

## PARTIEL DE PHYSIQUE STATISTIQUE

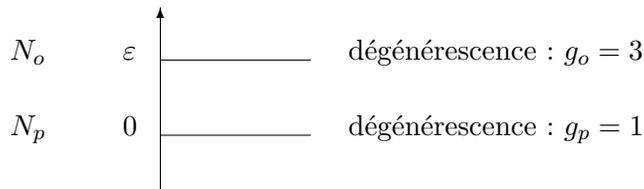
Durée : 3 heures

Les calculatrices ne sont pas autorisées.

Barème approximatif : Premier problème 8/9 points ; deuxième problème 11/12 points.

## 1 Premier problème

Dans son état électronique fondamental, la molécule d'hydrogène  $H_2$  peut exister sous deux formes : l'“ortho-hydrogène”, où les spins des deux noyaux sont parallèles, et le “para-hydrogène” où ils sont antiparallèles. La forme “para” possède donc un seul état de spin, dont on prendra l'énergie comme origine, et la forme “ortho” présente trois états distincts, de même énergie  $\varepsilon$ .



On considère dans cet exercice un échantillon d'hydrogène solide, constitué de  $N$  molécules fixes ( $N \gg 1$ ), *discernables* et pratiquement sans interaction. On ne s'intéresse qu'aux états de spin.

**A Situation micro-canonique :** Dans cette première partie, le système est isolé, son énergie vaut  $E$  ( $E \gg \varepsilon$ ). Soit  $N_o$  et  $N_p$  respectivement les nombres de molécules d'ortho et de para-hydrogène.

1/ Exprimer  $N_o$  et  $N_p$  en fonction de  $N$ ,  $E$  et  $\varepsilon$ .

2/ Combien y a-t-il de manières de choisir  $N_p$  molécules parmi  $N$  ? Montrer alors que le nombre  $\Omega(E)$  de microétats correspondant au macroétat d'énergie  $E$  est donné par :

$$\Omega(E) = \frac{N!}{N_o! N_p!} 3^{N_o} .$$

On précisera l'origine du terme  $3^{N_o}$  dans l'expression ci-dessus.

3/ En déduire l'expression de l'entropie microcanonique  $S^*$  du solide, puis sa température microcanonique  $T^*(E)$  en fonction de  $E$ ,  $N$  et  $\varepsilon$  (on calculera en fait  $1/T^*(E)$ ).

Rappel :  $d(\ln n!)/dn \simeq \ln n$  pour  $n$  grand.

4/ On pose  $\beta^* = 1/(k_B T^*(E))$ . Exprimer  $E$  en fonction de  $\beta^*$ ,  $N$  et  $\varepsilon$ . En déduire les expressions de  $N_o$  et  $N_p$  en fonction de  $N$ ,  $\varepsilon$  et  $\beta^*$ .

**B** Situation canonique : Dans cette partie, le solide est supposé être en équilibre thermique avec un thermostat qui lui impose une température  $T_0$  [on posera  $\beta_0 = 1/(k_B T_0)$ ].

- 1/ Exprimer la fonction de partition  $Z$  du système en fonction de  $z$ , fonction de partition d'une seule molécule. Donner l'expression de  $z$ .
- 2/ Rappeler l'expression de l'énergie moyenne  $\bar{E}$  du solide en fonction de  $Z$  et montrer que sa fluctuation  $\Delta E$  est donnée par  $(\Delta E)^2 = \partial^2(\ln Z)/\partial\beta^2$ .
- 3/ Calculer explicitement  $\bar{E}$  et  $\Delta E/\bar{E}$ . Que pouvez-vous en conclure ?
- 4/ Soient  $N_o$  et  $N_p$  les nombres moyens de molécules respectivement d'ortho et de parahydrogène. Exprimer  $N_o$  et  $N_p$  en fonction de  $T_0$  (et des données du problème).

**C** : Comparer les résultats obtenus dans les parties A et B. Quelle conclusion peut-on en tirer à la limite thermodynamique ?

## 2 Second problème

On considère un gaz de  $N$  molécules diatomiques indiscernables ( $N \gg 1$ ), de masse  $m$ , sans interaction entre elles, enfermées dans un volume  $V$  et en équilibre avec un thermostat de température  $T$ . On néglige le mouvement de vibration des molécules (gelé), et on suppose que les degrés de translation et de rotation peuvent être décrits de manière classique. On supposera également que les degrés de liberté de rotation sont indépendants de ceux de translation et on rappelle que le hamiltonien classique de rotation d'une molécule s'écrit :

$$H_{rot}(\theta, \varphi, p_\theta, p_\varphi) = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) .$$

$I$  désigne le moment d'inertie de la molécule,  $p_\theta$  et  $p_\varphi$  les moments conjugués des variables canoniques  $\theta$  et  $\varphi$  repérant la direction dans l'espace de l'axe internucléaire de la molécule (l'état rotationnel est donc caractérisé à un instant donné par les quatre variables  $(\theta, \varphi, p_\theta$  et  $p_\varphi)$ ).

Partie A :

- 1/ Soit  $Z$  la fonction de partition canonique totale du gaz et  $z$  celle d'une seule molécule. Exprimer  $Z$  en fonction de  $z$ . Puis exprimer  $z$  en fonction de  $z_{tr}$ , relative aux degrés de translation et  $z_{rot}$  relative aux degrés de rotation d'une molécule (justifier brièvement vos propositions).
- 2/ Après avoir écrit la relation de définition de  $z_{tr}$ , la calculer en fonction de  $T$ ,  $m$  et  $V$ .
- 3/ Dans une description classique,  $z_{rot}$  est définie par :

$$z_{rot} = \frac{1}{h^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi \exp \{ -\beta H_{rot} \} .$$

Justifier brièvement cette définition.

Calculer  $z_{rot}$  en fonction de  $T$  et  $I$ .

- 4/ Soit  $\bar{\varepsilon}_r(T)$  l'énergie moyenne de rotation d'une molécule. Calculer  $\bar{\varepsilon}_r(T)$ . Ce résultat était-il prévisible dans le cadre d'une description classique ?
- 5/ En déduire l'énergie totale du gaz.

Partie B :

On suppose, dans cette partie, que le gaz est, de plus, plongé dans un champ électrique uniforme et constant  $\vec{\mathcal{E}}$  dirigé suivant  $Oz$ . Les molécules possèdent un moment dipolaire électrique permanent  $\vec{d}$  dirigé suivant l'axe internucléaire. On rappelle qu'il en résulte une énergie potentielle d'interaction

$$U(\theta) = -d \mathcal{E} \cos \theta ,$$

qui va venir s'ajouter au hamiltonien  $H_{rot}$ . On négligera toute interaction entre les moments dipolaires des molécules différentes.

- 1/ Calculer, en présence de  $\vec{\mathcal{E}}$ , la nouvelle valeur  $z'_{rot}$  de la fonction de partition de rotation d'une molécule.
- 2/ Calculer la nouvelle valeur de l'énergie moyenne de rotation d'une molécule  $\bar{\varepsilon}'_r(T)$ .
- 3/ Etudier son comportement quand  $T \rightarrow +\infty$  et commenter physiquement le résultat.
- 4/ Montrer que, lorsque  $T \rightarrow 0$ ,  $\bar{\varepsilon}'_r(T) \simeq A + BT$ ,  $A$  et  $B$  étant deux constantes que l'on déterminera. Interpréter physiquement ce résultat.

Rappel :  $\int_0^{+\infty} du \exp(-\alpha u^2) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ , où  $\alpha$  est un réel positif.