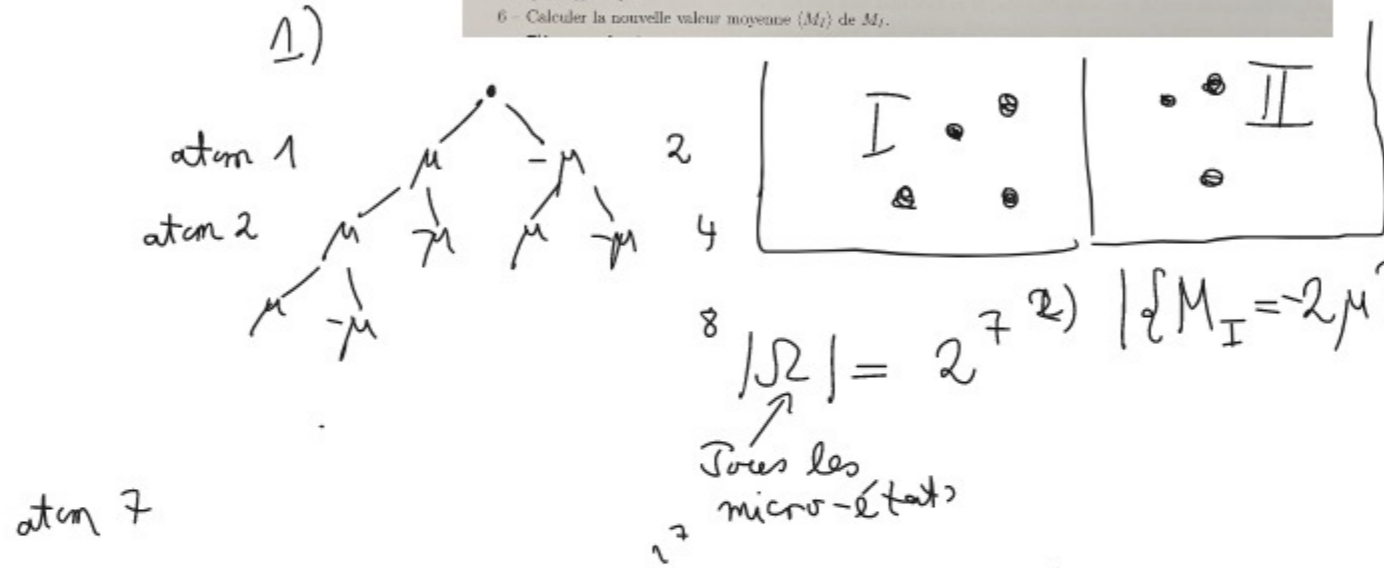


### 1 Fluctuation de moments magnétiques

On considère un système de sept atomes. Le moment magnétique  $\mu_i$  de chaque atome  $i = 1, 2, \dots, 7$  fluctue et peut valoir  $+\mu$  ou  $-\mu$ . Les interactions entre les moments magnétiques sont négligées, on suppose le champ magnétique extérieur nul. Le système est composé de deux sous-systèmes : le sous-système I qui contient quatre atomes et le sous-système II qui en contient trois. On suppose que tous les micro-états du système sont équiprobables.

- 1 - Calculer le nombre  $\Omega$  de micro-états accessibles du système.
  - 2 - Calculer la probabilité  $Pr(M_I = -2\mu)$  pour que  $M_I = -2\mu$ , où  $M_I = \sum_{i=1}^4 \mu_i$  est le moment total du sous-système I.
  - 3 - Calculer la valeur moyenne  $\langle M_I \rangle$  de  $M_I$ .
- On suppose maintenant que l'on impose un moment magnétique total  $M_I + M_{II}$  égal à  $\mu$ . Tous les micro-états qui vérifient cette contrainte sont équiprobables.
- 4 - Calculer le nouveau nombre  $\Omega$  de micro-états accessibles du système.
  - 5 - Calculer la nouvelle probabilité  $Pr(M_I = -2\mu)$  pour que  $M_I = -2\mu$ . Quelle est la probabilité  $Pr(M_{II} = 3\mu)$  que  $M_{II} = 3\mu$ ?
  - 6 - Calculer la nouvelle valeur moyenne  $\langle M_I \rangle$  de  $M_I$ .



