

## EXAMEN PARTIEL DU 8 MARS 2017 — SOLUTIONS

## 1 Capacité calorifique d'un cristal de spins 1/2

1/ Système thermostaté à température  $T$ . Proba d'occupation des microétats  $\ell$  :  $P_\ell^C = Z^{-1} e^{-\beta E_\ell}$  avec  $Z = \sum_\ell e^{-\beta E_\ell}$ .

2/ Les microétats sont des états "produits tensoriels" spécifiant chacun des  $N$  états de spin :  $|\sigma_1\rangle_1 \otimes \dots \otimes |\sigma_N\rangle_N$  avec  $\sigma_i = \pm$ .

Deux exemples de microétats pour  $N = 5$  spins :  $|\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$  ou  $|\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$ , où l'on a utilisé une notation plus compacte évidente.

Plus simplement, on repère les microétats à l'aide des  $N$  nombres quantiques  $\ell \equiv (\sigma_1, \dots, \sigma_N)$ .

3/ a) Spins indépendants (pb séparable)  $\Rightarrow Z_{\text{cristal}} = z_{\text{spin}}^N$  ? Dém. :

$$Z_{\text{cristal}} = \sum_{(\sigma_1, \dots, \sigma_N)} e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma_1} + \dots + \varepsilon_{\sigma_N})} = \sum_{\sigma_1} e^{-\beta\varepsilon_{\sigma_1}} \sum_{\sigma_2} e^{-\beta\varepsilon_{\sigma_2}} \dots \sum_{\sigma_N} e^{-\beta\varepsilon_{\sigma_N}} = \left( \sum_{\sigma} e^{-\beta\varepsilon_{\sigma}} \right)^N$$

où  $\varepsilon_{\sigma}$  désigne les énergies pour un spin. QED.

b) La distribution canonique présente la même propriété de factorisation

$$P_{(\sigma_1, \dots, \sigma_N)}^C = \frac{1}{Z} e^{-\beta(\varepsilon_{\sigma_1} + \dots + \varepsilon_{\sigma_N})} = \prod_{i=1}^N p_{\sigma_i} \quad \text{où } p_{\sigma} = \frac{1}{z_{\text{spin}}} e^{-\beta\varepsilon_{\sigma}}$$

D'un point de vue probabiliste :  $P_{(\sigma_1, \dots, \sigma_N)}^C$  est une loi jointe et  $p_{\sigma_i}$  une la loi marginale.

c) Les deux états d'énergie pour un spin sont  $\varepsilon_{\pm} = \mp\varepsilon_B$ , d'où  $z_{\text{spin}} = 2 \text{ch}(\beta\varepsilon_B)$ . Les deux probabilités d'occupation sont écrites commodément

$$p_+ = \frac{1}{1 + e^{-2\beta\varepsilon_B}} \quad \text{et} \quad p_- = \frac{e^{-2\beta\varepsilon_B}}{1 + e^{-2\beta\varepsilon_B}}$$

- basse température ( $k_B T \ll \varepsilon_B$ ) :  $p_+ \simeq 1$  et  $p_- \simeq e^{-2\beta\varepsilon_B} \ll 1$  (les spins sont dans leur état fondamental et excités avec très faible probabilité).

- haute température ( $k_B T \gg \varepsilon_B$ ) :  $p_+ \simeq p_- \simeq 1/2$ . L'énergie est négligeable et l'entropie domine.

4/ On obtient immédiatement  $\overline{E}_{\text{cristal}}^C = -N \partial_\beta \ln z_{\text{spin}} = -N \varepsilon_B \text{th}(\beta\varepsilon_B)$ .

