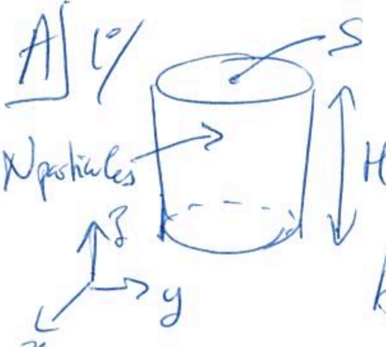
[TD9]

(

A] 1°/



Pour une particule, on a $q_{ce} = \frac{1}{h^3}\int dr\,dp\, e^{-\frac{H(p,q)}{k_BT}}$ avec $H(p,q) = \frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2) + mgz$.

Ainsi $q_{ce} = \frac{1}{h^3}\underbrace{\int_0^H e^{-\frac{mgz}{k_BT}}dz \int_S dx\,dy}_{q_{pot}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mk_BT}} dp_x dp_y dp_z}_{h^3 q_{cin}}$

Or, $q_{cin} = \left(\frac{2\pi m k_BT}{h^2}\right)^{3/2} \left(= \frac{1}{\Lambda^3}\right)$

et $q_{pot} = S\left[-\frac{k_BT}{mg}\left(e^{-\frac{mgH}{k_BT}} - 1\right)\right] = \frac{k_BTS}{mg}\left(1 - e^{-\frac{mgH}{k_BT}}\right)$.

Finalement, $q_{ce} = \frac{k_BTS}{mg\Lambda^3}\left(1 - e^{-\frac{mgH}{k_BT}}\right)$ et comme les particules sont indiscernables, on a

$$\boxed{Q = \frac{q_{ce}^N}{N!} = \frac{1}{N!}\left(\frac{k_BTS}{mg\Lambda^3}\right)^N\left(1 - e^{-\frac{mgH}{k_BT}}\right)^N}$$

2°/ $E = k_BT^2\frac{\partial \ln Q}{\partial T} = k_BT^2\frac{\partial}{\partial T}\left[-\ln N! + N\ln\left(\frac{k_BTS}{mg\Lambda^3}\right) + N\ln\left(1 - e^{-\frac{mgH}{k_BT}}\right)\right]$

$$= k_BT^2\left(\frac{N}{T} + \frac{3}{2}\frac{N}{T} + N\frac{-\frac{mgH}{k_BT^2}e^{-\frac{mgH}{k_BT}}}{1 - e^{-\frac{mgH}{k_BT}}}\right)$$

Soit $\boxed{E = \frac{5}{2}Nk_BT - NmgH\frac{1}{e^{\frac{mgH}{k_BT}} - 1}}$.

$$C_{V,g} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,g} = \frac{5}{2}Nk_B - NmgH\frac{\frac{mgH}{k_BT}e^{\frac{mgH}{k_BT}}}{\left(e^{\frac{mgH}{k_BT}} - 1\right)^2}$$

Soit $\boxed{C_{V,g} = Nk_B\left[\frac{5}{2} - \left(\frac{mgH}{k_BT}\right)^2 e^{-\frac{mgH}{k_BT}}\left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{mgH}{k_BT}}}\right)^2\right]}$

3°/ Pour un gaz parfait monoatomique, on a $C_{V,GP} = \frac{3}{2}Nk_B$.

Donc $C_{V,g} - C_{V,GP} = Nk_B\left[1 - \left(\frac{mgH}{k_BT}\right)^2 e^{-\frac{mgH}{k_BT}}\left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{mgH}{k_BT}}}\right)^2\right]$

$$= Nk_B\left[1 - \frac{x^2e^x}{(e^x - 1)^2}\right] \text{ avec } x = \frac{mgH}{k_BT}\ (>0)$$

Soit $C_{V,g} - C_{V,GP} = N k_B \left[\dfrac{(e^x-1)^2 - x^2 e^x}{(e^x-1)^2}\right]$. D'après le formulaire, $(e^x-1)^2 - x^2 e^x \geq 0$, $\forall x \geq 0$. Donc $\boxed{C_{V,g} - C_{V,GP} \geq 0}$.