$$3) \langle M_Z \rangle = 4\mu \cdot P(M_I = 4\mu) + (-4\mu) P(M_I = -4\mu) + 2\mu P(M_I = 2\mu) + (-2\mu) P(M_I = -2\mu) + 0\mu (P(M_I = 0))$$

$$= 4\mu \cdot \frac{1}{16} + (-4\mu) \cdot \frac{1}{16} + 2\mu \cdot \frac{1}{4} - 2\mu \cdot \frac{1}{4}$$

$$|\{M_I = -2\mu\}| = |\{(-\mu, -\mu, \mu, \mu), (-\mu, \mu, -\mu, -\mu), (-\mu, \mu, \mu, -\mu), (\mu, \mu, \mu, \mu)\}| = \binom{4}{1} = \binom{4}{3} = 4$$

$$Pr(M_I = -2\mu) = \frac{|\{M_I = -2\mu\}|}{|\Omega_I|} = \frac{4}{2^4} = \frac{4}{16} = \frac{1}{4}$$

$\leftarrow$  car 4 atomes dans I

= 0

$N_+ + N_- = 7$

4)  $M_1 + M_2 = \mu$

$N_+$  = Nombre d'atomes dans état  $\uparrow$

$N_- = 11 \quad \uparrow \quad \downarrow \quad \mu$

$N_+ \cdot \mu - N_- \cdot \mu = \mu$

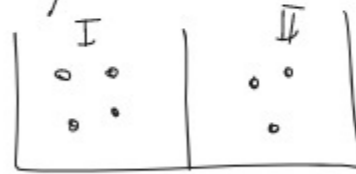
$N_+ \cdot \mu - (7 - N_+) \cdot \mu = \mu$

$N_+ \mu - 7\mu + \mu N_+ = \mu$

$2N_+ \mu = 8\mu$

$2N_+ = 8$

$N_+ = 4 \Rightarrow N_- = 3$



$\Omega = \binom{7}{4} = \frac{7!}{4!(7-4)!} = \frac{5 \cdot 6 \cdot 7}{2 \cdot 3} = 35$

Calculatrice

$7 \overset{\text{Shift}}{\div} 4 = 35$

5)  $\{M_I = -2\mu\} = \{( \mu, \mu, \mu, \mu ), ( -\mu, \mu, \mu, -\mu ), \dots \}$   
= 4

$P(M_I = -2\mu) = P(M_I = -2\mu, M_{II} = 3\mu) =$

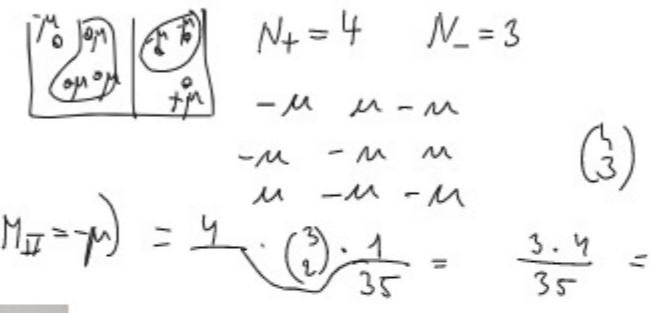
$\frac{4 \cdot 1}{35}$

6)  $\langle M_I \rangle = -2\mu \cdot \frac{4}{35} + 2\mu \cdot P(M_I = 2\mu) + 4\mu \cdot P(M_I = 4\mu)$

