

Série 4: L'ensemble micro-canonique

Exercice 1 Le gaz parfait classique

Un gaz *parfait* à l'équilibre est constitué de N particules de masse m enfermées dans une enceinte de volume V et d'énergie totale égale à E (à δE pros).

Part I — Particules discernables

Comme dans la dernière Série, on suppose que les particules du gaz sont *discernables*.

- Q1.** Ce système est-il ergodique ?
- Q2.** Rappeler l'expression du nombre $\Omega(E, V, N)$ de microétats compris entre E et $E + \delta E$.
- Q3.** Donner l'expression de l'entropie S_d du gaz parfait. Montrer que la contribution provenant de l'incertitude sur l'énergie δE est négligeable devant les autres termes. En utilisant la formule de Stirling montrer que l'on a:

$$S_d(E, V, N) = Nk \ln \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk + O(\ln N). \quad (1)$$

L'entropie S_d est-elle bien extensive ?

- Q4.** Calculer la température en fonction de l'énergie à partir de l'expression (1) de l'entropie. En déduire la chaleur spécifique à volume constant C_V que l'on comparera aux données expérimentales suivantes mesurées à $300K$: Pour l'argon et l'hélium $C_V = 12,47 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ et pour l'air $C_V = 20,85 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.
- Q5.** Donner l'expression de la pression p et retrouver la loi des gaz parfaits.

Distribution de vitesses de Maxwell-Boltzmann

- Q6.** Montrer que la probabilité pour qu'une particule donnée ait une impulsion comprise entre \mathbf{p} et $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ s'écrit

$$P(\mathbf{p}) = \left(\frac{V}{h^3} \right) \frac{\Omega(E - \mathbf{p}^2/2m, V, N - 1)}{\Omega(E, V, N)}. \quad (2)$$

En déduire que dans la limite $N \rightarrow \infty$.

$$P(\mathbf{p}) = \left(\frac{1}{2\pi m k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m k T}}. \quad (3)$$

Part II — Particules indiscernables

On suppose à présent que les particules sont *indiscernables*.

- Q1.** Comment $\Omega(E, V, N)$ est-il modifié ? Donner alors l'expression de l'entropie correspondante $S_i(E, V, N)$. L'entropie S_i est-elle bien extensive ?

- Q2.** Les expressions de la température, de la chaleur spécifique à volume constant et de la pression sont-elles modifiées dans le cas de particules indiscernables ?

Solution of Exercise 1

Part I — Particules discernables

- Q1.** Oui, ce système est ergodique. Dans un gaz parfait classique, les particules n'interagissent pas entre elles et se déplacent librement dans le volume disponible. Cette absence d'interactions permet au système d'explorer de manière uniforme tous les micro-états accessibles sur une longue période de temps.

L'ergodicité implique que la moyenne temporelle d'une observable est égale à sa moyenne d'ensemble, ce qui est une hypothèse fondamentale en physique statistique. Pour un gaz parfait, cette propriété est satisfaite car chaque particule peut, au fil du temps, accéder à toutes les positions et vitesses permises par les contraintes d'énergie et de volume.

- Q2.** Rappelons l'expression du nombre $\Omega(E, V, N)$ obtenue à la Série 3, de micro-états compris entre E et $E + \delta E$ pour un gaz parfait classique de particules discernables :

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N}} \cdot \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{(3N/2 - 1)!} \cdot E^{3N/2-1} \cdot \delta E \quad (4)$$

où :

- V est le volume du système
- h est la constante de Planck
- m est la masse d'une particule
- E est l'énergie totale du système
- δE est l'incertitude sur l'énergie

