Thermodynamique statistique

1. L'écart énergétique entre l'état fondamental et le premier état excité de l'atome He est 20 eV. L'état excité est triplement dégénéré (trois états quantiques indépendants possèdent cette énergie). Quelle est la fraction d'atomes excités à 6000 K ?

2. **Cristal de dihydrogène.**
Une molécule de dihydrogène, au repos, peut se trouver dans l'un des quatre états électroniques suivants :
– un état (1) d'énergie $\varepsilon_1 = 0$ (parahydrogène)
– trois états notés (2), (3) et (4) d'énergies $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \Delta > 0$ (orthohydrogène)
Un cristal est constitué de N molécules de dihydrogène. Placées aux nœuds du réseau cristallin, on néglige leur énergie cinétique et leur énergie d'interaction. Le cristal est immergé dans un bain thermique à température T fixée.
a. Prévoir sans calcul la valeur moyenne de l'énergie $\langle E \rangle$ à très basse et très haute température ?
b. Calculer effectivement $\langle E \rangle (T)$ et vérifier les conclusions du a.

3. **Justification du poids de Boltzmann sur un système simple.**
a. On étudie un système macroscopique Σ en évolution monotherme (les échanges thermiques se font avec une source de chaleur unique de température T°) et sans travail reçu. On note U_Σ et S_Σ l'énergie interne et l'entropie de Σ. Montrer que la fonction $F^\circ = U_\Sigma - T^\circ S_\Sigma$ ne peut que décroître au cours de l'évolution. Si F° atteint un minimum, aucune évolution n'est alors possible. L'état d'équilibre est atteint.
b. Σ est un ensemble de N systèmes microscopiques à deux niveaux d'énergie E_+ et $E_- < E_+$. On note $\delta E = E_+ - E_-$. Soit n_+ le nombre de systèmes microscopiques dans l'état d'énergie E_+ (il y en a alors $n_- = N - n_+$ dans l'état d'énergie E_-). Quelle est la valeur de l'énergie interne U_Σ de Σ ? Exprimer le résultat en fonction de N, E_-, δE et n_+
c. La définition statistique de l'entropie de Σ est : $S_\Sigma = k_B \ln(\Omega)$ où Ω est le nombre d'états microscopiques permettant de réaliser l'énergie U_Σ. Exprimer S_Σ en fonction de k_B, N et n_+. En donner une expression approchée en utilisant l'approximation de Stirling (valable pour $n \gg 1$) : $\ln(n!) \approx n\ln(n) - n$
d. Déduire des questions précédentes la valeur de n_+ / n_- à l'équilibre et conclure.

4. **Expérience de Kappler (1931)**
Kappler a mesuré les fluctuations angulaires d'un petit miroir suspendu verticalement à un fil de torsion de constante de rappel $9{,}428 \times 10^{-9}$ g.cm^2.s^{-2} et placé dans une enceinte maintenue à température constante (287,1 K). Il a enregistré sur une longue durée la moyenne temporelle $\langle \theta^2 \rangle$ où θ est l'angle que fait le miroir avec sa position d'équilibre. Il a trouvé $\langle \theta^2 \rangle = 4{,}178 \times 10^{-6}$ rad^2. Déterminer la valeur de k_B que Kappler a déduit de ses mesures. On rappelle que la constante de rappel C d'un fil de torsion est définie à partir du moment de rappel par $\Gamma_{\text{rappel}} = C(\theta - \theta_{éq})$.
L'expérience aurait-elle été plus probante si l'enceinte avait été sous vide ?

5. **Température négative**
On étudie un système de N particules où chacune n'est susceptible d'être que dans deux états d'énergies $\pm\varepsilon$.
a. Exprimer son énergie U en fonction de sa température T. On rappelle que $\operatorname{argth} X = \dfrac{1}{2}\ln\dfrac{1+X}{1-X}$.
b. On prépare le système dans un état d'énergie $U > 0$. Calculer sa température. En quoi est-elle surprenante ?
c. On met en contact le système avec un gaz parfait monoatomique de température initiale T° (on considère que, pour un tel gaz, l'énergie s'écrit $U_{gaz} = C_V T_{gaz}$). On note T_f la température finale (commune aux deux systèmes). Tracer le graphe de la fonction $U_{\text{totale}}(T_f)$, pour $T_f \in]-\infty, +\infty[$. Déterminer graphiquement l'état d'équilibre du système (on suppose $C_V T^\circ > N\varepsilon$). Dans quel sens a eu lieu le transfert thermique ? Qu'en conclure ?