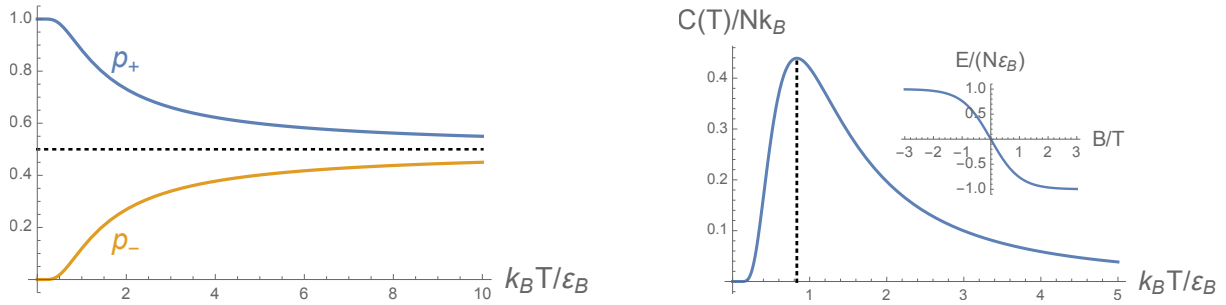
- À basse température on obtient  $\overline{E}_{\text{cristal}}^C \simeq -N \varepsilon_B$  (tous les spins sont dans leur fondamental).

- À haute température  $\overline{E}_{\text{cristal}}^C \simeq -N \varepsilon_B (\varepsilon_B / k_B T) \sim 0$  (l'effet entropique désaligne les spins).

5/ Capacité calorifique :

$$C(T) = N k_B \left( \frac{\beta \varepsilon_B}{\text{ch}(\beta \varepsilon_B)} \right)^2 \simeq N \frac{\varepsilon_B^2}{k_B T^2} \times \begin{cases} 4 e^{-2\varepsilon_B / k_B T} & \text{si } k_B T \ll \varepsilon_B \\ 1 & \text{si } k_B T \gg \varepsilon_B \end{cases}$$

À basse température, on reconnaît le comportement caractéristique pour un système avec gap d'énergie  $2\varepsilon_B$ . À haute température, il y a un effet de saturation de l'énergie car il n'y a que deux niveaux. Les deux probabilités saturent et le système ne peut plus accepter de l'énergie supplémentaire. Ce pic dans la capacité calorifique est appelé une **anomalie de Schottky**.



6/ **A.N.** : Le maximum de la fonction  $x^2 / \text{ch}^2 x$  est en  $x_* \simeq 1.1997$ . Sur la courbe expérimentale on voit que cela se produit pour  $T \simeq 1.4 K$ . on a  $g \mathcal{B} \mu_B / (2k_B T) = x_*$ . L'A.N. se fait facilement :

$$g = \frac{2k_B T x_*}{\mathcal{B} \mu_B} = \frac{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 1.4 \times 1.1997}{1.2 \times 0.93 \times 10^{-23}} \simeq \frac{2 \times 1.4^2}{0.93}$$

Sans calculatrice on peut néanmoins être précis (pas demandé) : on utilise  $1.4^2 = 1.96$  et on fait un d.l.

$$g \simeq 4 \frac{1 - 0.2}{1 - 0.07} \simeq 4(1 - 0.2 + 0.07) \simeq 4.2$$

(avec une calculatrice, on trouve 4.12 (2 % d'erreur). L'article donne  $g \simeq 4.04$ ).

## 2 Détente de Joule-Thomson

1/ Système classique : microétats  $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ .

2/ Fonction de partition canonique :

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_N e^{-\beta \sum_i \vec{p}_i^2 / (2m)} \int_V d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N e^{-\beta \sum_{i < j} v(r_{ij})}$$

Les intégrales sur les impulsions donnent  $(1/N!) \lambda_T^{-3N}$ . Au  $V^N$ , c'est  $Z_{\text{GP}}$ . On écrit

$$Z = Z_{\text{GP}} \int \frac{d^3 \vec{r}_1}{V} \dots \frac{d^3 \vec{r}_N}{V} \prod_{i < j} e^{-\beta v(r_{ij})}$$

il suffit d'écrire  $e^{-\beta v(r_{ij})} = 1 + f_{ij}$  pour avoir la relation demandée.

3/ on veut intégrer  $\prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \simeq 1 + \sum_{i < j} f_{ij}$  sur toutes les positions. Le premier terme donne 1. La somme contient  $N(N-1)/2$  termes équivalents, d'où

$$\int \frac{d^3 \vec{r}_1}{V} \dots \frac{d^3 \vec{r}_N}{V} \left( 1 + \sum_{i < j} f_{ij} \right) = 1 + \frac{N(N-1)}{2V^2} \int d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \left( e^{-\beta v(r_{12})} - 1 \right)$$

on fait un changement de variable  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow (\vec{r}_1 - \vec{r}_2, \vec{r}_2)$  (jacobien 1). L'intégrale sur  $\vec{r}_2$  donne un volume alors que celle sur  $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$  converge si  $v(r)$  décroît assez vite. On trouve

$$1 + \frac{N^2}{2V} \int d^3 \vec{r} \left( e^{-\beta v(r)} - 1 \right) = 1 - \frac{N^2}{V} B_2(T)$$

À l'infini,  $e^{-\beta v(r)} - 1 \simeq -\beta v(r) \sim r^{-\alpha}$ . La convergence requiert  $\int^\infty dr r^{2-\alpha}$  i.e.  $\alpha > 3$ .