- Q3.** L'entropie S_d du gaz parfait est donnée par la formule de Boltzmann :

$$S_d = k \ln \Omega(E, V, N) \quad (5)$$

En substituant l'expression de $\Omega(E, V, N)$ et en utilisant la formule de Stirling pour approximer le factoriel ($\ln n! \approx n \ln n - n$ pour n grand), nous obtenons :

$$S_d = k \ln \left[\frac{V^N}{h^{3N}} \cdot \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{(3N/2 - 1)!} \cdot E^{3N/2-1} \cdot \delta E \right] \quad (6)$$

$$= k \left[N \ln V - 3N \ln h + \frac{3N}{2} \ln(2\pi m) - \ln \left(\frac{3N}{2} - 1 \right)! + \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \ln E + \ln(\delta E) \right] \quad (7)$$

$$\approx k \left[N \ln V - 3N \ln h + \frac{3N}{2} \ln(2\pi m) - \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \ln \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) + \frac{3N}{2} - 1 + \frac{3N}{2} \ln E - \ln E + \ln(\delta E) \right] \quad (8)$$

Le terme $\ln(\delta E)$ est négligeable devant les autres termes qui sont proportionnels à N ou à $N \ln N$. Nous pouvons donc l'omettre.

En réarrangeant les termes et en utilisant $\ln(3N/2 - 1) \approx \ln(3N/2)$ pour N grand, nous obtenons :

$$S_d \approx k \left[N \ln V - 3N \ln h + \frac{3N}{2} \ln(2\pi m) + \frac{3N}{2} \ln E - \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \frac{3N}{2} \right] \quad (9)$$

$$= Nk \ln \left(\frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right) + \frac{3}{2} Nk + O(\ln N) \quad (10)$$

Ce qui correspond à l'équation (1) donnée dans l'énoncé.

On rappelle qu'une variable $F(N, V, E)$ est extensive si pour n'importe quel $a > 0$,

$$F(aN, aV, aE) = a \cdot F(N, V, E) \quad (11)$$

Pour S_d , tous les termes principaux sont proportionnels à N et le facteur E apparaît sous la forme E/N (qui est bien invariant par la dilation $aE/(aN) = E/N$) mais V apparaît 'seul' et non sous la forme V/N et donc S_d n'est PAS extensive. En effet, si nous doublons N , V et E , l'entropie ne double pas exactement à cause du terme en V . C'est ce qu'on appelle le *paradoxe de Gibbs*.

Q4. Pour calculer la température en fonction de l'énergie, nous utilisons la relation thermodynamique

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \quad (12)$$

En dérivant l'expression (1) par rapport à E , nous obtenons

$$\frac{1}{T} = k \cdot \frac{3N}{2E} \quad (13)$$

D'où

$$E = \frac{3}{2} NkT \quad (14)$$

La chaleur spécifique à volume constant est définie par

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (15)$$

En dérivant l'expression de E par rapport à T , nous trouvons

$$C_V = \frac{3}{2} Nk \quad (16)$$

Pour comparer avec les données expérimentales, convertissons cette expression en unités de $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. Sachant que $N = N_A$ (nombre d'Avogadro) pour une mole de gaz

$$C_V = \frac{3}{2} N_A k \approx 12,47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (17)$$

Cette valeur correspond exactement aux données expérimentales pour l'argon et l'hélium à 300 K. Cependant, elle est inférieure à la valeur mesurée pour l'air. Cette différence s'explique par le fait que l'air est principalement composé de molécules diatomiques (N_2 et O_2), qui possèdent des degrés de liberté supplémentaires (rotation) contribuant à la chaleur spécifique.

Q5. Pour obtenir l'expression de la pression, nous utilisons la relation thermodynamique

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} \quad (18)$$

En dérivant l'expression (1) par rapport à V , nous obtenons

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{Nk}{V} \quad (19)$$

Donc

$$p = \frac{NkT}{V} \quad (20)$$

Cette équation est la loi des gaz parfaits, généralement écrite sous la forme $pV = nRT$, où n est le nombre de moles et $R = N_A k$ est la constante des gaz parfaits.

