

### TD #3 Distribution Canonique

**Exercice # 1 :** La dégénérescence des orbitales d de  $\text{Cr}^{3+}$  est levée par le champ de ligands, et l'hamiltonien (de spin) s'écrit :

$$\hat{H} = D \left( \hat{S}_z^2 - S \frac{S+1}{2} \hat{I} \right),$$

où  $D > 0$  est une constante avec  $S = 3/2$  (le cation est dans l'état, ou terme,  ${}^4F_{3/2}$ ).

1. Trouver la fonction de partition canonique  $Z_C$  d'un système constitué de  $N$  ions de ce type (sans interaction).
2. Calculer l'énergie interne du système.
3. Calculer l'entropie  $S$  ainsi que la capacité calorifique  $C$  de ce système.

**Exercice # 2 :** Un gaz classique dans un volume  $V$  est composé de  $N$  particules indépendantes et indiscernables. L'hamiltonien monoparticule est  $H = p^2/2m$ , avec  $m$  la masse de la particule et  $p$  le module de son impulsion. De plus, pour chaque particule, nous avons deux niveaux d'énergie internes : un niveau fondamental d'énergie 0 et de dégénérescence  $g_1$ , et un niveau excité d'énergie  $E > 0$  et de dégénérescence  $g_2$ .

1. Déterminer la fonction de partition canonique ainsi que la chaleur spécifique  $C_v$  en fonction de la température  $T$ .
2. Discuter la limite basse température et commenter le résultat final.

**Exercice # 3 :** Dans une approximation très grossière, une molécule diatomique peut être modélisée par un rotateur rigide<sup>1</sup>: deux billes liées par une tige indéformable (voir Fig. 1). Par conséquent, nous avons cinq degrés de liberté, c.-à-dire le mouvement du centre de masse (trois degrés) et les variables angulaires (deux degrés). La fonction de partition de ce système est le produit de celle du centre de masse (égale à celle d'une particule libre) et de la contribution due à la partie angulaire. Considérer uniquement la partie angulaire et déterminer l'énergie interne  $U$  et la chaleur spécifique  $C$  dues aux contributions rotationnelles pour un gaz de molécules hétéronucléaires diatomiques. Répétez le calcul pour des molécules homonucléaires. Discutez à la fois les cas classique et quantique.

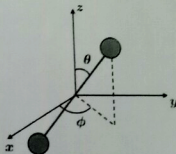


Fig. 1: Modèle d'une molécule diatomique.

<sup>1</sup> On rappelle que l'hamiltonien du rotateur rigide est de la forme :  $H = \frac{L^2}{2I} = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta}$  où  $p_\theta$  et  $p_\phi$  sont les moments conjugués associés aux coordonnées généralisées  $\theta$  et  $\phi$ .  $I$  et  $L$  étant le moment d'inertie et le moment cinétique de la molécule respectivement.