4°/ $N = 6{,}02.10^{23}$ et on a alors $x = \dfrac{4.10^{-3} \times 10 \times 10}{6{,}02.10^{23} \times 1{,}38066.10^{-23} \times 300} = 1{,}604.10^{-4}$.

Ainsi $C_{V,g} - C_{V,GP} = 6{,}02.10^{23} \times 1{,}38066.10^{-23} \times \left(1 - \dfrac{(1{,}604.10^{-4})^2 e^{1{,}604.10^{-4}}}{(e^{1{,}604.10^{-4}}-1)^2}\right)$

$\simeq \cancel{0{,}002}\ 1{,}8.10^{-8}\ J.K^{-1}.mol^{-1} \ll R$.

L'effet du champ de pesanteur terrestre n'a donc que très peu d'influence sur C_V et on peut généralement négliger son effet.

B

1°/ On a $q = \dfrac{1}{h^2} \displaystyle\int_{p_\theta=-\infty}^{p_\theta=+\infty} \int_{p_\varphi=-\infty}^{p_\varphi=+\infty} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} e^{-\frac{H(q,p)}{k_BT}}\, d\theta\, d\varphi\, dp_\theta\, dp_\varphi$

⚠ 2 coordonnées généralisées : θ et φ

où $H(p,q) = K + E_p = \dfrac{1}{2mr^2}\left(p_\theta^2 + \dfrac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right) - \mathcal{E}\cos\theta$.

↳ ($r = cste \Rightarrow I = mr^2$)

Donc $q = \dfrac{1}{h^2} \underbrace{\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_\theta^2}{2mr^2k_BT}} dp_\theta}_{\sqrt{2\pi m r^2 k_BT}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} e^{\frac{\mathcal{E}\cos\theta}{k_BT}} d\theta \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_\varphi^2}{2mr^2\sin^2\theta\, k_BT}} dp_\varphi}_{\sin\theta\sqrt{2\pi m r^2 k_BT}}$.

Ainsi $q = \dfrac{1}{h^2} \times 2\pi m r^2 k_BT \displaystyle\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta\, e^{\frac{\mathcal{E}\cos\theta}{k_BT}} d\theta$ et on obtient finalement

$$\boxed{q(T,V,\mathcal{E}) = \frac{q_0}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta\, e^{\frac{\mathcal{E}\cos\theta}{k_BT}} d\theta \quad \text{avec } q_0 = \frac{8\pi^2 m r^2 k_BT}{h^2}}.$$

<u>V.B</u> : Vérification q_0 : en fait, on peut mener le calcul jusqu'au bout...

$q = \dfrac{4\pi^2}{h^2} m r^2 k_BT \left[-\dfrac{k_BT}{\mathcal{E}} e^{\frac{\mathcal{E}\cos\theta}{k_BT}}\right]_0^{\pi} = \dfrac{4\pi^2}{\mathcal{E}h^2} m r^2 (k_BT)^2 \left(e^{+\frac{\mathcal{E}}{k_BT}} - e^{-\frac{\mathcal{E}}{k_BT}}\right)$

soit $q = \dfrac{8\pi^2 m r^2 (k_BT)^2}{h^2} \dfrac{\sinh\left(\frac{\mathcal{E}}{k_BT}\right)}{\mathcal{E}}$. Donc lorsque $\mathcal{E} \to 0$,

$\sinh\left(\dfrac{\mathcal{E}}{k_BT}\right) \to \dfrac{\mathcal{E}}{k_BT}$ et on a bien $q \equiv q_0 = \dfrac{8\pi^2 m r^2 k_BT}{h^2}$!