Q6. Pour démontrer la formule de la probabilité $P(\mathbf{p})$, nous devons d'abord définir une densité de probabilité sur les microétats à énergie E , nombre de particules N et volume V fixé. On rappelle que le nombre d'états est défini comme la (hyper)-surface de l'espace des phases à énergie constante, *i.e.*

$$\Omega(N, V, E) = \int d\Gamma_N \delta(H - E), \quad (21)$$

où $d\Gamma_N = h^{-3N} \prod_{i=1}^N d^3 p_i d^3 q_i$. On peut donc définir une densité de probabilité uniforme sur cette surface comme

$$\rho(\{q_i, p_i\}) d\Gamma_N = \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \delta(H - E) d\Gamma_N. \quad (22)$$

N'oubliez pas que cette expression se calcule à (N, V, E) fixé. Pour $H = \sum_i^N p_i^2/2m$, la probabilité que la particule 1 ait une impulsion $\mathbf{p}_1 \in [\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}]$ se lit

$$P(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \int_{\mathbf{p}_1 \in [\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}]} d\Gamma_N \rho \quad (23)$$

$$= \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \frac{1}{h^{3N}} \int \left[\prod_{i=2}^N d^3 p_i d^3 q_i \right] \int_{\mathbf{p}}^{\mathbf{p} + d\mathbf{p}} d^3 p_1 \int_V d^3 q_1 \delta\left(\frac{p_1^2}{2m} + \sum_{i=2}^N \frac{p_i^2}{2m} - E\right) \quad (24)$$

$$\approx \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \frac{V}{h^{3N}} d\mathbf{p} \int \left[\prod_{i=2}^N d^3 p_i d^3 q_i \right] \delta\left(\sum_{i=2}^N \frac{p_i^2}{2m} - (E - \mathbf{p}^2/2m)\right) \quad (25)$$

$$= \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \frac{V}{h^3} d\mathbf{p} \underbrace{\int d\Gamma_{N-1} \delta\left(\sum_{i=1}^{N-1} \frac{p_i^2}{2m} - (E - \mathbf{p}^2/2m)\right)}_{= \Omega(N-1, V, E - \mathbf{p}^2/2m)} \quad (26)$$

$$= \frac{V}{h^3} \frac{\Omega(N-1, V, E - \mathbf{p}^2/2m)}{\Omega(N, V, E)} d\mathbf{p}. \quad (27)$$

Pour obtenir la distribution de Maxwell-Boltzmann, nous remarquons que

$$\frac{\Omega(N-1, V, E - \mathbf{p}^2/2m)}{\Omega(N, V, E)} = e^{(S(N-1, V, E - \mathbf{p}^2/2m) - S(N, V, E))/k}. \quad (28)$$

En se rappelant que N est grand, on peut développer $S(N-1, V, E - \mathbf{p}^2/2m)$ proche de $S(N, V, E)$ comme :

$$S(N-1, V, E - \mathbf{p}^2/2m) \approx S(N, V, E) + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial E}}_{1/T} (-\mathbf{p}^2/2m) + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial N}}_{-\mu/T} (-1). \quad (29)$$

Donc l'équation (28) se simplifie en :

$$P(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = A e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT}} d\mathbf{p}, \quad (30)$$

où A contient tous les termes indépendants de \mathbf{p} . On trouve A par la condition de normalisation de la densité de probabilité :

$$1 = A \int e^{-p^2/(2mkT)} d^3p = 4\pi A \int_0^\infty p^2 e^{-p^2/(2mkT)} dp = A(2\pi mkT)^{3/2} \quad (31)$$

D'où

$$P(\mathbf{p}) = \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT} \right) \quad (32)$$

Ce qui est bien la distribution de Maxwell-Boltzmann pour les impulsions.

Part II — Particules indiscernables

Q1. Dans le cas de particules indiscernables, le nombre de micro-états $\Omega(E, V, N)$ est modifié en divisant par le facteur $N!$, qui correspond au nombre de permutations possibles des N particules. L'expression devient donc

$$\Omega_i(E, V, N) = \frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{h^{3N}} \cdot \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{(3N/2 - 1)!} \cdot E^{3N/2-1} \cdot \delta E \quad (33)$$

