X^2 \to 0$$



$f(X)$ présente donc un maximum.

La capacité thermique est maximale lorsque $\varepsilon \sim k_B T$.

4 - Cristal de dihydrogène

1. À basse température on est dans l'état fondamental : $\boxed{\langle E \rangle = 0}$

à haute température on a $\frac{N}{4}$ molécules dans chaque état :

$$\langle E \rangle = \frac{N}{4}\varepsilon_1 + \frac{N}{4}\varepsilon_2 + \frac{N}{4}\varepsilon_3 + \frac{N}{4}\varepsilon_4 = \boxed{\frac{3}{4} N \Delta}$$

2. Par la loi de Boltzmann :

$$N_1(T) = \alpha \qquad N_{2,3,4}(T) = \alpha e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}$$

avec $\alpha\left(1 + 3e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}\right) = N$ d'où :

$$N_1 = \frac{1}{1 + 3e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}} \qquad N_{2,3,4} = \frac{e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}}{1 + 3e^{-\Delta/k_B T}}$$

$$E = \langle E \rangle = (N_2 + N_3 + N_4)\Delta = \frac{3\Delta N e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}}{1 + 3e^{-\Delta/k_B T}}$$

Si $T \to 0$ alors $e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \to 0$ et $\langle E \rangle = 0$

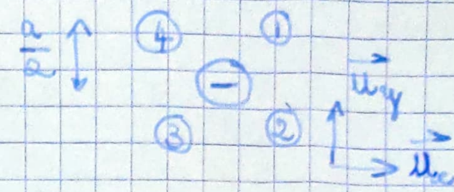
Si $T \to \infty$ alors $e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} = 1$ et $\langle E \rangle = \frac{3}{4}\Delta \times N$

5 - Impuretés dans un cristal

1. La probabilité d'occupation d'un état d'énergie E sera donnée par $P \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$.

2. $E_{élec} = -\vec{p}\cdot\vec{E}$

3. On numérote les sites comme ceci :



Alors
$$\begin{cases} \vec{p}_1 = \frac{ea}{2}(\vec{u}_x + \vec{u}_y) \\ \vec{p}_2 = \frac{ea}{2}(\vec{u}_x - \vec{u}_y) \\ \vec{p}_3 = \frac{ea}{2}(-\vec{u}_x - \vec{u}_y) \\ \vec{p}_4 = \frac{ea}{2}(-\vec{u}_x + \vec{u}_y) \end{cases}$$

D'où : $E_1 = E_2 = -\frac{E_0 ea}{2}$ $\qquad E_3 = E_4 = +\frac{E_0 ea}{2}$

Et : $P_1 = P_2 = \alpha e^{\frac{E_0 ea}{2k_BT}}$ $\qquad P_3 = P_4 = \alpha e^{-\frac{E_0 ea}{2k_BT}}$

On trouve α avec $\sum_{i=1}^{4} P_i = 1$ ce qui donne $\alpha^{-1} = 4\,ch\left(\frac{E_0 ea}{2k_BT}\right)$

et :
$$\boxed{P_1 = P_2 = \frac{e^{\frac{E_0 ea}{2k_BT}}}{4\,ch\left(\frac{E_0 ea}{2k_BT}\right)} \qquad P_3 = P_4 = \frac{e^{-\frac{E_0 ea}{2k_BT}}}{4\,ch\left(\frac{E_0 ea}{2k_BT}\right)}}$$

4. On en déduit :
$$\langle \vec{p} \rangle = P_1\vec{p}_1 + P_2\vec{p}_2 + P_3\vec{p}_3 + \vec{p}_4 P_4$$
$$= \frac{e^{\frac{E_0 ea}{2k_BT}} \times \frac{ea}{2}\vec{u}_x - e^{\frac{E_0 ea}{2k_BT}} \cdot \frac{ea}{2}\vec{u}_y}{4\,ch\left(\frac{E_0 ea}{2k_BT}\right)}$$

$$\boxed{\langle \vec{p} \rangle = \frac{ea}{4}\, th\left(\frac{E_0 ea}{2k_BT}\right)\vec{u}_x}$$ moment dipolaire moyen.