2°/ Les molécules étant localisées, on a $\boxed{Q(N,V,T,\mathcal{E}) = q(V,T,\mathcal{E})^N}$

3°/ cf question N.B. question 1 ... $q(V,T,\mathcal{E}) = \frac{8\pi^2 m r^2 (k_BT)^2}{\mathcal{E} h^2} \sinh\left(\frac{\mathcal{E}}{k_BT}\right)$ (3

et donc
$$\boxed{\begin{cases} q(V,T,\mathcal{E}) = q_0 \frac{k_BT}{\mathcal{E}} \sinh\left(\frac{\mathcal{E}}{k_BT}\right) \\ Q(N,V,T,\mathcal{E}) = \left[q_0 \frac{k_BT}{\mathcal{E}} \sinh\left(\frac{\mathcal{E}}{k_BT}\right)\right]^N \end{cases}}$$

4°/ $$\boxed{\mathcal{P}(\theta)} = \frac{\frac{q_0}{4\pi}\left(\int_0^{2\pi} d\varphi\right) \sin\theta \, e^{\frac{\mathcal{E}\cos\theta}{k_BT}} d\theta}{q(V,T,\mathcal{E})} = \boxed{\frac{\sin\theta \, e^{\frac{\mathcal{E}\cos\theta}{k_BT}} d\theta}{2\frac{k_BT}{\mathcal{E}} \sinh\left(\frac{\mathcal{E}}{k_BT}\right)}}$$

5°/ $$\overline{p_3} = \langle\cos\theta\rangle = \int_0^\pi \cos\theta \, \mathcal{P}(\theta) d\theta \qquad \left(A = \frac{1}{2\frac{k_BT}{\mathcal{E}}\sinh\left(\frac{\mathcal{E}}{k_BT}\right)}\right)$$
$$= \int_0^\pi \frac{\cos\theta \sin\theta \, e^{\frac{\mathcal{E}\cos\theta}{k_BT}}}{2\frac{k_BT}{\mathcal{E}}\sinh\left(\frac{\mathcal{E}}{k_BT}\right)} d\theta = A\int_0^\pi \cos\theta\sin\theta \, e^{\frac{\mathcal{E}\cos\theta}{k_BT}} d\theta$$

On pose $du = \sin\theta \, e^{\frac{\mathcal{E}\cos\theta}{k_BT}} d\theta \Rightarrow u = -\frac{k_BT}{\mathcal{E}} e^{\frac{\mathcal{E}\cos\theta}{k_BT}}$

$v = \cos\theta \Rightarrow dv = -\sin\theta \, d\theta$

$$\Rightarrow \overline{p_3} = A\left\{\left[-\frac{k_BT}{\mathcal{E}}\cos\theta \, e^{\frac{\mathcal{E}\cos\theta}{k_BT}}\right]_0^\pi - \int_0^\pi \frac{k_BT}{\mathcal{E}} \sin\theta \, e^{\frac{\mathcal{E}\cos\theta}{k_BT}} d\theta\right\}$$
$$= A\left\{-\frac{k_BT}{\mathcal{E}}\left(-e^{-\frac{\mathcal{E}}{k_BT}} - e^{\frac{\mathcal{E}}{k_BT}}\right) + \left(\frac{k_BT}{\mathcal{E}}\right)^2\left(e^{-\frac{\mathcal{E}}{k_BT}} - e^{\frac{\mathcal{E}}{k_BT}}\right)\right\}$$
$$= A\left[\frac{2k_BT}{\mathcal{E}}\cosh\left(\frac{\mathcal{E}}{k_BT}\right) - 2\left(\frac{k_BT}{\mathcal{E}}\right)^2 \sinh\left(\frac{\mathcal{E}}{k_BT}\right)\right]$$

Finalement, $\boxed{\overline{p_3} = \coth\left(\frac{\mathcal{E}}{k_BT}\right) - \frac{k_BT}{\mathcal{E}}}$.

