UNIVERSITE TOULOUSE III

Licence Mention Physique Parcours Sciences Physiques et Chimiques

2nd semestre 2011-2012

Thermodynamique Statistique

TD3 : - Distribution canonique

I. Gaz parfait dans l'ensemble canonique

On considère un gaz parfait en équilibre thermodynamique à la température T, constitué de N molécules indiscernables de masse m placées dans un volume V.

1. Déterminer la fonction de partition z d'une molécule de gaz parfait.
2. En déduire la fonction de partition Z du gaz parfait.
3. On considère la fonction énergie libre d'Helmholtz définie par F = U - TS.

a) Exprimer la variation de F en fonction de la pression p de l'entropie S et des variations dV et dT du volume et de la température.

b) En déduire que: $p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$ et $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$

c) En comparant cette expression de p avec celle trouvée dans la représentation canonique, montrer que l'on doit poser: F = - k_BT Ln Z.

d) En déduire l'expression de la pression p et de l'équation d'état du gaz parfait.

4. Etablir l'expression de l'énergie moyenne U du gaz . Montrer que U ne dépend que de la température T (loi de Joule).
5. Soit H l'enthalpie du gaz définie par H = U + PV. Calculer les chaleurs spécifiques à volume constant C_V et à pression constante C_p. En déduire la valeur de C_V-C_p.
6. Montrer que l'entropie S du gaz parfait a pour expression :

$$S = N k_B \left[Ln\left(\frac{V}{N}\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{5}{2} \right]$$

II. Balance ultrasensible.

Une balance ultrasensible est constituée d'un ressort à quartz suspendu à un support fixe. Lorsqu'on allonge le ressort d'une faible longueur x, une force de rappel de la forme –Kx (où K est la constante de raideur du ressort) apparaît. La balance est placée dans un thermostat qui impose sa température T et soumise à une accélération de la pesanteur g. On suspend au ressort un objet de masse m.

1. Etablir l'énergie E du système [ressort+masse]. Donner l'expression de la probabilité dP(x) que l'élongation du ressort soit comprise entre x et x + dx en fonction de la fonction de partition Z, de m, g, K, $\beta=1/k_BT$ et x. Montrer que la somme sur tous les états d'élongation du ressort Z s'écrit : $Z = exp(\frac{m^2 g^2}{2Kk_BT})\sqrt{\frac{2\pi k_BT}{K}}$

(on considèrera x comme une variable continue).

2. L'agitation thermique k_BT provoque des fluctuations de l'élongation du ressort x autour de sa valeur moyenne <x>. Montrer que la distribution $\omega(x)$ de l'élongation du ressort x est une distribution gaussienne. En déduire la valeur moyenne <x> et l'écart type σ de cette distribution en fonction de (m, g, K) et (k_B, T, K) respectivement.

3. A cause des fluctuations de x, la pesée perd tout son sens si l'écart type $\sigma= (\Delta x)$ atteint la valeur de l'élongation moyenne <x>. Quelle est alors la masse minimale m_{min} que l'on peut mesurer avec cette balance ?

III. Paramagnétisme de Langevin

On considère N molécules assimilables à de petits moments magnétiques de module μ constant mais d'orientation variable. Ces molécules sont soumises à un champ magnétique extérieur $\vec{B}$ B orienté suivant l'axe Oz. L'énergie d'interaction d'une molécule avec le champ magnétique est donc $-\vec{\mu}.\vec{B}$.

1. On suppose que les moments magnétiques des mol écules sont alignés avec le champ magnétique avec lequel ils peuvent être parallèles ou antiparallèles. Ils ont donc deux états d'énergie possibles $\pm\mu B$. Déterminer la valeur du moment magnétique moyen $\langle M_z(T)\rangle$ des molécules suivant l'axe Oz en fonction de la température T. Montrer que

$\langle M_z(T)\rangle$ s'exprime simplement en fonction de th(x)avec x=$\frac{\mu B}{k_BT}$.

2. On suppose maintenant que les moments magnétiques des molécules ont une orientation quelconque et on se propose de déterminer le moment magnétique moyen $\langle M_Z^{'}(T)\rangle$ correspondant. On procèdera de la manière suivante :

a) Evaluer la probabilité dP(θ) pour que le vecteur moment magnétique $\vec{\mu}$ pointe dans l'angle solide élémentaire $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ autour de la direction moyenne repérée par les angles θ et φ. Faire le changement de variable u=cos θ et écrire le résultat en fonction de x et sh(x) où x=$\frac{\mu B}{k_B T}$.

b) Montrer que la valeur moyenne $\langle \mu_z \rangle$ de la projection du moment magnétique μ sur l'axe Oz de ces molécules revient à calculer la valeur moyenne de cos θ. Effectuer ce calcul en intégrant par parties pour u compris entre -1 et +1. Ecrire le résultat en fonction de th (x) et x. Monter que les valeurs moyennes $\langle \mu_x \rangle$ et $\langle \mu_y \rangle$ des projections du moment magnétique sur les axes Ox et Oy sont nulles. Déterminer la valeur du moment magnétique moyen $\langle \mathbf{M}'_z(\mathbf{T}) \rangle$ des N molécules suivant l'axe Oz.

