

TD ThS 2 – Introduction à la thermodynamique statistique

Exercice 1* : Distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann

Dans un gaz parfait monoatomique en équilibre thermique à la température T , la probabilité pour une particule de posséder la vitesse v_x à dv_x près, v_y à dv_y près, v_z à dv_z près est :

$$dp(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z$$

Cette distribution des vitesses étant isotrope, on en déduit la probabilité pour que la norme v de la vitesse soit v à dv près :

$$dp(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 dv$$

- 1) Calculer la vitesse quadratique moyenne $v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$.
On donne $\int_0^{+\infty} x^4 \exp(-x^2) dx = 3\sqrt{\pi}/8$
- 2) En déduire l'énergie interne molaire d'un gaz parfait monoatomique et sa capacité thermique molaire.
- 3) Retrouver ce résultat par le théorème d'équipartition de l'énergie et en déduire une autre méthode de calcul de la vitesse quadratique moyenne.
- 4) AN : Evaluer les vitesses quadratiques moyennes du dihydrogène et du dioxygène dans les conditions usuelles de température et de pression. On donne $M(O) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 2*** : Théorème de fluctuation-dissipation et fonction de partition

On considère un système de N particules indépendantes en équilibre avec un thermostat de température T . Ces particules peuvent être dans des états d'énergies discrètes E_i .

La fonction de partition de ce système est noté $Z(\beta) = \sum_{i \geq 1} \exp(-\beta E_i)$ avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

- 1) Exprimer l'énergie moyenne $\langle \varepsilon \rangle$ d'une particule en fonction de la dérivée de $\ln(Z)$ par rapport à β .
- 2) Montrer que l'écart quadratique énergétique moyen $\Delta \varepsilon$ d'une particule vérifie $(\Delta \varepsilon)^2 = \frac{d^2 \ln(Z)}{d\beta^2}$
- 3) Montrer que la capacité thermique C_V du système total de N particules et la variance $(\Delta E)^2$ de l'énergie du système vérifient le théorème de fluctuation-dissipation : $(\Delta E_{\text{système}})^2 = C_V k_B T^2$

Exercice 3*** : Paramagnétisme et ferromagnétisme

On s'intéresse à un solide constitué de N atomes paramagnétiques, dont la projection sur un axe du moment magnétique ne peut prendre que deux valeurs: $\pm m \sim 10^{-23} \text{ Am}^2$. Ces atomes sont placés en présence d'un champ magnétique $\vec{B} = B \vec{u}_z$ avec $B \approx 1 \text{ T}$.

- 1) Indiquer sans grand calcul si le solide présente une aimantation notable à température ambiante.
- 2) Etablir l'expression de la composante moyenne $\langle m_{z,tot} \rangle$ du moment magnétique du solide suivant l'axe z pour une température T quelconque.
- 3) Etablir la loi de Curie, donnant l'expression approchée de $\langle m_{z,tot} \rangle$ à haute température.
- 4) Tracer l'allure de $\langle m_{z,tot} \rangle$ en fonction de B à une température fixée quelconque.
- 5) Quelle est la valeur maximale de $\langle m_{z,tot} \rangle$ atteinte? Expliquer le résultat.

Dans certaines substances dites ferromagnétiques (aimants) le champ magnétique engendré par les différents atomes prend des valeurs notables et ne peut plus être négligé par rapport au champ extérieur \vec{B} . L'expression précédente de $\langle m_{z,tot} \rangle$ reste valable à condition de remplacer B par $B + \lambda \langle m_{z,tot} \rangle$ où λ est une constante.

- 6) Montrer que le moment magnétique moyen $\langle m_{z,tot} \rangle$ est non nul même en l'absence de champ magnétique dans une certaine gamme de températures (trouver graphiquement une condition sur la température pour que $\langle m_{z,tot} \rangle$ puisse être non nul lorsque $B=0$)
- 7) Que peut-on prévoir si on chauffe un aimant ?

Exercice 4**v : Quantification ou continuum d'énergie ?

On considère des molécules de diazote N_2 dans un espace unidimensionnel, appelé boîte, de largeur $L = 10,0$ cm. Le potentiel est supposé nul dans la boîte et infini en dehors.

- 1) En résolvant l'équation de Schrödinger, exprimer l'énergie E_n d'une molécule de masse m dans cette boîte, pour un état stationnaire indexé par un nombre n à définir.
- 2) Calculer l'écart entre les deux plus bas niveaux d'énergie d'une molécule ΔE_{\min} .
- 3) On suppose que les molécules ne peuvent être que dans les deux plus bas niveaux d'énergie, et que le nombre de molécules dans chacun de ces deux états obéit à une loi statistique de Boltzmann à la température T . Donner l'expression de la proportion de molécules de plus haute énergie. Effectuer l'application numérique à $T = 300$ K.
- 4) Calculer la température T_{trans} telle que $k_B T_{\text{trans}} = \Delta E_{\min}$. Donner une interprétation de T_{trans} .
- 5) A $T=300$ K, répondre à la question du titre de l'exercice.
Peut-on se placer dans l'approximation classique ?