Si $T \to \infty$ les états sont équiprobables et $\langle \vec{p} \rangle = \vec{0}$

Mais si $T \ll \frac{E_0 ea}{2k_B}$ alors les sites favorables énergétiquement seront occupés préférentiellement et on aura un moment dipolaire aligné avec le champ $\vec{E}$.

<u>6 – Démonstration de la loi de Boltzmann sur un système simple</u>

1. On applique le 1er principe au système :

$$\Delta U = W + Q = Q \quad \text{car } W = 0$$

Et le 2e principe : $\Delta S = S_{éch} + S_{créée} > S_{éch}$

Or : $S_{éch} = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}} = \frac{Q}{T_{ext}}$ car l'évolution est monotherme

Donc : $T_{ext}\Delta S > Q$.

Mais $T_{ext}\Delta S = \Delta(TS)$ car la transformation est monotherme et $T_i = T_f = T_{ext}$

D'où : $\Delta U < \Delta(TS)$ soit $\boxed{\Delta F < 0}$

avec $F = U - TS$.

2. U est l'énergie microscopique du système :

$$U = n_+ \varepsilon + n_- \times (-\varepsilon) = (n_+ - n_-)\varepsilon$$

soit : $\boxed{U = (2n_+ - N)\varepsilon}$

3. a. Pour réaliser l'énergie U il faut qu'on ait n_+ systèmes à l'énergie $+\varepsilon$ parmi les N donc $\Omega = \binom{N}{n_+}$

D'où : $S = k_B \ln\left(\binom{N}{n_+}\right) = k_B \ln \frac{N!}{n_+!(N-n_+)!}$

b. $\ln n! \simeq n \ln\left(\frac{n}{e}\right) \sim n\ln(n)$ à l'ordre dominant

Donc :

$$S \sim k_B\left[\ln(N!) - \ln(n_+!) - \ln((N-n_+)!)\right]$$

$$\sim k_B\left[N\ln N - n_+\ln n_+ - (N-n_+)\ln(N-n_+)\right]$$

4. On a $F = U - TS$ minimal à l'équilibre donc la valeur de n_+ est celle qui maximise F : $\frac{dF}{dn_+} = 0$

soit $\frac{dU}{dn_+} = T\frac{dS}{dn_+}$.

Or $\frac{dU}{dn} = 2\varepsilon$ et :

$$\frac{dS}{dn_+} = k_B\left[-\ln n_+ - 1 + \ln(N-n_+) + 1\right]$$

$$= k_B \ln\left(\frac{N-n_+}{n_+}\right) = k_B \ln\left(\frac{N}{n_+}-1\right) = k_B \ln\left(\frac{n_-}{n_+}\right)$$

D'où : $$k_B T \ln\left(\frac{n_-}{n_+}\right) = 2\mathcal{E}$$

Soit : $$\boxed{\frac{n_+}{n_-} = \exp\left(-\frac{2\mathcal{E}}{k_B T}\right)}$$ on retrouve bien la loi de Boltzmann.

7 - Magnétisme dans les solides

7.1 - Modèle classique de Langevin

1. a. Pour une planète orbitant autour du soleil de masse M_S :

$$\frac{r^3}{T^2} = \frac{\mathcal{G} M_S}{4\pi^2}$$

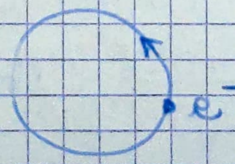
b. $-e \leftrightarrow m$ $\qquad \mathcal{G} \leftrightarrow \frac{-1}{4\pi\varepsilon_0}$ d'où :
$e \leftrightarrow M_S$

$$\underbrace{-r \times \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2}_{\text{accélération}} \times m_e = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

Ainsi $$\frac{r^3}{T^2} = \frac{e^2}{16\pi^3 \varepsilon_0 m_e}$$ autour du noyau

c. D'où : $$T = \frac{4}{e}(r\pi)^{3/2}\sqrt{\varepsilon_0 m_e}$$

d.