L'entropie correspondante $S_i(E, V, N)$ s'écrit alors

$$S_i = k \ln \Omega_i(E, V, N) \quad (34)$$

$$= k \ln \left[\frac{1}{N!} \cdot \frac{V^N}{h^{3N}} \cdot \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{(3N/2 - 1)!} \cdot E^{3N/2-1} \cdot \delta E \right] \quad (35)$$

$$= S_d - k \ln N! \quad (36)$$

où S_d est l'entropie dans le cas discernable. En utilisant l'approximation de Stirling ($\ln N! \approx N \ln N - N$ pour N grand), on obtient

$$S_i \approx S_d - kN \ln N + kN \quad (37)$$

Pour vérifier si S_i est extensive, considérons un système a fois plus grand, *i.e.* (aN, aV, aE)

$$S_i(aN, aV, aE) \approx S_d(aN, aV, aE) - k(aN) \ln(aN) + k(aN) \quad (38)$$

$$= aS_d(E, V, N) - akN \ln N - akN \ln a + akN \quad (39)$$

$$= aS_i(E, V, N) - akN \ln a \quad (40)$$

On constate que S_i n'est pas strictement extensive à cause du terme $-akN \ln a$. Cependant, ce terme devient négligeable par rapport aux autres termes proportionnels à N pour N très grand. On dit alors que S_i est asymptotiquement extensive.

Q2. Malgré la modification de l'expression de l'entropie, les expressions de la température, de la chaleur spécifique à volume constant et de la pression ne sont pas modifiées dans le cas de particules indiscernables. Voici pourquoi :

- **Température.** La température est définie par $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}$. La dérivée du terme supplémentaire $-k \ln N!$ par rapport à E est nulle, donc l'expression de la température reste inchangée.
- **Chaleur spécifique à volume constant.** $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N}$ est dérivée de l'expression de la température, qui n'a pas changé. Donc C_V reste identique.
- **Pression.** La pression est définie par $p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N}$. La dérivée du terme supplémentaire $-k \ln N!$ par rapport à V est nulle, donc l'expression de la pression reste inchangée.

En conclusion, bien que l'entropie soit modifiée par l'indiscernabilité des particules, les grandeurs thermodynamiques dérivées (température, chaleur spécifique, pression) restent les mêmes que dans le cas discernable. Cela explique pourquoi le modèle du gaz parfait classique (avec particules discernables) donne des résultats corrects pour ces grandeurs, même si en réalité les particules sont indiscernables.

Exercice 2 Cristal paramagnétique, températures négatives et anomalie de Schottky

Un cristal est constitué de N ions de moment magnétique μ , localisés aux nœuds d'un réseau cristallin placé dans un champ magnétique uniforme et constant \mathbf{B} dirigé selon $\hat{\mathbf{z}}$. On négligera les interactions entre les moments magnétiques et on ne prendra en compte que l'interaction des moments magnétiques avec le champ \mathbf{B} . Les valeurs propres d'une composante du moment magnétique d'un porteur sont notées $\pm\mu$ (spin $1/2$). Le système est supposé *isolé*. On désigne par N_+ et N_- les nombres de moments magnétiques parallèles et antiparallèles au champ \mathbf{B} . On négligera les degrés de liberté autres que le spin.

- Q1.** Pour quelle raison les ions sont-ils discernables ?
- Q2.** Donner l'expression de l'énergie totale E du système en fonction de N_+ et N_- . Exprimer N_+ et N_- en fonction de N et $\epsilon = \frac{E}{N\mu B}$.
- Q3.** Calculer le nombre total $\Omega(E, B, N)$ de miroitants accessibles au système en fonction de N et ϵ .
- Q4.** Donner l'expression de l'entropie S du cristal dans la limite $N_+, N_- \gg 1$.
a) L'entropie calculée est-elle extensive ?
b) Montrer que pour N et \mathbf{B} fixes, la fonction $S(E)$ présente un maximum. Tracer la fonction $S(E)$.
- Q5.** Calculer la température T du système en fonction de l'énergie E , pour \mathbf{B} et N fixes. En déduire l'expression des fractions de spins parallèles, $n_+ = N_+/N$, et antiparallèles, $n_- = N_-/N$, en fonction de T .
- Q6.** Tracer la température T du système en fonction de l'énergie E sur tout son domaine de variation possible. La température peut prendre des valeurs négatives. Préciser dans quel domaine d'énergie E . Quelle est l'origine de ce phénomène ? Donner la raison pour laquelle la température du cristal est toujours positive lorsque tous les degrés de liberté du système (ceux de vibration des ions autour des nœuds du réseau, par exemple) sont pris en compte.
- Q7.** Calculer l'aimantation M du système, en déduire l'expression de son énergie et tracer ces deux grandeurs en fonction de la température pour $T > 0$. Calculer sa susceptibilité magnétique:

$$\chi := \lim_{B \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right) \quad (41)$$

