

SOLUTIONS DE LA SÉRIE DE TD N° 04

ENSEMBLE MICROCANONIQUE ET CANONIQUE

EXERCICE 01 :

1. Nombre de configurations totales

$$\Omega_{\text{total}} = 2^N$$

Nombre de configurations différentes pour lesquelles on a N_A billes dans la boîte A . Il faut dans ce cas choisir N_A billes pour les placer dans la boîte A , peu importe l'ordre dans lesquels nous les choisissons.

$$\Omega(N_A) = C_N^{N_A} = \frac{N!}{N_A! (N - N_A)!} = \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

D'où la probabilité $P(N_A)$ d'avoir N_A particules dans la boîte A .

$$P(N_A) = \frac{\Omega(N_A)}{\Omega_{\text{total}}} = 2^{-N} \frac{N!}{N_A! (N - N_A)!}$$

2. Dans l'approximation de Stirling

$$\ln(P(N_A)) = -N \cdot \ln 2 + N \cdot \ln N - N_A \cdot \ln N_A - (N - N_A) \cdot \ln(N - N_A)$$

Et la dérivée

$$\frac{d \ln(P(N_A))}{dN_A} = - \left\{ \ln N_A + N_A \frac{1}{N_A} - \ln(N - N_A) + (N - N_A) \frac{-1}{(N - N_A)} \right\}$$

Donc

$$\frac{d \ln(P(N_A))}{dN_A} = \ln \left(\frac{N - N_A}{N_A} \right)$$

Cette dérivée est nulle pour

$$N - N_A = N_A \quad \text{donc} \quad \boxed{N_A^{\text{max}} = \frac{N}{2}}$$

3. Valeur moyenne

$$\delta_A = N_A - \frac{N}{2} \quad \Rightarrow \quad N_A = \frac{N}{2} + \delta_A \quad \text{et} \quad N - N_A = \frac{N}{2} - \delta_A$$

En remplaçant dans $P(N_A)$

$$P(N_A) = 2^{-N} \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + \delta_A\right)! \left(\frac{N}{2} - \delta_A\right)!}$$

Et la valeur moyenne

$$\langle N_A \rangle = \sum_{N_A=0}^N N_A \cdot P(N_A)$$

D'où

$$\langle N_A \rangle = \sum_{N_A=0}^N \left(\frac{N}{2} + \delta_A\right) P(N_A) = \frac{N}{2} \sum_{N_A=0}^N P(N_A) + \sum_{N_A=0}^N \delta_A \cdot P(N_A)$$

Comme $\sum P(N_A) = 1$ (normalisation) alors le premier terme donne $(N/2)$.

Reste à calculer la second terme en prenant comme variable δ_A .

$$\sum_{N_A=0}^N \delta_A \cdot P(N_A) = \sum_{\delta_A=-\frac{N}{2}}^{\delta_A=+\frac{N}{2}} \delta_A \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + \delta_A\right)! \left(\frac{N}{2} - \delta_A\right)!}$$

Cette somme peut être divisée en deux termes

$$\sum_{N_A=0}^N \delta_A \cdot P(N_A) = \sum_{\delta_A=-\frac{N}{2}}^{\delta_A=0} \delta_A \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + \delta_A\right)! \left(\frac{N}{2} - \delta_A\right)!} + \sum_{\delta_A=0}^{\delta_A=+\frac{N}{2}} \delta_A \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + \delta_A\right)! \left(\frac{N}{2} - \delta_A\right)!}$$

Le terme pour lequel $\delta_A = 0$ est répété deux fois, mais comme il est nul donc la somme est inchangée. En plus, si nous posons $\delta'_A = -\delta_A$ la première somme se réécrit :

$$\sum_{N_A=0}^N \delta_A \cdot P(N_A) = - \sum_{\delta'_A=+\frac{N}{2}}^{\delta'_A=0} \delta'_A \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} - \delta'_A\right)! \left(\frac{N}{2} + \delta'_A\right)!} + \sum_{\delta_A=0}^{\delta_A=+\frac{N}{2}} \delta_A \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + \delta_A\right)! \left(\frac{N}{2} - \delta_A\right)!} = 0$$