$= -\frac{8\mu}{35} + \frac{2\mu}{35} + \frac{4\mu}{35}$

$= \frac{20}{35} \mu = \frac{4}{7} \mu$

$N_+ = 4 \quad \frac{4 \cdot 1}{35}$   
 $N_- = 3$



**1 □ Fluctuation de moments magnétiques**

On considère un système de  $n$  spins atomiques. Les spins atomiques  $s_i$  de chaque atome ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) peuvent avoir  $-\mu$  ou  $+\mu$ . Les atomes interagissent entre eux de manière négligeable, on suppose le champ magnétique extérieur nul. Le système est occupé par deux sous-ensembles  $I$  et  $II$  qui contiennent quatre états et le sous-ensemble  $II$  est en contact avec  $I$ . On suppose que tous les micro-états du système sont équiprobables.

- Calculer le nombre  $\Omega$  de micro-états accessibles du système.
- Calculer la probabilité  $P(M_I = -2\mu)$  pour que  $M_I = -2\mu$ , où  $M_I = \sum_{i \in I} s_i$  est le moment total du sous-ensemble  $I$ .
- Calculer la valeur moyenne  $\langle M_I \rangle$  de  $M_I$ .

On suppose maintenant que l'on rajoute un moment magnétique  $\mu$  à la fois à  $M_I$  et  $M_{II}$  (sans modifier les états qui restent cette fois-ci en contact et équiprobables).

- Calculer à nouveau le nombre  $\Omega$  de micro-états accessibles du système.
- Calculer la nouvelle probabilité  $P(M_I = -2\mu)$  pour que  $M_I = -2\mu$ . Quelle est la probabilité  $P(M_{II} = 3\mu)$  que  $M_{II} = 3\mu$ ?
- Calculer la nouvelle valeur moyenne  $\langle M_I \rangle$  de  $M_I$ .

## 2 □ Le cristal paramagnétique parfait

Soit un système de  $N$  spins  $\frac{1}{2}$  portés par des atomes localisés aux nœuds d'un réseau cristallin et plongés dans un champ magnétique  $B$ . On néglige les interactions entre les spins. Ce système de particules indépendantes est isolé à l'énergie  $E$ , donnée par

$$E = - \sum_{j=1}^N \mu B s_j \quad \text{avec } s_j = \pm 1.$$

discernables  $\rightarrow$  Tous les atomes ont leur propre place

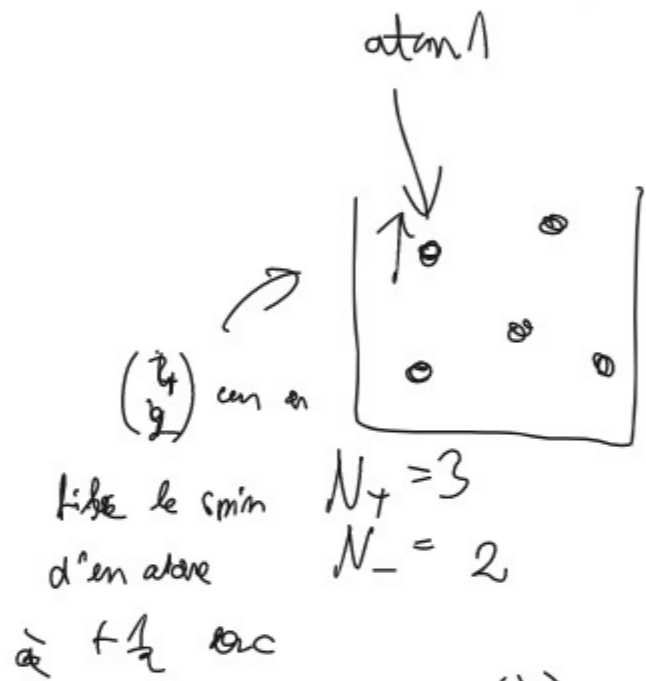
- 1 - Les atomes sont-ils discernables ou indiscernables?
- 2 - Quels sont les paramètres extérieurs?  $\leftarrow B$
- 3 - Pour commencer considérons  $N = 5$  spins isolés à l'énergie  $E = -\mu B$ . Quel est le nombre  $\Omega$  de micro-états accessibles au système? Que vaut la moyenne  $\langle s_j \rangle$  d'un spin?