On donne : $h = 6,62 \times 10^{-34}$ J.s, $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J.K $^{-1}$, $A = 14$ (nombre de masse de l'azote), $m_a = 1,66 \times 10^{-27}$ kg (unité de masse atomique).

Exercice 5***v : Capacité thermique du dihydrogène gazeux (suite de l'ex 4)

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

1) Degrés de liberté de translation :

En utilisant les résultats de l'exercice précédent avec $L = 10,00$ cm, calculer la température T_{trans} de gel des degrés de liberté de translation et conclure quant à l'utilisation du théorème d'équipartition de l'énergie pour les degrés de liberté de translation.

2) Degrés de liberté de rotation :

La distance entre les deux noyaux d'hydrogène dans la molécule est $a = 74,14$ pm.

- a) Justifier que le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe des noyaux est $J = \frac{1}{4} m^* a^2$ avec $m^* = 3,345 \cdot 10^{-27}$ kg la masse de la molécule. Calculer numériquement J .
- 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 J et de sa vitesse angulaire de rotation ω . En déduire l'expression de E_c en fonction de L et de J uniquement.
- c) En mécanique quantique le moment cinétique est quantifié : les valeurs possibles de L^2 sont $l(l+1)\hbar^2$ où l est un entier positif ou nul. Exprimer le plus petit écart ΔE_{rot} entre deux niveaux d'énergie de rotation de la molécule de dihydrogène en fonction de \hbar et J .
- d) En déduire la température de gel des degrés de liberté de rotation $T_{\text{rot}} = \frac{\Delta E_{\text{rot}}}{k_B}$, la calculer numériquement.

3) Degrés de liberté de vibration :

On note r la distance entre les deux noyaux des atomes d'hydrogène qui n'est plus nécessairement égale à a . L'énergie potentielle de déformation de la molécule est modélisée par :

$$E_p = E_0 (e^{-2\alpha(r-a)} - 2e^{-\alpha(r-a)} + 1) \text{ avec } E_0 = 7,716 \cdot 10^{-19} \text{ J et } \alpha = 2,002 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}.$$

- a) Tracer la courbe de E_p en fonction de r .
- b) On s'intéresse à de petites vibrations autour de $r=a$, trouver l'expression de la constante k telle que $E_p \approx \frac{1}{2} k (r - a)^2$.
- c) Exprimer l'énergie mécanique de vibration de la molécule 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 d'un oscillateur harmonique sont $(n+\frac{1}{2})h\nu$ où n est un entier. Exprimer le plus petit écart ΔE_{vib} entre deux niveaux d'énergie de vibration. En déduire la température de gel des degrés de liberté de vibration $T_{\text{vib}} = \frac{\Delta E_{\text{vib}}}{k_B}$. La calculer numériquement.

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

Exercice 6*** : Capacité thermique des solides – Modèle d'Einstein quantique

Afin de pouvoir évaluer précisément la capacité thermique d'un solide, on utilise le modèle d'Einstein quantique. Chaque atome se déplace dans trois dimensions donc il est modélisé par trois oscillateurs harmoniques quantiques à une dimension. Donc un échantillon de N atomes est équivalent à 3N oscillateurs harmoniques identiques et indépendants.

Une étude quantique montre que les énergies d'un oscillateur harmonique unidimensionnel de masse m et d'énergie potentielle $E_p(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$ sont $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ où ω est une constante et n est un entier naturel.

On pose $u = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$.

1) Pour un solide en équilibre avec un thermostat de température T, exprimer la probabilité $p_n(u)$ qu'un oscillateur soit dans l'état indiqué par n.

2) Montrer que l'énergie moyenne d'un oscillateur vaut $\langle \varepsilon(T) \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)$.

Deux méthodes :

On peut utiliser (si la formule est donnée) $\sum_{n=0}^{+\infty} n \cdot \exp(-\alpha n) = \frac{1}{4sh^2(\frac{\alpha}{2})}$ pour $\alpha > 0$.

Ou on utilise la méthode de l'exercice 2.

3) Evaluer la capacité thermique molaire $C_{v,m}(T)$ du solide.

On rappelle la relation $\coth'(x) = -\frac{1}{sh^2(x)}$

4) Quelle est la limite de $C_{v,m}(T)$ à haute température ? Quelle loi retrouve-t-on ?

5) Quelle est la limite à basse température ? Comment l'interpréter simplement ?

6) Tracer l'allure de $C_{v,m}(T)$.

Exercice 7** : Séparation isotopique par ultracentrifugation

Un cylindre de hauteur h et de rayon a est rempli d'un gaz parfait de masse molaire M. Ce cylindre est animé, par rapport au référentiel terrestre supposé galiléen, d'un mouvement de rotation autour de son axe (Oz) à la vitesse angulaire ω . On admet que le gaz atteint un état d'équilibre dans le référentiel du cylindre et qu'il a une température uniforme T. On ne tient pas compte de la pesanteur.

