

EXERCICES

— CHAPITRE 2 —

Exercice 2.1 : Espace des phases

On considère un oscillateur harmonique à 1D, dont on note x et p la position et l'impulsion. L'oscillateur est isolé et a une énergie E . On note ω sa fréquence, et m sa masse.

- Quel est le hamiltonien $H(x, p)$ du système ?
- Montrez que l'espace des phases correspond à une ellipse dans le plan (x, p) .
- En supposant que tous les points de l'espace des phases sont équiprobables, montrez que la distribution dans l'espace des phases prend la forme

$$\rho(x, p) = \frac{\omega}{2\pi} \delta \left(E - \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right).$$

Exercice 2.2 : Quantification

On considère une particule libre non-relativiste de masse m dans une boîte cubique de volume $V = L^3$. Montrez que, pour des conditions aux limites de Dirichlet (c.-à-d. des conditions aux limites de bords durs), les états quantiques stationnaires sont de la forme

$$\psi_{n_x, n_y, n_z}(\mathbf{r}) = \psi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \left(\frac{2}{L} \right)^{3/2} \sin \left(\frac{n_x \pi x}{L} \right) \sin \left(\frac{n_y \pi y}{L} \right) \sin \left(\frac{n_z \pi z}{L} \right),$$

avec n_x , n_y et n_z des entiers naturels strictement positifs. Montrez que les énergies correspondantes s'écrivent

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2).$$

Exercice 2.3 : Systèmes à deux niveaux

On considère N systèmes à deux niveaux sans interaction, pouvant chacun se trouver dans deux états $|\pm\rangle$ d'énergie $\pm\varepsilon$.

- Décrivez les microétats du système. Quel est le nombre total de microétats ?
- Quel est le spectre des énergies ?
- Soit n_{\pm} le nombre de systèmes à deux niveaux dans l'état $|\pm\rangle$. Exprimez n_+ et n_- en fonction de N , ε , et de l'énergie totale E .
- En déduire la dégénérescence des niveaux d'énergie.
- En déduire une expression de la densité d'états.

Exercice 2.4 : Densité d'états d'une particule libre non-relativiste

On considère une particule libre non-relativiste, de masse m et de spin s , dans un espace à d dimensions et confinée dans une boîte de volume $V = L^d$. Dans la suite, on appelle $g_s = 2s + 1$ la dégénérescence de spin.

- En utilisant des conditions aux limites périodiques, montrez que la relation de dispersion de la particule correspond à celle d'ondes planes,

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}, \quad \text{avec } \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_1, \dots, n_d), \quad n_i \in \mathbb{Z}.$$

- (b) En supposant que le spectre est suffisamment dense (c.-à.-d. l'écart typique \hbar^2/mL^2 entre niveaux d'énergie est petit par rapport aux autres échelles caractéristiques du problème), montrez que la densité d'états intégrée peut s'écrire comme

$$\Phi(E) \simeq \frac{g_s}{\hbar^d} \int_V d^d \mathbf{r} \int d^d \mathbf{p} \theta \left(E - \frac{p^2}{2m} \right). \quad (1)$$

- (c) On rappelle que l'hypersphère de rayon R dans \mathbb{R}^d est le domaine défini par $x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_d^2 \leq R^2$. Son volume est donné par $V_d(R) = \mathcal{V}_d R^d$, où

$$\mathcal{V}_d = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2 + 1)} \quad (2)$$

est le volume de l'hypersphère de rayon unité, et où

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty dt t^{z-1} e^{-t}, \quad \text{Re } z > 0,$$

est la fonction Gamma d'Euler. On a la relation fonctionnelle $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$. En particulier, $\Gamma(n+1) = n!$ pour n un entier naturel, et $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$. En déduire que

$$\Phi(E) = \frac{g_s L^d}{\Gamma(d/2 + 1)} \left(\frac{mE}{2\pi\hbar^2} \right)^{d/2}.$$

- (d) Déduire de la question précédente une expression de la densité d'état $\rho(E)$. Explicitez en particulier les cas $d = 1, 2, 3$.