6°/ $T \to \infty \Rightarrow \frac{\mathcal{E}}{k_BT} \to 0$ et donc $\coth\left(\frac{\mathcal{E}}{k_BT}\right) \simeq \frac{1 + \frac{\mathcal{E}}{k_BT} + 1 - \frac{\mathcal{E}}{k_BT}}{\cancel{1} + \frac{\mathcal{E}}{k_BT} \cancel{-1} + \frac{\mathcal{E}}{k_BT}}$, soit ~~et donc~~

$$\lim_{T\to\infty} \overline{p_3} = \frac{k_BT}{\mathcal{E}} - \frac{k_BT}{\mathcal{E}} = \underline{0}$$

$T \to 0 \Rightarrow \frac{\mathcal{E}}{k_BT} \to \infty$ et donc $\coth\left(\frac{\mathcal{E}}{k_BT}\right) = \frac{1 + e^{-\frac{2\mathcal{E}}{k_BT}}}{1 + e^{-\frac{2\mathcal{E}}{k_BT}}} \simeq 1$, soit

$$\lim_{T\to 0} \overline{p_3} = 1 - \frac{k_BT}{\mathcal{E}} = \underline{1}$$

Ainsi, à haute température, le système est désordonné (aucune orientation préférentielle des p_3) alors que tous les dipôles sont alignés à basse température (tous les H sont alignés pour faire une liaison d'énergie minimale).

7°/ On a $U = k_B T^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[q_0(\underset{\triangle}{T}) \frac{k_B T}{\varepsilon} \operatorname{sh}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right]^N$ (4

soit $U = N k_B T^2 \left[\frac{\partial \ln q_0}{\partial T} + \frac{1}{T} + \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} - e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{2} \right) \right]$ (en fait $(\operatorname{sh})' = \operatorname{ch}$)

$= N k_B T^2 \frac{\partial \ln q_0}{\partial T} + N k_B T + N k_B T^2 \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{\operatorname{sh}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \times \left(-\frac{\varepsilon}{k_B T^2} \right)$

et donc $\boxed{U = U_0 + N k_B T - N \varepsilon \coth\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad \text{où } U_0 = N k_B T^2 \frac{\partial \ln q_0}{\partial T} = N k_B T}$

8°/ $U_{solv} = N k_B T - N \varepsilon \coth\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$

et $C_{V,solv} = \frac{\partial U_{solv}}{\partial T} = N k_B - N \varepsilon \left(- \frac{-\frac{\varepsilon}{k_B T^2}}{\operatorname{sh}^2\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \right)$

soit $\boxed{C_{V,solv} = N k_B \left[1 - \left(\frac{\varepsilon / k_B}{T \operatorname{sh}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \right)^2 \right]}$ $\left(\triangle \ \operatorname{sh}(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \right)$

9°/ Haute T : $\frac{\varepsilon}{k_B T} \to 0 \Rightarrow C_{V,solv} \simeq N k_B \left[1 - \left(\frac{2\varepsilon / k_B T}{2\varepsilon / k_B T} \right)^2 \right] \simeq \boxed{0}$

Basse T : $\frac{\varepsilon}{k_B T} \to \infty \Rightarrow C_{V,solv} \simeq N k_B \left[1 - \left(e^{-\varepsilon / k_B T} \frac{2\varepsilon / k_B T}{1 - e^{-2\varepsilon / k_B T}} \right)^2 \right] \simeq \boxed{N k_B}$

10°/ Pour 1 soluté, on a $C_{V,solv} = N k_B \left[1 - \left(\frac{\varepsilon / k_B}{T \operatorname{sh}\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \right)^2 \right]$. Donc pour 1 mole de solutés, on a $C_{V,solv} = N k_B \mathcal{N}_A \left[\quad \right]$. D'après les mesures expérimentales, on en déduit donc que $N \simeq \frac{319{,}2}{k_B \mathcal{N}_A} \simeq \underline{38 - 39}$ molécule d'eau / soluté.