4/ a) La conclusion de la question précédente était donc  $Z \simeq Z_{\text{GP}} \left( 1 - \frac{N^2}{V} B_2(T) \right)$ . On prend le log et on ne garde que le terme d'ordre le plus bas en  $n$  pour être cohérent (notre traitement

est valable pour  $n = N/V \rightarrow 0$ ), d'où, en écrivant  $\ln(1 - \frac{N^2}{V} B_2(T)) \simeq -\frac{N^2}{V} B_2(T)$ ,  $\frac{1}{N} \ln Z = \frac{1}{N} \ln Z_{\text{GP}} - n B_2(T) + \mathcal{O}(n^2)$ .

b) Au facteur  $-k_B T$  près, on a écrit l'énergie libre par atome,  $F/N = k_B T [\ln(n \lambda_T^3) - 1 + n B_2(T) + \mathcal{O}(n^2)]$ .

La pression canonique est  $p \stackrel{\text{def}}{=} -\partial F / \partial V$  d'où le développement du viriel

$$p = n k_B T [1 + n B_2(T) + \mathcal{O}(n^2)]$$

Si  $v(r) > 0$  (interaction répulsive),  $B_2 > 0$ , i.e. l'interaction augmente la pression. Inversement si  $v(r) < 0$  (interaction attractive),  $B_2 < 0$ , i.e. la pression est diminuée par rapport au gaz parfait. Dans la pratique,  $v(r)$  est répulsif pour  $r \rightarrow 0$  et attractif pour  $r$  grand et l'un ou l'autre effet domine suivant la température.

c) On obtient l'énergie en faisant

$$\frac{E}{N} = -\frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3k_B T}{2} - n k_B T^2 \frac{dB_2}{dT} + \mathcal{O}(n^2)$$

où l'on a utilisé  $d/d\beta = -k_B T^2 d/dT$ . Le premier terme correspond au gaz parfait. Le second est donc un effet de l'interaction.

**5/ Enthalpie.**— En partant de  $H \stackrel{\text{def}}{=} E + pV$  et en utilisant le développement de l'équation d'état, on obtient

$$\frac{H}{N} = \frac{5k_B T}{2} + n k_B T \left( B_2 - T \frac{dB_2}{dT} \right) + \mathcal{O}(n^2)$$

On élimine  $n$  pour faire apparaître  $p$ , d'où finalement

$$\boxed{\frac{H}{N} = \frac{5k_B T}{2} + p \left( B_2 - T \frac{dB_2}{dT} \right) + \mathcal{O}(p^2)} \quad (7)$$

**6/ a)** Le modèle de van der Waals donne une expression pour  $B_2(T) = b - a/k_B T$ , dont nous déduisons

$$\frac{H}{N} \simeq \frac{5k_B T}{2} + p \left( b - \frac{2a}{k_B T} \right)$$

On déduit une expression de la pression

$$p \simeq \frac{(H/N - 5k_B T/2) T}{b(T - T_*)} \quad \text{où } T_* \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2a}{k_B b}$$

On voit apparaître une ligne verticale  $T = T_*$  qui sépare deux faisceaux de courbes de pentes négatives (pour  $T > T_*$ ), comme pour le gaz parfait, ou positives (pour  $T < T_*$ ).

L'interaction est donc responsable de l'apparition d'une famille d'isenthalpes de pentes positives pour  $T < T_*$  (ce sont les isenthalpes telles que  $H/N - 5k_B T_*/2 < 0$ ).

**A.N. :** Pour l'hélium, on trouve  $T_* \simeq 25$  K.

b) Pour  $T < T_*$ , une détente produit un abaissement de la température. On peut utiliser cela pour refroidir un gaz, et même le liquéfier.