Généralisons au cas d'un système de  $N$  spins indépendants à l'énergie  $E$ .

- 4 - Soit  $N_+$  le nombre de spins parallèles au champ magnétique ( $s_j = +1$ ) et  $N_-$  le nombre de spins antiparallèles au champ magnétique ( $s_j = -1$ ). Exprimer  $E$  en fonction de  $N$  et  $N_+$ .
- 5 - Quel est le nombre de micro-états accessibles  $\Omega(N, E)$ ?

Éléments de réponse :

$$N_+ + N_- = 5$$



3)  $N_+$  = nombre d'atomes avec spin  $+1$   
 $N_- = 1 \quad 1 \quad 1 \quad -1$

$$N_+ + N_- = N = 5$$

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

Prends  $j=1$ : (Même chose pour  $j=2$ )

$$= -(N_+ \mu - N_- \mu) B = -\mu B \quad | : B$$

$$\langle s_j \rangle = \langle s_1 \rangle = 1 P(s_1 = 1) - 1 P(s_1 = -1) \Rightarrow -N_+ \mu + 5 \mu - N_- \mu = -\mu$$

$$\Rightarrow 5 - 2N_+ = -1$$

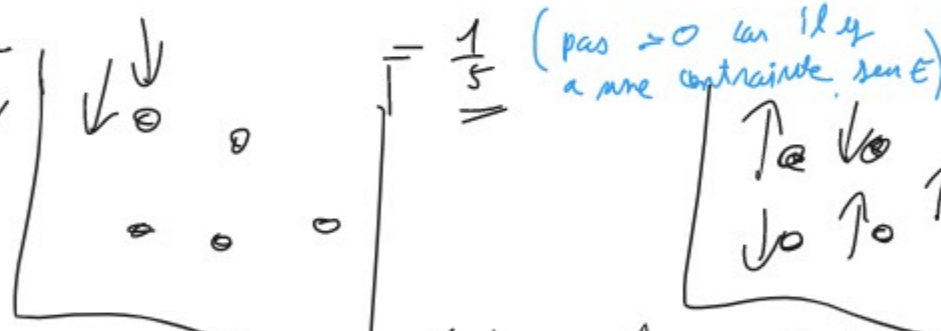
$$\binom{4}{2} = \frac{4!}{2!(4-2)!}$$

$$= \frac{6}{10} - \frac{4}{10}$$

$$\Rightarrow -2N_+ = -1 - 5$$

$$\Rightarrow \boxed{N_+ = 3} \quad \boxed{N_- = 2}$$

$$= \frac{3 \cdot 4}{2} = 6 \checkmark$$



$$N_+ = 3 \quad N_- = 2$$

$$\langle s_2 \rangle = \frac{1}{5} = \langle s_3 \rangle = \langle s_4 \rangle = \langle s_5 \rangle$$

$$|\Omega| = \binom{5}{3} = \frac{5!}{3!(5-3)!} = \frac{4 \cdot 5}{2} = 10$$

Sans contrainte (avec E) :

$$\langle s_1 \rangle = 1 P(s_1 = 1) - 1 P(s_1 = -1)$$

$$= 1 \cdot \frac{1}{2} - 1 \cdot \frac{1}{2} = 0$$

## 2 □ Le cristal paramagnétique parfait

Soit un système de  $N$  spins  $\frac{1}{2}$  portés par des atomes localisés aux nœuds d'un réseau cristallin et plongés dans un champ magnétique  $\mathbf{B}$ . On néglige les interactions entre les spins. Ce système de particules *indépendantes* est isolé à l'énergie  $E$ , donnée par