- Q8.** Calculer la probabilité P_+ pour qu'un porteur donne ait son moment magnétique parallèle au champ. Exprimer P_+ en fonction de μ , B et T . Quelle est l'énergie moyenne d'un ion ?
- Q9.** Calculer la chaleur spécifique $C = dE/dT$ du système et donner l'allure de la courbe $C(T)$. Que constate-t-on ?

Solution of Exercise 2

- Q1.** Les ions sont discernables car ils sont localisés aux nœuds du réseau cristallin. Chaque ion occupe une position fixe et unique dans le cristal, ce qui permet de les distinguer les uns des autres.
- Q2.** L'énergie totale du système est donnée par la somme des énergies d'interaction de chaque moment magnétique avec le champ \mathbf{B} . Pour les N_+ moments alignés avec le champ, l'énergie est $-\mu B$, et pour les N_- moments anti-alignés, l'énergie est $+\mu B$. Donc

$$E = -N_+\mu B + N_-\mu B \quad (42)$$

De plus, nous avons la contrainte sur le nombre total d'ions

$$N = N_+ + N_- \quad (43)$$

On peut exprimer ϵ en fonction de N_+ et N_-

$$\epsilon = \frac{E}{N\mu B} = \frac{-N_+\mu B + N_-\mu B}{N\mu B} = \frac{N_- - N_+}{N} \quad (44)$$

À partir de ces équations, on peut exprimer N_+ et N_- en fonction de N et ϵ

$$N_+ = \frac{N}{2}(1 - \epsilon) \quad (45)$$

$$N_- = \frac{N}{2}(1 + \epsilon) \quad (46)$$

- Q3.** Pour calculer le nombre total de microétats accessibles, nous devons déterminer de combien de façons est il possible de répartir N_+ spins up et N_- spins down parmi les N ions. Comme les ions sont discernables (cf. **Q1**), il s'agit d'un problème de combinatoire

$$\Omega(E, B, N) = \binom{N}{N_+} = \binom{N}{N_-} \quad (47)$$

En substituant les expressions de N_+ et N_- trouvées dans la question précédente, on obtient

$$\Omega(E, B, N) = \binom{N}{\frac{N}{2}(1 - \epsilon)} = \binom{N}{\frac{N}{2}(1 + \epsilon)} \quad (48)$$

Cette expression donne le nombre de microétats accessibles en fonction de N et ϵ , où ϵ est lié à l'énergie totale E par la relation $\epsilon = E/(N\mu B)$.

- Q4.** Dans la limite où $N_+, N_- \gg 1$, nous pouvons utiliser l'approximation de Stirling pour le logarithme de la factorielle : $\ln N! \approx N \ln N - N$. L'entropie est donnée par la formule de Boltzmann $S = k_B \ln \Omega$. Donc

$$S = k_B \ln \binom{N}{N_+} \quad (49)$$

$$= k_B \ln \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!} \quad (50)$$

$$\approx k_B [N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-] \quad (51)$$

En utilisant les expressions de N_+ et N_- en fonction de N et ϵ trouvées précédemment, on obtient

$$S(N, \epsilon) = -Nk_B \left[\frac{1 + \epsilon}{2} \ln \frac{1 + \epsilon}{2} + \frac{1 - \epsilon}{2} \ln \frac{1 - \epsilon}{2} \right] \quad (52)$$

- a) Oui, l'entropie calculée est extensive car elle est proportionnelle à N et le terme proportionnelle à N dépend seulement de quantité intensive. Si on double le nombre d'ions N , l'entropie double également (à ϵ constant). On peut noter avec $s(\epsilon)$ l'entropie par nombre de spin et donc

$$S(E) = Nk_B s\left(\frac{E}{N\mu B}\right), \quad s(\epsilon) = \frac{1+\epsilon}{2} \ln \frac{1+\epsilon}{2} + \frac{1-\epsilon}{2} \ln \frac{1-\epsilon}{2} \quad (53)$$