Cette trajectoire est équivalente à une boucle de courant $i = \frac{dq}{dt} = \frac{-e}{T}$

$$\|\vec{\mu}\| = i \times \pi r^2 = \frac{e}{T} \times \pi r^2 = \boxed{\frac{e^2\sqrt{r}}{\sqrt{\pi\varepsilon_0 m_e}}}$$

On $r \sim 10^{-10}$ m $\quad e \sim 10^{-19}$ C $\quad \varepsilon_0 \sim 10^{-11}$ F·m^{-1}

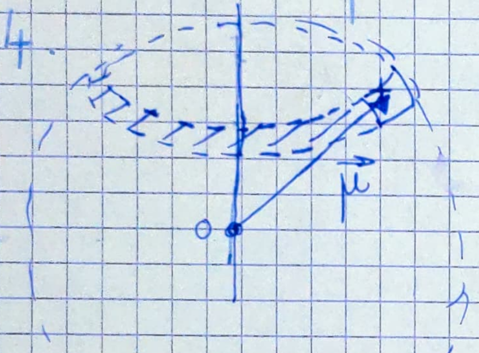
$m_e \sim 10^{-30}$ kg $\Rightarrow \mu \sim \frac{10^{-38} \cdot 10^{-5}}{10^{-15}\, 0{,}3 \cdot 10^{-5}} \sim 3 \cdot 10^{-23}$ A·m^2

2. a. $E_p = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}_{ext} = -\mu B_0 \cos\theta$

b. On en déduit : $\mathbb{P}(\theta) \propto \exp\left(\frac{\mu B_0 \cos\theta}{k_B T}\right)$

3. À très basse température tous les dipôles sont alignés avec $\vec{B}$ et $\langle\vec{\mu}\rangle = \mu \vec{u_z}$ donc $\langle\vec{\mathcal{M}}\rangle = N\mu\vec{u_z}$ où N est le nombre total de molécules.
À haute température tous les angles sont équiprobables donc $\langle\vec{\mu}\rangle = \vec{0}$ et $\langle\vec{\mathcal{M}}\rangle = \vec{0}$.

4.



a. On peut dire que $\vec{\mu}$ pointe dans une direction donnée sur une sphère, toutes les directions étant équiprobables :

$$d\mathbb{P} = \frac{dS}{4\pi\mu^2}$$

← surface entre θ et $\theta + d\theta$
← surface de la sphère

Soit $d\mathbb{P} = \frac{2\pi\mu\sin\theta \times \mu d\theta}{4\pi\mu^2} = \frac{1}{2}\sin\theta \, d\theta$

b. Il faut alors multiplier par le facteur de Boltzmann :

$$d\mathbb{P} = K\sin\theta \exp\left(\frac{\mu B_0 \cos\theta}{k_B T}\right) d\theta$$

où K est une constante

c. On a : $\langle\vec{\mu}\rangle = \int_{\theta=0}^{\pi} \vec{\mu}(\theta) \cdot d\mathbb{P}$

$\vec{\mu}$ sera orienté selon $\vec{u_z}$ car le problème est invariant par rotation autour de (Oz). Alors :

$$\langle\vec{\mu}\cdot\vec{e_z}\rangle = \int_{\theta=0}^{\pi} K\mu\cos\theta \times \exp\left(\frac{\mu B_0\cos\theta}{k_B T}\right)\sin\theta \, d\theta$$

$$= \int_{u=-1}^{1} K\mu \times u \exp\left(\frac{\mu B_0}{k_B T}u\right) du \qquad \left(\begin{array}{l} u = \cos\theta \\ du = -\sin\theta \, d\theta \end{array}\right)$$

intégration par parties

$$= K\mu \times \left(\left[\frac{k_B T}{\mu B_0} u \exp\left(\frac{\mu B_0}{k_B T}u\right)\right]_{-1}^{1} - \int_{-1}^{1} \frac{k_B T}{\mu B_0}\exp\left(\frac{\mu B_0}{k_B T}u\right) du \right)$$

$$\langle \vec{\mu}\cdot\vec{e_z}\rangle = K\mu \times \left(\frac{k_BT}{\mu B_0} \times 2\,ch\left(\frac{\mu B_0}{k_BT}\right) - \left(\frac{k_BT}{\mu B_0}\right)^2 2\,sh\left(\frac{\mu B_0}{k_BT}\right)\right)$$