Exercice 2.5 : Densité d'états d'une particule libre ultra-relativiste

On considère une particule ultra-relativiste en dimension d , décrite par la relation de dispersion $E_{\mathbf{p}} = c|\mathbf{p}|$, où \mathbf{p} est l'impulsion de la particule et c la vitesse de la lumière. Dans la suite, on appelle g_s le facteur de dégénérescence de spin.

- (a) On admettra que la surface d'une hypersphère de rayon unité en dimension d est donnée par $\mathcal{S}_d = d\mathcal{V}_d$, où \mathcal{V}_d est son volume, dont l'expression est donnée à l'équation (2). Montrez que

$$\mathcal{S}_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)}.$$

- (b) Par un calcul semiclassique direct, calculez la densité d'états $\rho(E)$. Explicitez en particulier les cas $d = 1, 2, 3$.

Exercice 2.6 : Gaz parfait

On considère un gaz composé de N particules identiques de masse m et sans spin, libres et sans interaction, confinées dans une boîte de volume V .

- (a) Déterminez la densité d'états intégrée $\Phi(E)$ du gaz à la limite semiclassique.
 (b) On donne la formule de Stirling

$$n! \underset{(n \gg 1)}{\simeq} \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e} \right)^n, \quad \ln n! \underset{(n \gg 1)}{\simeq} n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n).$$

Dans la limite $N \gg 1$, montrez que

$$\Phi(E) \simeq \frac{e^{5N/2}}{\sqrt{6\pi N}} \left(\frac{V}{N} \right)^N \left(\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right)^{3N/2}. \quad (3)$$

Exercice 2.7 : Modèle d'Einstein

On considère le modèle d'Einstein, décrivant des atomes indépendants attachés aux N nœuds d'un réseau tri-dimensionnel par des forces harmoniques (pulsation ω), et dont le hamiltonien s'écrit

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \mathbf{r}_i^2 \right), \quad (4)$$

où \mathbf{r}_i correspond à l'écart à la position d'équilibre de l'atome i , et où \mathbf{p}_i est le moment conjugué. Calculez la densité d'états intégrée semiclassique pour ce modèle.

— CHAPITRE 4 —

Exercice 4.1 : Cristal paramagnétique dans l'ensemble microcanonique

On considère le modèle de cristal paramagnétique suivant : un solide composé de $N \gg 1$ atomes forme un réseau cristallin, où chaque atome $i = 1, \dots, N$ porte un moment magnétique $\mathbf{m}_i = \gamma \mathbf{S}_i$ proportionnel au spin de l'électron \mathbf{S}_i , avec γ le facteur gyromagnétique. Pour simplifier, on suppose ici que le spin est égal à $s = 1/2$. Le spin i peut donc se trouver dans deux états quantiques, $|+\rangle_i$ (spin up) et $|-\rangle_i$ (spin down), tels que $S_{z,i} = \pm \hbar/2$. On néglige les interactions entre les spins, et l'on suppose que le cristal est soumis à un champ magnétique extérieur $\mathbf{B} = B \hat{z}$. Le hamiltonien du système prend donc la forme

$$H = - \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B} = -\gamma B \sum_{i=1}^N S_{z,i}.$$

- (a) Montrez qu'à la limite thermodynamique ($N \gg 1$), l'entropie microcanonique est bien extensive et a pour expression

$$S^*(E, B, N) = N k_B \left[\ln 2 - \frac{(1 - \xi) \ln(1 - \xi) + (1 + \xi) \ln(1 + \xi)}{2} \right],$$

où $\xi = E/N\varepsilon_B$ avec $\varepsilon_B = \hbar\gamma B/2$.