Car on voit bien que les deux sommes sont les même mais de signes opposés. Donc finalement

$$\langle N_A \rangle = N_A^{\max} = \frac{N}{2}$$

4. Dans l'approximation de Stirling.

$$\ln \left[\frac{P(N/4)}{P(N_A^{\max})} \right] = \ln[P(N/4)] - \ln[P(N_A^{\max})] = \ln[P(N/4)] - \ln[P(N/2)]$$

En remplaçant

$$\ln \left[\frac{P(N/4)}{P(N_A^{\max})} \right] = \left\{ -N \cdot \ln 2 + N \cdot \ln N - \frac{N}{4} \cdot \ln \frac{N}{4} - \frac{3N}{4} \cdot \ln \frac{3N}{4} \right\} - \left\{ -N \cdot \ln 2 + N \cdot \ln N - \frac{N}{2} \cdot \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \cdot \ln \frac{N}{2} \right\}$$

$$\ln \left[\frac{P(N/4)}{P(N_A^{\max})} \right] = - \left\{ \frac{N}{4} \cdot \ln \frac{N}{4} + \frac{3N}{4} \cdot \ln \frac{3N}{4} \right\} + \left\{ N \cdot \ln \frac{N}{2} \right\} = - \left\{ N \cdot \ln \frac{N}{4} + \frac{3N}{4} \cdot \ln 3 \right\} + \left\{ N \cdot \ln \frac{N}{2} \right\}$$

$$\ln \left[\frac{P(N/4)}{P(N_A^{\max})} \right] = N \left(\ln 2 - \frac{3}{4} \cdot \ln 3 \right) = -0,1308 \cdot N$$

Autrement dit

$$P(N/4) = \exp(-0,1308 \cdot N) \cdot P(N_A^{\max})$$

D'où plus le nombre particules est grand plus la probabilité $P(N/4)$ est petite par rapport à $P(N_A^{\max})$.

Remarque : Dans l'approximation de Stirling

$$\ln[P(N_A^{\max})] \approx -N \cdot \ln 2 + N \cdot \ln N - \frac{N}{2} \cdot \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \cdot \ln \frac{N}{2}$$

Donc

$$\ln[P(N_A^{\max})] \approx -N \cdot \ln 2 + N \cdot \ln N - N \cdot \ln \frac{N}{2} = 0$$

C'est-à-dire que $P(N_A^{\max})$ est proche de 1.

EXERCICE 02 :

1. Relation entre l'énergie
- E
- du système et
- n
- .

$$E = n. \epsilon + (N - n). 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{E = n. \epsilon}$$

2. Nombre de configurations

Le nombre de façons de placer n électrons sur les sites de type B est C_N^n , c'est-à-dire comment choisir n atomes parmi N atomes de type B pour y placer des électrons de spin haut.

De la même manière, le nombre de façons de placer les $N - n$ électrons restants sur les sites de type A est C_N^{N-n} .

Donc le nombre de configurations possibles est

$$\Omega(n) = C_N^n \times C_N^{N-n} = \frac{N!}{n! (N-n)!} \frac{N!}{(N-n)! (N-(N-n))!}$$

Donc

$$\Omega(n) = \left(\frac{N!}{n! (N-n)!} \right)^2$$

3. Entropie

$$S(n) = k_B \ln \Omega(n) \quad \Rightarrow \quad \boxed{S(n) = 2k_B \ln \left(\frac{N!}{n! (N-n)!} \right)}$$

Dans l'approximation de Stirling

$$\boxed{S(n) = 2k_B \{N \cdot \ln N - n \cdot \ln n - (N-n) \cdot \ln(N-n)\}}$$

Pour obtenir la température, on utilise la fonction thermodynamique

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \mu_{\text{chim}} dN$$

Donc

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial E} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial S}{\partial n}$$

En dérivant

$$\frac{1}{T} = -\frac{2k_B}{\epsilon} \left\{ \ln(n) + n \frac{1}{n} - \ln(N-n) + (N-n) \frac{-1}{(N-n)} \right\} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{1}{T} = -\frac{2k_B}{\epsilon} \ln \left(\frac{E}{N\epsilon - E} \right)}$$