Or : $1 = \int d\mathbb{P} = \int K \sin\theta \exp\left(\frac{\mu B_0}{k_BT}\cos\theta\right) d\theta$

$$= K\int_{-1}^{1} e^{\frac{\mu B_0}{k_BT}u}\,du = 2K\cdot\frac{k_BT}{\mu B_0}\,sh\left(\frac{\mu B_0}{k_BT}\right)$$

D'où :

$$\langle \vec{\mu}\cdot\vec{e_z}\rangle = \mu \times \left(\frac{ch\left(\frac{\mu B_0}{k_BT}\right)}{sh\left(\frac{\mu B_0}{k_BT}\right)} - \frac{k_BT}{\mu B_0}\right) = \mu \times \mathcal{L}\left(\frac{\mu B_0}{k_BT}\right)$$

Et :

$$\boxed{\langle \vec{\mu}\rangle = \mu\,\mathcal{L}\left(\frac{\mu B_0}{k_BT}\right)\vec{e_z}}$$

5\. a. On a : $\frac{\mu B_0}{k_BT} \sim \frac{3\cdot 10^{-23}\cdot 1}{10^{-23}\cdot 300} \approx 10^{-2}$ en prenant un champ très intense $B_0 \sim 1T$. Donc $\frac{\mu B_0}{k_BT} \ll 1$

b. et : $\mathcal{L}(x) \underset{x\ll 1}{\simeq} \frac{1}{x-\frac{x^3}{3}} - \frac{1}{x} \simeq \frac{1}{x}\left[\frac{1}{1-\frac{x^2}{3}} - 1\right]$

$$\simeq \frac{x^2}{3x} \simeq \frac{x}{3} \quad \text{d'où :}$$

$$\langle \vec{\mu}\rangle \sim \frac{\mu^2 B_0}{3k_BT}\vec{e_z} \propto \frac{1}{T}$$ on retrouve la loi de Curie.

7.2 - Modèle quantique de Brillouin

1\. a. Alors $E_{mag} = \pm \mu_1 B_0$ ne prend que 2 valeurs possibles.

b. On en déduit que, par analogie avec le cours :

$$p_- = \frac{e^{-\frac{\mu_1 B_0}{k_BT}}}{2\,ch\left(\frac{\mu_1 B_0}{k_BT}\right)} \qquad p_+ = \frac{e^{+\frac{\mu_1 B_0}{k_BT}}}{2\,ch\left(\frac{\mu_1 B_0}{k_BT}\right)}$$

c. $\langle \mu_z\rangle = +\mu_1 p_+ - \mu_1 p_- = \mu_1\,th\left(\frac{\mu_1 B_0}{k_BT}\right)$

2\. a. $\langle \vec{\mu}\rangle = \mu_1\,th\left(\frac{\mu_1 B_0}{k_BT}\right)\vec{u_z}$ et $\vec{M} = N\vec{\mu} = N\mu_1\,th\left(\frac{\mu_1 B_0}{k_BT}\right)\vec{u_z}$

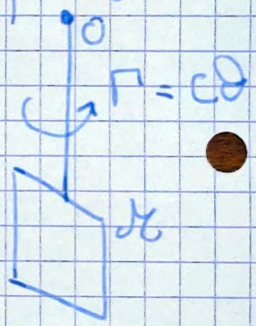
b. Si T est élevée, $\frac{\mu_1 B_0}{k_B T} \ll 1$ et $\text{th}\left(\frac{\mu_1 B_0}{k_B T}\right) \approx \frac{\mu_1 B_0}{k_B T}$.

D'où : $\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{N \mu_1^2 B_0}{k_B T}$ et la loi de Curie est vérifiée.