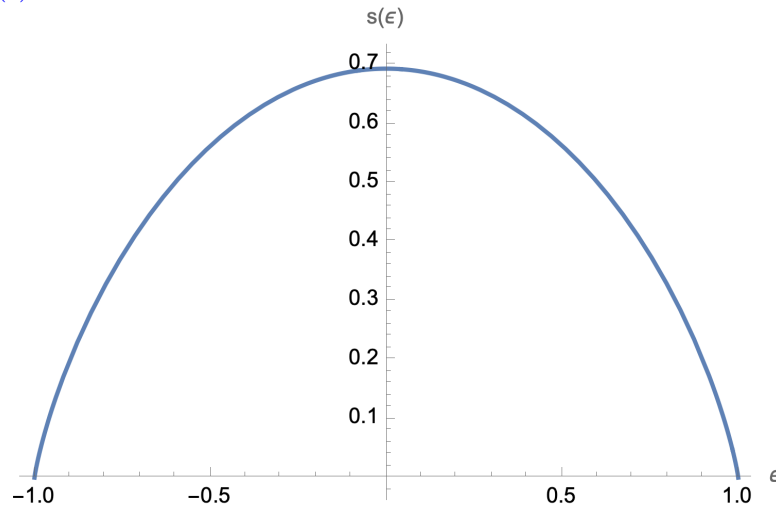
- b) Pour montrer que $S(E)$ présente un maximum pour N et \mathbf{B} fixés, nous devons calculer $\frac{\partial S}{\partial E}$ et trouver où cette dérivée s'annule. Rappelons que $\epsilon = \frac{E}{N\mu B}$, donc $\frac{\partial \epsilon}{\partial E} = \frac{1}{N\mu B}$.

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial E} = -Nk_B \left[\frac{1}{2} \ln \frac{1+\epsilon}{1-\epsilon} \right] \frac{1}{N\mu B} \quad (54)$$

$$= -\frac{k_B}{2\mu B} \ln \frac{1+\epsilon}{1-\epsilon} \quad (55)$$

Cette dérivée s'annule lorsque $\frac{1+\epsilon}{1-\epsilon} = 1$, c'est-à-dire lorsque $\epsilon = 0$, ce qui correspond à $E = 0$.

La fonction $s(\epsilon)$ aura donc l'allure suivante



- Q5.** La température est définie par $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$. D'après le calcul précédent :

$$\frac{1}{T} = -\frac{k_B}{2\mu B} \ln \frac{1+\epsilon}{1-\epsilon} \quad (56)$$

En réarrangeant cette équation, on obtient

$$\epsilon = \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (57)$$

où on a utilisé que $\tanh^{-1}(x) = \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right)$, identité valable pour $-1 < x < 1$.

Rappelons que $n_+ = \frac{1-\epsilon}{2}$ et $n_- = \frac{1+\epsilon}{2}$. En substituant l'expression de ϵ en fonction de T , on obtient :

$$n_+ = \frac{1}{2} \left(1 - \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \right) = \frac{e^{-\mu B/k_B T}}{e^{\mu B/k_B T} + e^{-\mu B/k_B T}} \quad (58)$$

$$n_- = \frac{1}{2} \left(1 + \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \right) = \frac{e^{\mu B/k_B T}}{e^{\mu B/k_B T} + e^{-\mu B/k_B T}} \quad (59)$$