4. En inversant la relation précédente

$$\ln \left(\frac{E}{N\epsilon - E} \right) = -\frac{\epsilon}{2k_B T} \quad \Rightarrow \quad \frac{N\epsilon - E}{E} = \exp \left(\frac{\epsilon}{2k_B T} \right)$$

Donc

$$\boxed{E(T) = \frac{N\epsilon}{1 + \exp \left(\frac{\epsilon}{2k_B T} \right)}}$$

Et le nombre d'électrons dans les sites B .

$$\boxed{n(T) = \frac{E(T)}{\epsilon} = \frac{N}{1 + \exp \left(\frac{\epsilon}{2k_B T} \right)}}$$

5. Pour $T \rightarrow 0$

La valeur $\epsilon/2k_B T$ est très grande $\exp(\epsilon/2k_B T) \gg 1$. Dans ce cas

$$n(T) \approx N \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon}{2k_B T}\right)$$

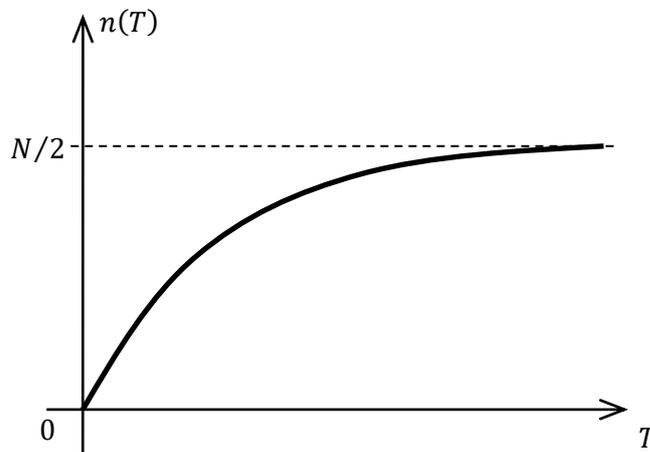
A la limite $T \rightarrow 0$; $n(T) \rightarrow 0$ tous les électrons vont se placer dans les sites A de plus faible énergie.

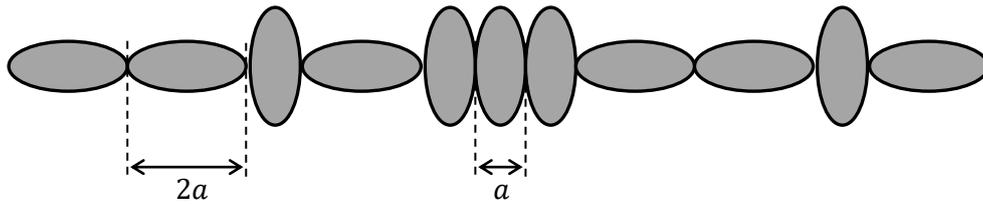
Pour $T \rightarrow +\infty$

La valeur $\epsilon/2k_B T$ est très petite $\exp(\epsilon/2k_B T) \approx 1 + \epsilon/2k_B T$. Dans ce cas

$$n(T) \approx \frac{2Nk_B T}{4k_B T + \epsilon}$$

A la limite $T \rightarrow +\infty$; $n(T) \rightarrow N/2$ sous l'effet de l'agitation thermique les électrons se répartissent également sur les deux niveaux.



EXERCICE 03:**ENSEMBLE MICROCANONIQUE**

1. Energie de la chaîne. Nous avons n molécules d'énergie $-\epsilon$, et $N - n$ molécules d'énergie 0 . Donc :

$$E = n \cdot (-\epsilon) + (N - n) \cdot 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{E = -n \cdot \epsilon}$$

2. $S = k_B \cdot \ln(\Omega_n)$, tel que Ω_n est le nombre de configurations correspondants à n molécules verticales.

$$\Omega_n = C_N^n = \frac{N!}{n! \times (N - n)!}$$

En utilisant l'approximation de Stirling.