III - Théorème d'équipartition

8 - Expérience de Kappler

On a un système qui présente une énergie cinétique $\frac{1}{2} J \dot{\theta}^2$ où J est le moment d'inertie du miroir autour de (Oz). Par ailleurs le couple Γ dérive d'une énergie potentielle $\Gamma = -\frac{dE_p}{d\theta} = -C\theta = -\frac{dE_p}{d\theta}$



D'où $E_p = \frac{1}{2} C\theta^2$.

Ainsi : $E_m = \frac{1}{2} C\theta^2 + \frac{1}{2} J\dot{\theta}^2$

Par le théorème d'équipartition de l'énergie, à $T = c^{ste}$, on a $\langle \frac{1}{2} C\theta^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$ d'où :

$$k_B = \frac{C\langle\theta^2\rangle}{T} = 1{,}372 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

(avec $C = 9{,}428 \times 10^{-9} \times 10^{-3} \times 10^{-4}\ \mathrm{kg.m^2.s^{-1}}$)

La valeur tabulée est $1{,}381 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$ soit un écart relatif de 0,6 %. En faisant l'expérience dans le vide, le système aurait été vraiment isolé, ici il y a des forces de pression qui agissent sur les faces du miroir et peuvent fluctuer légèrement.

IV - Capacités thermiques des gaz et des solides

9 - Modèle quantique de la capacité thermique des solides

1. Par la loi de Boltzmann il existe une constante K

telle que : $p_k = K \times e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}\left(k+\frac{1}{2}\right)}$

On a $\sum_k p_k = 1$ donc :

$$1 = K e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}} \sum_{k=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}\right)^k = \frac{K e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}}}{1-e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}}.$$

$$1 = \frac{K}{2\,sh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)} \Rightarrow K = 2\,sh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right) \text{ et :}$$

$$\boxed{p_k = 2\,e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}\left(k+\frac{1}{2}\right)}\,sh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)}$$

2. On a alors $\bar{e} = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon_k p_k = \hbar\omega\left(\frac{1}{2}\overbrace{\sum_k p_k}^{=1} + \sum_k k p_k\right)$

$$\bar{e} = \frac{\hbar\omega}{2} + 2\hbar\omega\, e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}}\, sh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right) \sum_{k=0}^{\infty} k\, e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}k}$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{2\hbar\omega\, e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}}\, sh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)}{4\,sh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)}$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} \times \frac{sh\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right) + e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}}}{sh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)}$$

$$sh\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right) + e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}} = ch\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)$$

On obtient bien : $\boxed{\bar{e} = \frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)}$

3. $C_{v,m} = N_A \times \frac{d\bar{e}}{dT}$ (N_A est le nombre d'atomes dans 1 mol)

Or : $\frac{d\bar{e}}{dt} = \frac{\hbar\omega}{2} \times \left(-\frac{\hbar\omega}{2k_BT^2}\right) \times \frac{-1}{sh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)}$

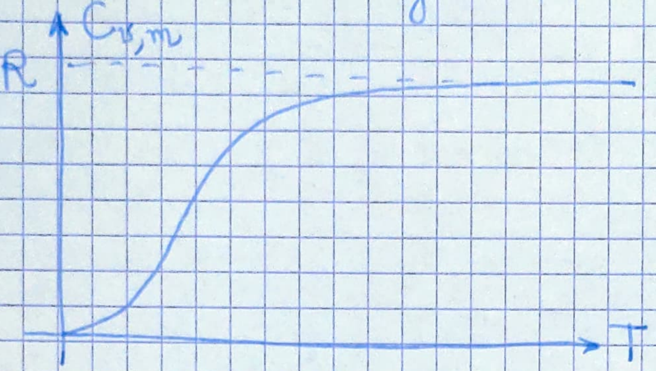
$$= \frac{(\hbar\omega)^2}{4k_BT^2\, sh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)} = \frac{X^2}{sh^2 X} \times k_B \quad \text{où } X = \frac{\hbar\omega}{2k_BT}$$

Ainsi : $\boxed{C_{v,m} = \frac{RX^2}{sh^2 X} \qquad X = \frac{\hbar\omega}{2k_BT}}$

À basse température $T \to 0$ $X \to \infty$ et $C_{v,m} \to 0$

À haute température $T \to \infty$ $X \to 0$ et $C_{v,m} \to R$

on retrouve la loi de Dulong et Petit à haute température.