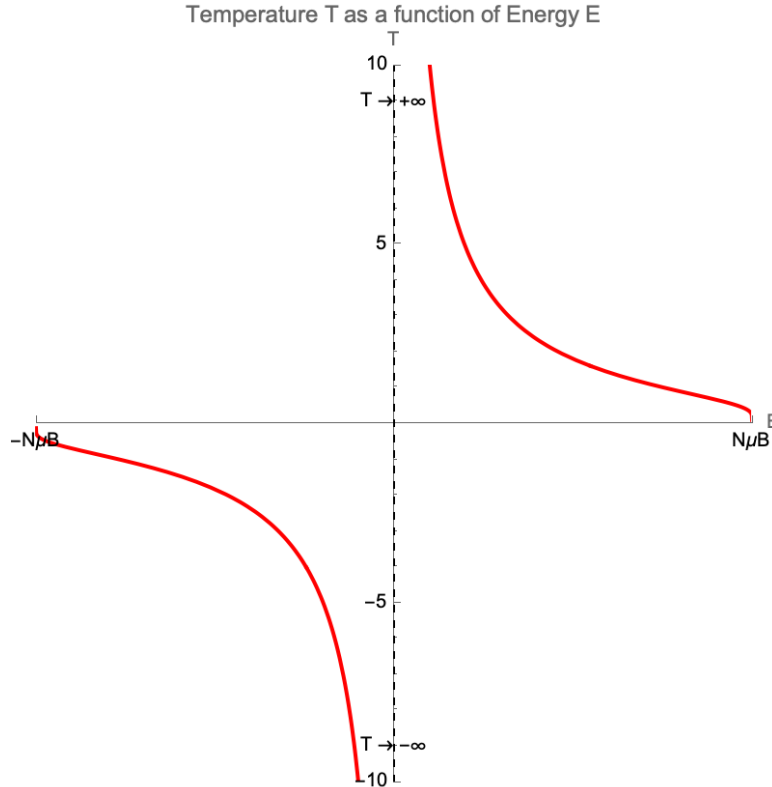
Ces expressions sont connues sous le nom de *loi de Curie* pour le paramagnétisme. Elles montrent comment la répartition des spins varie en fonction de la température

- à basse température, les spins s'alignent préférentiellement avec le champ magnétique.
- à haute température, la distribution tend vers une répartition équiprobable entre les deux orientations.

Q6. Pour tracer la température T en fonction de l'énergie E , nous utilisons la relation

$$T = \frac{2\mu B}{k_B \ln\left(\frac{1+\epsilon}{1-\epsilon}\right)} \quad (60)$$

où $\epsilon = E/(N\mu B)$.



La température peut prendre des valeurs négatives lorsque $E < 0$, c'est-à-dire lorsque plus de la moitié des spins sont orientés dans le sens opposé au champ magnétique.

Ce phénomène de température négative apparaît car nous avons un système à deux niveaux avec une énergie bornée. Lorsque plus de la moitié des spins sont dans l'état de haute énergie, l'ajout d'énergie au système diminue le nombre d'états accessibles, ce qui correspond à une température négative selon la définition thermodynamique $1/T = \partial S/\partial E$.

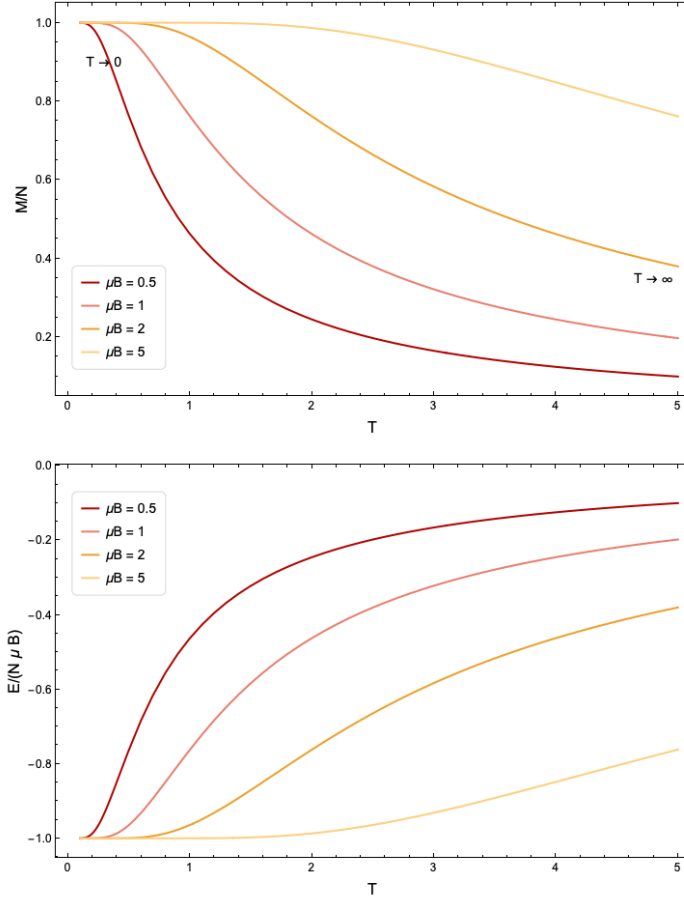
Dans un système réel prenant en compte tous les degrés de liberté, la température est toujours positive car l'énergie n'est pas bornée supérieurement. Les degrés de liberté supplémentaires (comme les vibrations des ions) fournissent un "réservoir" infini d'énergie, empêchant l'apparition de températures négatives.