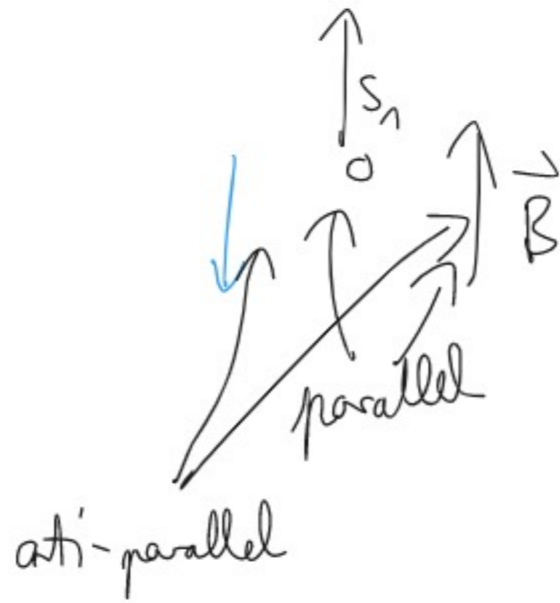
$$E = - \sum_{j=1}^N \mu B s_j \quad \text{avec } s_j = \pm 1.$$

- 1 - Les atomes sont-ils discernables ou indiscernables ?
- 2 - Quels sont les paramètres extérieurs ?
- 3 - Pour commencer considérons  $N = 5$  spins isolés à l'énergie  $E = -\mu B$ . Quel est le nombre  $\Omega$  de micro-états accessibles au système ? Que vaut la moyenne  $\langle s_j \rangle$  d'un spin ?

Généralisons au cas d'un système de  $N$  spins indépendants à l'énergie  $E$ .

- 4 - Soit  $N_+$  le nombre de spins parallèles au champ magnétique ( $s_j = +1$ ) et  $N_-$  le nombre de spins antiparallèles au champ magnétique ( $s_j = -1$ ). Exprimer  $E$  en fonction de  $N$  et  $N_+$ .
- 5 - Quel est le nombre de micro-états accessibles  $\Omega(N, E)$  ?

Éléments de réponse :



4)

$$E = -(N^+ - N_-) \mu B =$$

$$= -(N^+ - (N - N^+)) \mu B =$$

$$= -(N^+ - N + N^+) \mu B$$

$$= (N - 2N^+) \mu B$$

$$E = (N - 2N^+) \mu B$$

6) Sans contrainte:  $|\Omega| = 2^N$

Avec contrainte l'énergie E:

$$|\Omega| = |\Omega(N, E)| = \binom{N}{N^+} = \frac{N!}{N^+! (N - N^+)!} = \frac{N!}{\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{E}{\mu B} - N\right)\right)! \left(N + \frac{1}{2} \left(\frac{E}{\mu B} - N\right)\right)!}$$

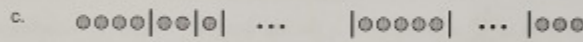
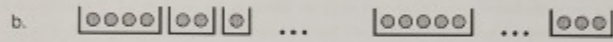
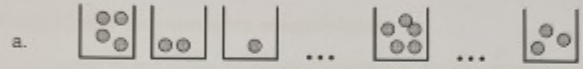
$$N^+ = \left(\frac{E}{\mu B} - N\right) \cdot \frac{-1}{2}$$

### 3 Dés et billes

- 1 - On lance trois dés (un rouge, un vert et un bleu) et on obtient un total de 11. Combien y a-t-il de façons différentes d'obtenir ce résultat ?  
 2 - On répartit 11 billes entre trois boîtes (une rouge, une verte et une bleue), le nombre de billes par boîte n'étant pas limité. On caractérise une répartition par le nombre de billes présentes dans chaque boîte. On peut ne mettre aucune bille dans une boîte. Calculer le nombre de répartition différentes, selon que les billes sont discernables ou non. Comparer au cas précédent : qu'est-ce qui fait la différence ?