$$S = k_B \cdot [N \cdot \ln(N) - n \cdot \ln(n) - (N - n) \cdot \ln((N - n))]$$

Ce qui nous donne

$$\boxed{S = k_B \left(N \cdot \ln\left(\frac{N}{N - n}\right) - n \cdot \ln\left(\frac{n}{N - n}\right) \right)}$$

3. Température

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial E} = -\frac{1}{\epsilon} \frac{\partial S}{\partial n}$$

En dérivant

$$\boxed{\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\epsilon} \ln\left(\frac{n}{N - n}\right)}$$

ENSEMBLE CANONIQUE

4. Calcul de la fonction de partition canonique z d'une seule molécule.

$$\boxed{z = \sum_n e^{-\beta E_n}} \quad \Rightarrow \quad z = e^{-\beta \cdot (0)} + e^{-\beta \cdot (-\epsilon)} \quad \Rightarrow \quad \boxed{z = 1 + e^{\beta \epsilon}}$$

Fonction de partition canonique Z correspondant à N molécules discernables.

$$\boxed{Z = z^N = (1 + e^{\beta \epsilon})^N}$$

5. Energie interne du système U .

$$\boxed{U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}}$$

Comme $\boxed{\ln z = \ln(1 + e^{\beta \epsilon})}$

$$\boxed{U = -N \epsilon \frac{e^{\beta \epsilon}}{1 + e^{\beta \epsilon}}}$$

6. Energie libre F .

$$\boxed{F = -k_B T \cdot \ln Z = -N k_B T \cdot \ln z}$$

Donc

$$\boxed{F = -N k_B T \cdot \ln(1 + e^{\beta \epsilon})}$$

7. L'entropie du système S .

$$F = U - TS \quad \Rightarrow \quad \boxed{S = (U - F)/T}$$

Alors

$$S = Nk_B \left[\ln(1 + e^{\beta\epsilon}) - \beta\epsilon \frac{e^{\beta\epsilon}}{(1 + e^{\beta\epsilon})} \right]$$

8. La chaleur spécifique à longueur constante C_L est donnée par :

$$C_L = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_L$$

Que nous pouvons réécrire :

$$C_L = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial U}{\partial \beta}$$

En utilisant l'expression de l'énergie interne

$$C_L = \frac{N\epsilon^2}{k_B T^2} \frac{e^{\beta\epsilon}}{(1 + e^{\beta\epsilon})^2}$$

Ou

$$C_L = \frac{N\epsilon^2}{k_B T^2} \frac{1}{\left(e^{-\frac{\beta\epsilon}{2}} + e^{\frac{\beta\epsilon}{2}} \right)^2}$$

Enfin

$$C_L = Nk_B \left(\frac{\beta\epsilon}{2} \right)^2 \frac{1}{\text{ch}^2(\beta\epsilon/2)}$$

9. Probabilités :

$$\begin{cases} P_H = \frac{1}{Z} e^{-\beta \cdot (0)} \\ P_V = \frac{1}{Z} e^{-\beta \cdot (-\epsilon)} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} P_H = \frac{1}{1 + e^{\beta\epsilon}} \\ P_V = \frac{e^{\beta\epsilon}}{1 + e^{\beta\epsilon}} \end{cases}$$

10. Longueur de la chaîne :

$$L = n \cdot a + (N - n) \cdot 2a = (2N - n) \cdot a$$

11. Longueur moyenne :

$$\bar{L} = N \cdot (l_H \cdot P_H + l_V \cdot P_V) = N \cdot \left(2a \frac{1}{1 + e^{\beta\epsilon}} + a \frac{e^{\beta\epsilon}}{1 + e^{\beta\epsilon}} \right)$$

D'où

$$\bar{L} = Na \left(\frac{2 + e^{\beta\epsilon}}{1 + e^{\beta\epsilon}} \right)$$

12. Variance :

$$\bar{L}^2 = N^2 \cdot (l_H^2 \cdot P_H + l_V^2 \cdot P_V) = N^2 \cdot \left(4a^2 \frac{1}{1 + e^{\beta\epsilon}} + a^2 \frac{e^{\beta\epsilon}}{1 + e^{\beta\epsilon}} \right)$$