10- Capacités thermiques des gaz triatomiques

1. a. $\langle O = C = O \rangle$ molécule linéaire

b. Il y a deux degrés de liberté de rotation et trois de translation :
$$E_c = \frac{1}{2}m\left(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2\right) + \frac{1}{2}\left(J_\theta \dot{\theta}^2 + J_\varphi \dot{\varphi}^2\right)$$

Par le théorème d'équipartition :
$$\langle E_c \rangle = \frac{5}{2} k_B T \times N$$
nombre de molécules $N = \mathcal{N}_A \times n$
$$\Rightarrow \quad U = \frac{5}{2} nRT$$
$$C_{v,m} = \frac{1}{n}\frac{dU}{dT} = \frac{5}{2}R$$

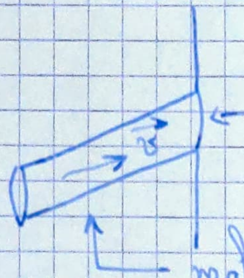
c. Par la relation de Mayer $C_{p,m} - C_{v,m} = R$
$$\Rightarrow C_{p,m} = \frac{7}{2}R \quad \text{et} \quad \boxed{\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5}}$$

2. a. H–O–H molécule coudée. Elle a trois degrés de liberté de rotation, ainsi :
$$E_c = \frac{1}{2}m\left(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2\right) + \frac{1}{2}\left(J_\alpha \dot{\alpha}^2 + J_\theta \dot{\theta}^2 + J_\varphi \dot{\varphi}^2\right)$$

D'où $U = 3nRT$ et $C_{v,m} = 3R$ $C_{p,m} = 4R$
$$\Rightarrow \boxed{\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{4}{3}}$$

11 - Fuite d'un gaz

1.



$$\mathcal{V} = \frac{\pi d^2}{4} \times v_z \, dt$$

molécules qui ont une vitesse $\vec{v}$
et traversent entre t et $t+dt$

Si n est le nombre de molécules par unité de volume :

$$n = \frac{N}{V} \Rightarrow \delta N = \iiint_{\substack{v_x>0 \\ v_y, v_z}} \frac{dN}{N} \times n \times \frac{\pi d^2}{4} v_z \, dt$$

$$\delta N = \frac{N \pi d^2}{4V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} dt \underbrace{\int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{m v_y^2}{2k_B T}} dv_y}_{\sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}} \underbrace{\int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}} dv_x}_{\sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}} \int_{\mathbb{R}^+} v_z e^{-\frac{m v_z^2}{2k_B T}} dv_z$$

v_z doit être positif

$$= \frac{N \pi d^2}{4V} dt \times \int_0^\infty u e^{-u^2} du \times \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}$$

or $\displaystyle\int_0^\infty u e^{-u^2} du = \left[-\frac{1}{2} e^{-u^2} \right]_0^\infty = \frac{1}{2}$ d'où

$$\boxed{\delta N = \frac{N \pi d^2}{8V} dt \times \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}}$$

2. $$\frac{dN}{dt} = -\frac{\delta N}{dt} = -\frac{N \pi d^2}{8V} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}} = -\frac{N}{\tau}$$

avec $\displaystyle\tau = \frac{8V}{\pi d^2} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}$

3. $T \simeq 298\,K$ $\quad \displaystyle\frac{m}{k_B} = \frac{M}{R} \sim \frac{29\, g \cdot mol^{-1}}{8\, J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$

$V \sim \pi \times R^2 \times L \sim 3 \cdot 10^3\, m^3 \quad d \sim 0{,}2\, m$

rayon $\sim 5\,m$ $\quad$ longueur $\sim 40\,m$

$\Rightarrow \tau \sim 260\, s \sim 4\, min$ (probablement moins pour les personnes juste devant le hublot...)