- 3 - On veut généraliser le calcul précédent au cas de  $n$  billes et  $N$  boîtes. En vous inspirant des trois dessins suivants, expliquer pourquoi ils représentent tous le même système de  $n$  billes dans  $N$  boîtes, et en déduire que le nombre de répartition différentes cherché lorsque les billes sont indiscernables est donné par

$$\frac{(N+n-1)!}{n!(N-1)!}$$



- 4 - Comment est modifié ce résultat si les billes sont discernables ?  
 5 - Comment est modifié ce résultat si on ne peut pas mettre plus qu'une bille (indiscernable) par boîte ( $N > n$ ) ?  
 6 - Qu'advient-il des résultats précédents lorsque  $N \gg n$  ?

	$v$	$b$
	6	4
pour $n=1$	5	5
	4	6
	3	6
$n=2$	5	4
	4	5
	5	3
	3	5
	4	4
	6	2
$n=3$	2	6
	6	1
	1	6
	5	2
$n=4$	2	5
	3	4
	4	3
	5	1
	1	5
$n=5$	4	2
	2	4
	3	3
	5	1
$n=6$	3	2
	2	3
	1	4
	4	1

$$\Omega = \{(5, 5, 1), (1, 5, 5), (5, 1, 5), (4, 4, 3), (4, 3, 4), (3, 4, 4), \dots\}$$

$$|\Omega| = \sum_{r=1}^6 \left| \left\{ (v, b) \in \{1, \dots, 6\}^2 \mid \begin{array}{l} r + v + b = 11 \\ v + b = 11 - r \end{array} \right\} \right|$$

$$= |A_1| + |A_2| + |A_3| + |A_4| + |A_5| + |A_6|$$

$$= 3 + 4 + 5 + 6 + 5 + 4$$

$$= 27 \quad \checkmark$$

3 Dés et billes

- 1 - On lance trois dés (un rouge, un vert et un bleu) et on obtient un total de 11. Combien y a-t-il de façons différentes d'obtenir ce résultat ?  
 2 - On répartit 11 billes entre trois boîtes (une rouge, une verte et une bleue), le nombre de billes par boîte n'étant pas limité. On caractérise une répartition par le nombre de billes présentes dans chaque boîte. On peut ne mettre aucune bille dans une boîte. Calculer le nombre de répartition différentes, selon que les billes sont discernables ou non. Comparer au cas précédent : qu'est-ce qui fait la différence ?

2) Billes indiscernables:

$$|\Omega| = \left| \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{001001}_{\substack{2 \text{ billes dans } r \\ 2 \text{ billes dans } v}} \underbrace{0000000}_{7 \text{ billes dans } b}, \\ 110000000000, \\ \vdots \end{array} \right\} \right|$$

= tous les suites à 0 et 1 avec deux uns et 11 zéros.

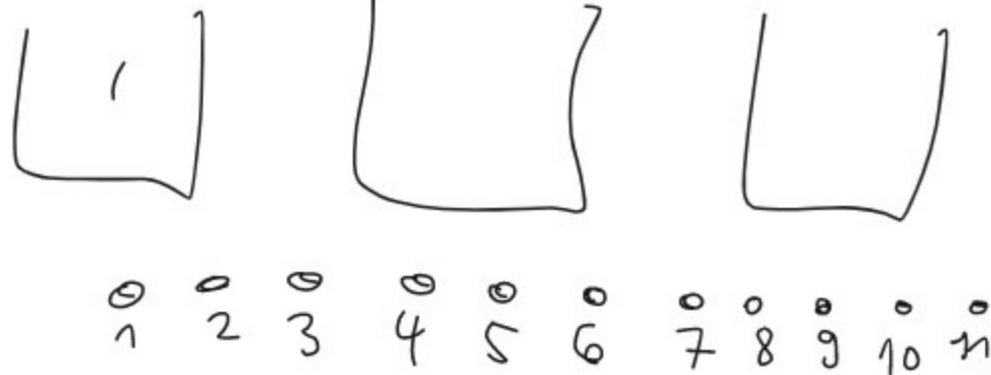
$$= \binom{13}{2} = \frac{13!}{2!11!} = \frac{12 \cdot 13}{2} = 6 \cdot 13 = 78$$