Donc

$$\bar{L}^2 = N^2 a^2 \left(\frac{4 + e^{\beta\epsilon}}{1 + e^{\beta\epsilon}} \right)$$

Et la variance est égale à :

$$\text{Var}(L) = \bar{L}^2 - (\bar{L})^2$$

Ce qui nous donne

$$\text{Var}(L) = N^2 a^2 \frac{e^{\beta\epsilon}}{(1 + e^{\beta\epsilon})^2}$$

ou

$$\text{Var}(L) = \frac{N^2 a^2}{4} \frac{1}{\cosh^2(\beta\epsilon/2)}$$

EXERCICE 04 : (Travail personnel)

1. Nombre total de configurations pour les particules.

$$\Omega_{\text{tot}}^{\text{particules}} = 2^{N+1}$$

2. Nombre total de configurations pour les énergies.

$$\Omega_{\text{tot}}^{\text{énergie}} = \Omega_{\text{tot}} = 2^N$$

3. Nombre de configuration possibles où nous avons
- n
- paires de charges identiques voisines.

$$\Omega_n = C_N^n = \frac{N!}{n! \times (N-n)!}$$

Energie du système

$$E_n = n \cdot (+\epsilon) + (N-n) \cdot (-\epsilon) \quad \Rightarrow \quad \boxed{E_n = (2n - N)\epsilon}$$

Entropie

$$S_n = k_B \cdot \ln \Omega_n = k_B \cdot \ln \left(\frac{N!}{n! \times (N-n)!} \right)$$

4. Dans l'approximation de Stirling

$$S_n = k_B \cdot \{N \cdot \ln(N) - n \cdot \ln(n) - (N-n) \cdot \ln((N-n))\}$$

Comme

$$\alpha = \frac{E_n}{N \cdot \epsilon} = \frac{2n - N}{N} \quad \Rightarrow \quad n = N \frac{1 + \alpha}{2} \quad \text{et} \quad N - n = N \frac{1 - \alpha}{2}$$

D'où

$$S(\alpha) = k_B \cdot \left\{ N \cdot \ln(N) - N \frac{1 + \alpha}{2} \cdot \ln \left(N \frac{1 + \alpha}{2} \right) - N \frac{1 - \alpha}{2} \cdot \ln \left(N \frac{1 - \alpha}{2} \right) \right\}$$

$$S(\alpha) = -N k_B \cdot \left\{ \frac{1 + \alpha}{2} \cdot \ln \left(\frac{1 + \alpha}{2} \right) + \frac{1 - \alpha}{2} \cdot \ln \left(\frac{1 - \alpha}{2} \right) \right\}$$

$$\boxed{S(\alpha) = -\frac{1}{2} N k_B \cdot \{2 \cdot \ln 2 + (1 + \alpha) \cdot \ln(1 + \alpha) + (1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha)\}}$$

5. Température

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V = \left. \frac{\partial S}{\partial \alpha} \right|_V \left. \frac{\partial \alpha}{\partial E} \right|_V$$

Avec

$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial E} \right|_V = \frac{1}{N \cdot \epsilon}$$

Donc

$$\frac{1}{T} = -\frac{k_B}{2\epsilon} \left\{ \ln(1 + \alpha) + (1 + \alpha) \frac{1}{1 + \alpha} - \ln(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \frac{-1}{1 - \alpha} \right\}$$

$$\boxed{\frac{1}{T} = -\frac{k_B}{2\epsilon} \ln \left(\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \right) = -\frac{k_B}{2\epsilon} \ln \left(\frac{N\epsilon + E}{N\epsilon - E} \right)}$$

Pression

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E = \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_E \left. \frac{\partial N}{\partial V} \right|_E$$

Avec

$$\left. \frac{\partial N}{\partial V} \right|_E = \frac{1}{d} \quad (V = N \cdot d)$$

Donc

$$\frac{p}{T} = \frac{k_B}{d} \left\{ \ln(N) + N \frac{1}{N} - \ln((N-n)) - (N-n) \frac{1}{N-n} \right\}$$

$$\boxed{\frac{p}{T} = \frac{k_B}{d} \ln\left(\frac{N}{N-n}\right)}$$

Equation d'état

$$p \cdot d = k_B T \cdot \ln\left(\frac{N}{N-n}\right)$$

En multipliant par N .