Q7. L'aimantation M du système est donnée par

$$M = N\mu(n_+ - n_-) = N\mu \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \quad (61)$$

L'énergie du système peut s'exprimer en fonction de l'aimantation

$$E = -MB \quad (62)$$



Pour calculer la susceptibilité magnétique, nous dérivons M par rapport à B et prenons la limite $B \rightarrow 0$

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right) = \lim_{B \rightarrow 0} \left[N \mu^2 \frac{1}{k_B T} \left(1 - \tanh^2 \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \right) \right] = \frac{N \mu^2}{k_B T} \quad (63)$$

Cette expression est connue sous le nom de loi de Curie.

Q8. La probabilité P_+ pour qu'un porteur donné ait son moment magnétique parallèle au champ est égale à n_+ :

$$P_+ = \frac{e^{\mu B/k_B T}}{e^{\mu B/k_B T} + e^{-\mu B/k_B T}} = \frac{1}{1 + e^{-2\mu B/k_B T}} \quad (64)$$

L'énergie moyenne d'un ion est :

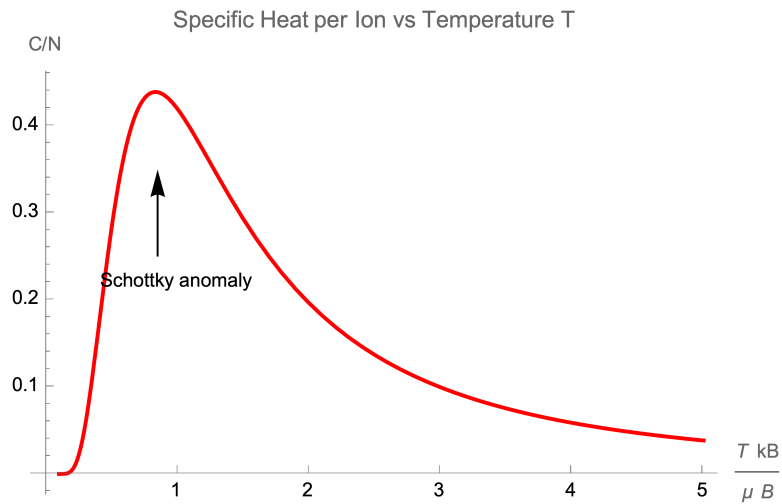
$$\langle E \rangle = \mu B (P_- - P_+) = -\mu B \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \quad (65)$$

Q9. La chaleur spécifique $C = dE / dT$ peut être calculée comme suit

$$C = \frac{dE}{dT} = -NB \frac{d}{dT} \left[\mu \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \right] \quad (66)$$

$$= NB \mu \frac{\mu B}{k_B T^2} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \quad (67)$$

$$= N k_B \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)^2 \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \quad (68)$$



On constate que la chaleur spécifique présente un pic à basse température (autour de $T \sim \mu B/k_B$) et tend vers zéro à haute température. Ce comportement est caractéristique d'un système à deux niveaux et est connu sous le nom d'anomalie de Schottky. Le pic de chaleur spécifique correspond à la température où les fluctuations thermiques deviennent suffisantes pour exciter significativement les spins du niveau fondamental vers le niveau excité. À haute température, tous les états sont presque également peuplés, et l'ajout de chaleur ne change plus significativement l'état du système, d'où la diminution de C .