$$\frac{1}{1} \frac{1}{2} \frac{1}{3} \frac{1}{4} \frac{1}{5} \frac{1}{6} \frac{1}{7} \frac{1}{8} \frac{1}{9} \frac{1}{10} \frac{1}{11} \frac{1}{12} \frac{1}{13}$$

$\binom{13}{2}$

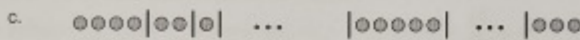
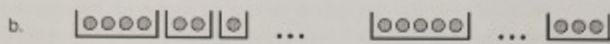
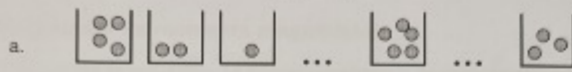
Billes discernables:

$$|\Omega| = 3^{11} = 177147$$



- 3 - On veut généraliser le calcul précédent au cas de  $n$  billes et  $N$  boîtes. En vous inspirant des trois dessins suivants, expliquer pourquoi ils représentent tous le même système de  $n$  billes dans  $N$  boîtes, et en déduire que le nombre de répartition différentes cherché lorsque les billes sont indiscernables est donné par

$$\frac{(N+n-1)!}{n!(N-1)!}$$



- 4 - Comment est modifié ce résultat si les billes sont discernables ?  
 5 - Comment est modifié ce résultat si on ne peut pas mettre plus qu'une bille (indiscernable) par boîte ( $N > n$ ) ?  
 6 - Qu'advient-il des résultats précédents lorsque  $N \gg n$  ?

$n$  billes,  $N$  boîtes  
 ↑  
 3. indiscernables

$$|\Omega| = \left\{ \begin{array}{l} \text{tous les suites à 0 et 1} \\ \text{avec } N-1 \text{ 1 et } n \text{ 0} \end{array} \right\}$$

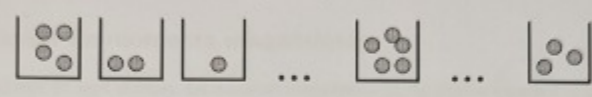
⇒  $N$  espaces entre les  $(N-1)$  1  
 ← taille de toute la suite

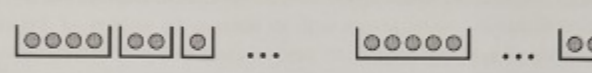
$$= \binom{n+N-1}{N-1} = \frac{(N+n-1)!}{(N-1)! (n+1)!} = \frac{(N+n-1)!}{(N-1)! (n+N-1-n)!} = \frac{(N+n-1)!}{n! (N-1)!}$$

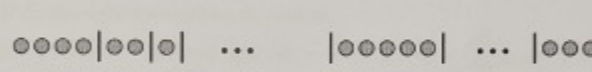
$$\binom{N-1}{m} = \frac{(N-1)!}{m!(N-m)!} = \frac{(N-1)!}{(m+1-1)!(N-1-m+1)!}$$

3 - On veut généraliser le calcul précédent au cas de  $n$  billes et  $N$  boîtes. En vous inspirant des trois dessins suivants, expliquer pourquoi ils représentent tous le même système des  $n$  billes dans  $N$  boîtes, et en déduire que le nombre de répartition différentes cherché lorsque les billes sont indiscernables est donné par

$$\frac{(N+n-1)!}{n!(N-1)!}$$

a. 

b. 

c. 