$$\boxed{p \cdot V = N k_B T \cdot \ln\left(\frac{N}{N-n}\right)}$$

6. En reprenant l'équation précédente

$$p \cdot d = -k_B T \cdot \ln\left(\frac{N-n}{N}\right) = -k_B T \cdot \ln\left(1 - \frac{n}{N}\right)$$

Pour $n \ll N$ nous posons $n/N = \varepsilon$ et nous utilisons le développement limité

$$\ln(1 - \varepsilon) = -\varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} - \frac{\varepsilon^3}{3} - \dots$$

D'où, en se limitant au premier terme

$$p \cdot d = -k_B T \left(-\frac{n}{N}\right) \quad \text{donc} \quad \boxed{p \cdot V = n \cdot k_B T}$$

Dans le cas où les paires d'ions identique sont très éloignés les une des autres, l'interaction est minimale et le système est semblable à un gaz parfait de particules sans interaction.

7. En prenant le second terme du développement limité, nous trouvons

$$p \cdot d = -k_B T \left(-\frac{n}{N} - \frac{1}{2} \frac{n^2}{N^2}\right)$$

En multipliant par N .

$$p \cdot V = -k_B T \left(-n - \frac{1}{2N} n^2\right)$$

Donc

$$\frac{p \cdot V}{n} - \frac{k_B T}{2N} n = k_B T$$

En comparant avec l'équation de Van Der Waals

$$\left(p + \frac{a}{(V/n)^2}\right) \left(\frac{V}{n} - b\right) = \frac{pV}{n} + \frac{aV}{V^2/n} - pb - \frac{ab}{(V/n)^2} = k_B T$$

Nous obtenons un système de deux équations

$$\frac{aV}{V^2/n} - pb = 0 \quad \text{et} \quad -\frac{ab}{(V/n)^2} = -\frac{k_B T}{2N} n \quad \text{Avec} \quad \frac{V}{d} = N$$

Dont la résolution donne

$$a = \sqrt{\frac{k_B T \cdot pV}{2n \cdot d}} \quad \text{et} \quad b = \sqrt{\frac{k_B T \cdot n}{2p \cdot d}}$$

8. Fonction de partition pour une particule

$$z = e^{-\beta \cdot (-\epsilon)} + e^{-\beta \cdot (\epsilon)} \Rightarrow z = 2 \cdot \cosh(\beta\epsilon)$$

Fonction de partition du système (pour des particules discernables)

$$Z = z^N = 2^N \cdot \cosh^N(\beta\epsilon)$$

9. Energie interne

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}$$

D'où

$$U = -N \frac{\partial \ln(2 \cdot \cosh(\beta\epsilon))}{\partial \beta} = -N\epsilon \cdot \tanh(\beta\epsilon)$$

Et la capacité calorifique

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial \beta} \right|_V \frac{\partial \beta}{\partial T} = -N\epsilon \frac{\partial}{\partial \beta} (\tanh(\beta\epsilon)) \cdot \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right)$$

Donc

$$C_V = Nk_B \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\cosh^2(\beta\epsilon)}$$

EXERCICE 05 :

Les micro-état d'une particules.

$$\epsilon = -m_z B \quad \text{trois micro-état} \quad \begin{cases} m_z = +\mu \\ m_z = 0 \\ m_z = -\mu \end{cases} \quad \text{et trois énergies possibles} \quad \begin{cases} \epsilon_1 = -\mu B \\ \epsilon_0 = 0 \\ \epsilon_{-1} = \mu B \end{cases}.$$