3.- Comparer les comportements de $\langle M_z(T) \rangle$ et $\langle M'_Z(T) \rangle$ à haute température.

Rappel : th(x)=sh(x)/ch(x) et th(x)≈ x+x/3+.... pour x<< 1.

IV. Energie et capacité calorifique d'un système à deux niveaux.

Un système constitué de N particules identiques et discernables, interagissant faiblement, est en contact avec un thermostat à la température T.

Chacune des particules peut-être sur l'un ou l'autre des niveaux d'énergie ε_1 et ε_2 avec $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$. Ces niveaux d'énergie sont dégénérés, à chacun d'eux correspond le même nombre d'états g ; on posera $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \Delta$.

1. Déterminer la fonction de partition d'une particule , puis celle du système.
2. Déterminer la probabilité pour une particule d'être dans les états quantiques d'énergie ε_1 ou dans ceux d'énergie ε_2.
3. Déterminer les nombres moyens de particules dans les $\langle N_1 \rangle$ et $\langle N_2 \rangle$ deux niveaux d'énergie ε_1 et ε_2.
4. Déterminer la répartition des particules pour les deux cas : $\Delta >> k_B T$ et $k_B T >> \Delta$.
5. Déterminer l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ du système en fonction de T et Δ.
6. Déterminer la capacité calorifique C_v à volume constant du système en supposant ε_1 et ε_2 indépendantes de la température T. Préciser les valeurs limites de C_v quant T tends vers 0 et T tends vers l'∞.
7. Tracer l'allure de la courbe Cv représentant C_v en fonction de $k_B T/\Delta$.

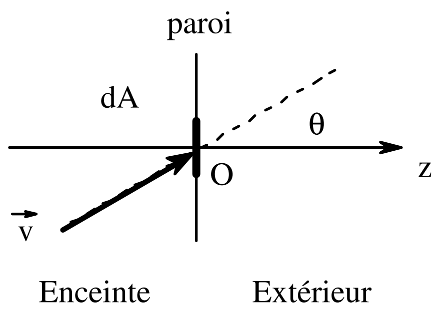
V. Pompage cryogénique

Un nombre N_O de molécules de masse m d'un gaz parfait classique homogène, sont enfermées dans une enceinte de volume V. Le système est en contact avec un thermostat à la température T.

1. Montrer que le nombre de molécules $dN(\vec{v})$ de l'enceinte qui ont un vecteur vitesse compris entre $\vec{v}$ et $\vec{v}+d\vec{v}$ est, en coordonnées sphériques, de la forme:

$dN(\vec{v}) = Cv^2 \, exp(-\beta \frac{mv^2}{2}) sin\,\theta \, dvd \quad d\theta$. On suppose connue la loi de distribution des vitesses de Maxwell. Calculer la constante C.

2. Déterminer le nombre de molécules $dn(\vec{v})$, de vecteur vitesse compris entre $\vec{v}$ et $\vec{v}+d\vec{v}$ qui frappent un élément de surface dA de la paroi, pendant le temps dt. On note θ l'angle de la normale extérieure $O\vec{z}$ avec $\vec{v}$.



3. Montrer que le nombre total dn de molécules frappant dA pendant dt est:

$$dn = \frac{N_o}{V}\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} dA dt$$

On explicitera clairement les domaines de variation des variables d'intégration.

On peut diminuer la pression du gaz contenu dans une enceinte de volume V en refroidissant l'élément de surface dA de la paroi. Les molécules qui frappent dA s'y condensent et y adhèrent entraînant une diminution du nombre de molécules, donc de la pression p de l'enceinte. C'est le pompage cryogénique. Si dA est petite par rapport à la surface de l'enceinte on peut supposer que le système est toujours en situation canonique. Le nombre total de particules dans l'enceinte N(t) entre t et t+dt varie néanmoins au cours du temps.

4. Expliciter dN(t), variation de N(t) entre t et t+dt, en fonction de dn calculé en 3. Calculer N(t). En déduire p(t).

L'enceinte est une sphère de rayon 10 cm maintenue à 20° C. On refroidit 1 cm^2 de sa paroi. Elle contient de la vapeur d'eau de masse molaire 18 $gr.mol^{-1}$. La pression initiale p_o est de 0,1 mm de mercure.

5. En combien de temps atteint-on une pression de 10^{-6} mm de mercure ?