4 - Comment est modifié ce résultat si les billes sont discernables?  
 5 - Comment est modifié ce résultat si on ne peut pas mettre plus qu'une bille (indiscernable) par boîte ( $N > n$ )?  
 6 - Qu'advient-il des résultats précédents lorsque  $N \gg n$ ?

4)  $N^m$

$3^n$   $N=6$

5)  $\binom{N}{n}$  Billes discernables



Billes discernables:

$n=2$   $|\Omega| = 6 \cdot 5$   $n$  facteurs

$$|\Omega| = N(N-1)(N-2)\dots(N-m+1) = \frac{N!}{(N-m)!}$$

$10 \cdot 9 \cdot 8 = \frac{10!}{7!}$

6) Billes discernables:  $N \gg n$

$|\Omega| \approx N^m$

Billes indiscernables:  
 $\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-m)!}$

#### 4 Ortho et para hydrogène - 1

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 un seul état de spin dont on prendra l'énergie comme origine ; la forme ortho présente trois états distincts, de même énergie  $\epsilon > 0$ . On considère un échantillon d'hydrogène solide, constitué de  $N$  molécules, fixes et discernables, faiblement couplées. On ne s'intéresse qu'aux états de spin ortho et para. Le système est isolé et son énergie (de spins) vaut  $E \gg \epsilon$ .

- 1 - Sur quel domaine peut varier l'énergie  $E$  ?
- 2 - Calculer le nombre  $\Omega(E)$  de micro-états d'énergie  $E = n\epsilon$ .
- 3 - Dans l'hypothèse où  $N$  et  $n$  sont très grands, calculer l'entropie  $S(E, N)$  du système.
- 4 - En déduire la température  $T$  en fonction de  $E, N, \epsilon$  et  $k_B$ .

À l'équilibre thermodynamique, cette température de spins est égale à la température du matériau.

- 5 - À température ambiante, on mesure environ une répartition de 70% d'ortho- $H_2$  et 30% de para- $H_2$ . En déduire un ordre de grandeur de l'écart énergétique  $\epsilon$  entre les formes para et ortho.
- 6 - On lit souvent que « l'ortho-hydrogène est instable à basse température, et se transforme spontanément en para-hydrogène avec le temps, ce qui libère de la chaleur indésirable. » Comprenez-vous cette assertion ? Estimer à 20 K la fraction ortho/para.

$E = \epsilon$   
 ortho = 3 options  
 para = 1 option  
 $\uparrow E=0$   
 $0 \leq E \leq N\epsilon$   
 N molécules

2)  $n =$  nombre de spins dans l'état ortho

$n$  en ortho  
 $N-n$  en para

$$|\Omega| = \binom{N}{n} \cdot 3^n \cdot 1^{N-n}$$

choisir  $n$  molécules parmi  $N$  en état ortho

3)  $S = k_B \ln(\Omega)$

$$= k_B \ln\left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot 3^n\right)$$

$$= k_B \ln\left[\frac{N!}{\left(\frac{E}{\epsilon}\right)!(N-\frac{E}{\epsilon})!} \cdot 3^{E/\epsilon}\right]$$

$$E = n \cdot \epsilon$$

$$n = \frac{E}{\epsilon}$$

$$= k_B \left[ \ln(N!) - \ln\left(\frac{E}{\epsilon}\right)! - \ln\left(N - \frac{E}{\epsilon}\right)! + \ln\left(3^{E/\epsilon}\right) \right]$$

$$= k_B \left[ N \ln(N) - N - \left(\frac{E}{\epsilon} \ln\left(\frac{E}{\epsilon}\right) - \frac{E}{\epsilon}\right) - \left(N - \frac{E}{\epsilon}\right) \ln\left(N - \frac{E}{\epsilon}\right) + \frac{E}{\epsilon} \ln 3 \right]$$

$$\ln(A!) \approx A \ln(A) - A$$