1. Puisque les particules sont discernables $Z = z^N$:

Calculons z :

$$z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

Donc

$$z = e^{-\beta\mu B} + e^0 + e^{+\beta\mu B} = 1 + 2 \cdot \cosh(\beta\mu B)$$

Et

$$Z = (1 + 2 \cdot \cosh(\beta\mu B))^N$$

2. Energie interne :

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}$$

Comme $\ln z = \ln(1 + \cosh(\beta\mu B))$, donc :

$$U = -N 2\mu B \frac{\sinh(\beta\mu B)}{1 + 2 \cdot \cosh(\beta\mu B)}$$

3. La probabilité microcanonique pour une particule dans micro-état (θ) d'énergie ϵ_θ .

$$P(\theta) = \frac{1}{z} e^{-\beta\epsilon_\theta}$$

Donc

$$P_- = \frac{e^{-\beta\mu B}}{1 + 2 \cdot \cosh(\beta\mu B)} \quad ; \quad P_0 = \frac{1}{1 + 2 \cdot \cosh(\beta\mu B)} \quad ; \quad P_+ = \frac{e^{+\beta\mu B}}{1 + 2 \cdot \cosh(\beta\mu B)}$$

4. Valeur moyenne de la magnétisation pour une particule

$$\langle m \rangle = \sum_\theta m_z(\theta) \cdot P(\theta) = (-\mu) \frac{e^{-\beta\mu B}}{1 + 2 \cdot \cosh(\beta\mu B)} + 0 \cdot \frac{1}{1 + 2 \cdot \cosh(\beta\mu B)} + (+\mu) \frac{e^{+\beta\mu B}}{1 + 2 \cdot \cosh(\beta\mu B)}$$

D'où

$$\langle m \rangle = \frac{2\mu \cdot \sinh(\beta\mu B)}{1 + 2 \cdot \cosh(\beta\mu B)}$$

Et l'aimantation moyenne

$$M = N \cdot \langle m \rangle = \frac{2N\mu \cdot \sinh(\beta\mu B)}{1 + 2 \cdot \cosh(\beta\mu B)}$$

On retrouve alors

$$U = -M \cdot B$$

Pour $T \rightarrow 0$

La valeur $\mu B/k_B T$ est très grande $\sinh(\beta\mu B)$ et $\cosh(\beta\mu B)$ tendent vers $\exp(\beta\mu B) \gg 1$

Dans ce cas

$$M = N\mu \quad \text{et} \quad U = -N\mu B$$

C'est-à-dire que tous les spins vont s'aligner dans la direction du champ magnétique extérieur, car l'énergie d'agitation thermique est très faible.

Pour $T \gg$

La valeur $\mu B/k_B T$ est très petite $\sinh(\beta\mu B) \approx \beta\mu B$ et $\cosh(\beta\mu B) \approx 1$

Dans ce cas

$$M = \frac{2}{3} N\mu \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \quad \text{et} \quad U = -\frac{2}{3} N\mu B \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)$$

A la limite $T \rightarrow +\infty$; $M \rightarrow 0$ et $U \rightarrow 0$ car les spins se répartissent également sur les trois niveaux ($P_- = P_0 = P_+ = 1/3$).

5. Capacité calorifique

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial \beta} \right|_V \frac{\partial \beta}{\partial T} = -N2\mu B \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\sinh(\beta\mu B)}{1 + 2 \cdot \cosh(\beta\mu B)} \right) \cdot \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right)$$

Donc

$$C_V = 2Nk_B \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)^2 \frac{\cosh(\beta\mu B) \cdot (1 + 2 \cdot \cosh(\beta\mu B)) - 2 \cdot \sinh^2(\beta\mu B)}{(1 + 2 \cdot \cosh(\beta\mu B))^2}$$

Et finalement

$$C_V = 2Nk_B \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)^2 \frac{\cosh(\mu B/k_B T) + 2}{(1 + 2 \cdot \cosh(\mu B/k_B T))^2}$$

EXERCICE 06 :

$$\epsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec} \quad n = 0, 1, 2 \dots$$

1. Calcul de la fonction de partition canonique z d'une seule molécule.

$$z = \sum_n e^{-\beta\epsilon_n}$$

En remplaçant :

$$z = \sum_n e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \left(\sum_n e^{-\beta\hbar\omega.n} \right)$$

En utilisant la somme d'une suite géométrique $1 + x + \dots + x^n = \frac{1-x^{n+1}}{1-x}$ avec $x = e^{-\beta\hbar\omega}$:

$$z = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \left(\frac{1-x^{n+1}}{1-x} \right)$$

Comme la somme se fait sur tous les nombres naturels :