1) Le référentiel lié au cylindre est-il galiléen ? Exprimer, en coordonnées cylindriques d'axe (Oz), l'énergie potentielle d'inertie d'entraînement d'une molécule de masse m dans ce référentiel.

2) On note $n^*(r)$ la densité moléculaire dans le cylindre à la distance r de l'axe (Oz). Exprimer $\frac{n^*(r)}{n^*(0)}$ en fonction de M, ω , r, R et T.

3) Le dispositif précédent est à la base de la méthode d'enrichissement de l'uranium par ultracentrifugation. L'hexafluorure d'uranium UF_6 est introduit dans des cylindres de rayon $a=20\text{cm}$ qui tournent à 10000 tours par minute. La température est $T=300\text{K}$.

a) Calculer numériquement $\frac{n^*(a)}{n^*(0)}$ dans le cas d'une molécule $^{238}UF_6$ de masse molaire $M_{238}=352\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, puis dans le cas d'une molécule $^{235}UF_6$.

b) Dans la nature la fraction molaire de l'isotope ^{235}U est égale à 0,72% et l'opération d'enrichissement doit fournir un combustible contenant entre 3 et 5% de cet isotope. On note x_{235} la fraction molaire de molécules d'hexafluorure contenant ^{235}U .

Calculer $\frac{x_{235}(0)}{x_{235}(a)}$. Commenter sachant qu'une installation contient 100 à 1000 cylindres.

Réponses :

Ex 1 : 1) $v^* = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ 2) $U_m = \frac{2}{3} RT$ et $C_{V,m} = \frac{2}{3} R$ 4) $v^*(H_2) = 1,93 \text{ km.s}^{-1}$ $v^*(O_2) = 482 \text{ m.s}^{-1}$

Ex 2 : 1) $\langle \varepsilon \rangle = - \frac{d \ln(Z)}{d\beta} \dots$

Ex 3 : 1) Comparer $k_B T$ à m_B à température ambiante, en déduire que le solide ne présente pas d'aimantation.
 2) $\langle m_{z, \text{tot}} \rangle > m_B \text{th} \left(\frac{k_B T}{m_B} \right)$ 3) Si $k_B T \gg m_B$, $\langle m_{z, \text{tot}} \rangle \approx \frac{N m^2 B}{k_B T}$ 5) $\langle m_{z, \text{tot}} \rangle_{\text{max}} = N m$

6) Tracer $f(x) = x$ et $g(x) = N m \cdot \tanh(\alpha x)$. Les 2 fonctions se coupent si $N m \alpha > 1$ ou $T < \frac{k_B}{N m^2 \lambda}$
 7) Si on chauffe un aimant il perd son aimantation permanente.

Ex 4 : 1) $E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2$ 2) $\Delta E_{mm} = \frac{3\hbar^2}{8mL^2}$ 3) $\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{k_B T}{\Delta E_{mm}}} \approx 1$
 4) $T_{\text{trans}} = \frac{\Delta E_{m1m}}{k_B} = 2,5 \cdot 10^{-17} K$ 5) $A T = 300 K$ continuum d'énergie

Ex 5 : 1) $T_{\text{trans}} = \frac{\Delta E_{m1m}}{k_B} = 4 \cdot 10^{-16} K$ continuum d'énergie à toute température
 2) a) $J = 4,597 \cdot 10^{-48} \text{ kg.m}^2$ b) $L = \sqrt{2J E_c}$ c) $\Delta E_{\text{rot}} = \frac{J}{\hbar^2}$ d) $T_{\text{rot}} = \frac{k_B J}{\hbar^2} = 175,2 K$
 3) b) $k = 2E_0 \alpha^2 = 618,5 N.m^{-1}$ c) $E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} k u^2 + \frac{1}{8} m^* u^2$ $v = \frac{1}{\sqrt{m^*}} = 1,369 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$
 d) $\Delta E_{\text{vib}} = \frac{\pi}{h} \sqrt{\frac{m^*}{k}}$ $T_{\text{vib}} = \frac{k_B}{h\nu} = 6568 K$

Ex 6 : 1) $p_n(u) = 2s \ln \left(\frac{z}{u} \right) e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)u}$ 3) $C_{V,m} = \frac{3N^4 \hbar^2 \omega^2}{4k_B T^2 s \hbar^2} \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right)$
 4) A haute température $C_{V,m} \approx 3R$ 5) A basse température $C_{V,m} \rightarrow 0$

Ex 7 : 1) $E_{p_{i\ell}} = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 + cte$ 2) $\frac{n^*(r)}{n^*(0)} = e^{-\frac{M \omega^2 r^2}{2RT}}$
 3) a) $Pow_{238} U_{F_6} = \frac{n^*(a)}{n^*(0)} = 22,1$ $Pow_{235} U_{F_6} = \frac{n^*(a)}{n^*(0)} = 21,5$
 b) $\frac{x_{238(a)}}{x_{235(a)}} \approx \frac{n_{238(a)}^* n_{235(0)}^*}{n_{235(a)}^* n_{238(0)}^*} = 1,03$