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^{n+1} = \lim_{n \rightarrow +\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1)} = 0$$

Donc

$$z = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \left(\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \right) \quad \text{ou} \quad z = \frac{1}{2 \cdot \sinh\left(\beta\frac{\hbar\omega}{2}\right)}$$

Fonction de partition canonique Z correspondant à N molécules discernables.

$$Z = z^N = \left(2 \cdot \sinh\left(\beta\frac{\hbar\omega}{2}\right) \right)^{-N}$$

2. Energie interne du système U .

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}$$

Donc

$$U = N \frac{\hbar\omega}{2} \left(\tanh\left(\beta\frac{\hbar\omega}{2}\right) \right)^{-1}$$

Energie libre F .

$$F = -k_B T \cdot \ln Z = -N k_B T \cdot \ln z$$

Donc

$$F = N k_B T \cdot \ln \left(2 \cdot \sinh\left(\beta\frac{\hbar\omega}{2}\right) \right)$$

3. Capacité calorifique à volume constant.

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial \beta} \right|_V \frac{\partial \beta}{\partial T} = N \frac{\hbar\omega}{2} \frac{-(\hbar\omega/2)}{\cosh^2(\beta\hbar\omega/2)} \frac{1}{\tanh^2(\beta\hbar\omega/2)} \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right)$$

$$C_V = N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2(\beta\hbar\omega/2)}$$

4. Représentation de C_V .

EXERCICE 07 :1. Particules discernables.

$$Z = z^N$$

2. Calcul de la fonction de partition canonique d'une particule d'énergie $\epsilon_{n,p,q} = \hbar\omega(n + p + q)$.

$$z = \sum_{n,p,q} e^{-\beta\epsilon_{n,p,q}}$$

En remplaçant :

$$z = \sum_n \sum_p \sum_q e^{-\beta\hbar\omega(n+p+q)} = (\sum_n e^{-\beta\hbar\omega.n})(\sum_p e^{-\beta\hbar\omega.p})(\sum_q e^{-\beta\hbar\omega.q})$$

Ou bien

$$z = (\sum_n (e^{-\beta\hbar\omega})^n)(\sum_p (e^{-\beta\hbar\omega})^p)(\sum_q (e^{-\beta\hbar\omega})^q)$$

De la même façon que dans la question 1. On obtient :

$$z = \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^3 \quad \text{ou} \quad z = \frac{1}{(1 - e^{-\theta_E/T})^3}$$

Avec $\theta_E = \hbar\omega/k_B$ est une constante appelée température d'Einstein.3. Energie interne du système U .

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta}$$

Comme $\ln z = -3 \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$, donc :

$$U = 3N \frac{-(-\hbar\omega)e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

Et

$$U = 3N\hbar\omega \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = 3Nk_B \frac{\theta_E}{e^{\theta_E/T} - 1}$$

4. Pour une seule particule $u = 3k_B \frac{\theta_E}{e^{\theta_E/T} - 1}$.Quand $T \gg \theta_E \Rightarrow \theta_E/T \ll 1 \Rightarrow e^{\theta_E/T} \simeq 1 + \theta_E/T$.

Donc

$$u = 3k_B T$$

5. Capacité calorifique à volume constant.

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = -3Nk_B \frac{\theta_E(-\theta_E/T^2)e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}$$

Ce qui donne

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} = 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{2T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2(\theta_E/2T)}$$

6. Quand $T \gg \theta_E \Rightarrow \theta_E/2T \ll 1 \Rightarrow \sinh(\theta_E/2T) \simeq \theta_E/2T$. Donc :

$$C_V = 3Nk_B$$

7. Energie libre F .

$$F = -k_B T \cdot \ln Z = -N k_B T \cdot \ln z$$

Donc

$$F = 3N k_B T \cdot \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) = 3N k_B T \cdot \ln(1 - e^{-\theta_E/T})$$

8. L'entropie du système S .

$$F = U - TS \Rightarrow S = \frac{U - F}{T}$$

D'où

$$S = 3N k_B \left\{ \frac{\theta_E/T}{e^{\theta_E/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_E/T}) \right\}$$