- (b) Tracez $S^*(E, B, N)$ en fonction de ξ et commentez votre résultat.
(c) Calculez la température microcanonique T^* du système. Tracez T^* en fonction de ξ . Commentez.
(d) En remarquant que l'énergie magnétique est $dE_m = -MdB$ avec M l'aimantation du système, justifiez l'identité $M^* = T^*(\partial S^*/\partial B)$, et en déduire une expression de M^* . Commentez.
(e) Montrez que l'entropie par spin s'exprime en fonction de deux probabilités p_+ et p_- (que l'on définira) comme

$$S_{\text{spin}} = -k_B (p_+ \ln p_+ + p_- \ln p_-).$$

Interprétez ce résultat. Exprimez p_+ et p_- en fonction du rapport $\varepsilon_B/k_B T^*$, et discutez des cas limites.

Exercice 4.2 : Gaz parfait dans l'ensemble microcanonique

- (a) À partir du résultat (3) de l'exercice 2.6, démontrez la formule de Sackur-Tetrode pour l'entropie du gaz parfait à la limite thermodynamique :

$$S^*(E, V, N) = N k_B \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N} \left[\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N} \right]^{3/2} \right) \right\}. \quad (5)$$

- (b) En déduire la température T^* et la pression p^* microcanoniques du gaz.

- (c) On introduit la densité de particules $n = N/V$ ainsi que la longueur d'onde thermique de de Broglie

$$\Lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}. \quad (6)$$

Montrez que l'on peut réécrire l'équation (5) comme

$$S^* = Nk_B \left[\frac{5}{2} - \ln(n\Lambda_T^3) \right]. \quad (7)$$

En déduire que la formule de Sackur–Tetrode n'est que valable dans le *régime dilué*, où $n \lesssim \Lambda_T^{-3}$. En particulier, discutez des cas haute température/basse densité et basse température/haute densité.

Exercice 4.3 : Modèle d'Einstein dans l'ensemble microcanonique

Calculez $S^*(E, N)$ dans le régime semiclassique pour le modèle d'Einstein introduit dans l'exercice 2.7. En déduire T^* . Discutez le régime de validité de votre résultat.

Exercice 4.4 : Fluctuations de l'énergie dans l'ensemble canonique

Dans l'ensemble canonique, on définit la variance de l'énergie par

$$\text{Var}_c(E) = \langle E^2 \rangle_c - \langle E \rangle_c^2,$$

et la capacité calorifique (à volume constant) comme

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle_c}{\partial T}. \quad (8)$$

Montrez dans un premier temps que

$$\text{Var}_c(E) = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}.$$

En déduire la relation

$$\text{Var}_c(E) = k_B T^2 C_V.$$

Exercice 4.5 : Capacité calorifique

Montrez que la capacité calorifique C_V , définie par l'équation (8), est reliée à l'énergie libre F et à l'entropie canonique S^c via

$$C_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = T \frac{\partial S^c}{\partial T}.$$

Exercice 4.6 : Modèle d'Einstein dans l'ensemble canonique

On reprend le modèle d'Einstein introduit à l'exercice 2.7, et l'on cherche à décrire la contribution des vibrations du réseau à la capacité calorifique du solide. On admettra que le spectre du hamiltonien (4) se met sous la forme

$$E_{n_1 \dots n_N} = \hbar\omega \sum_{i=1}^N \left(n_i + \frac{3}{2} \right),$$

où $n_i = n_{x,i} + n_{y,i} + n_{z,i}$, avec $n_{x,i}$, $n_{y,i}$ et $n_{z,i}$ des entiers naturels ($i = 1, \dots, N$).

- Calculez la fonction de partition canonique Z .
- En déduire l'énergie libre F , l'entropie canonique S^c et l'énergie moyenne $\langle E \rangle_c$ du système. Tracez $\langle E \rangle_c$ en fonction de $k_B T / \hbar\omega$.
- Calculez la capacité calorifique (à volume constant) C_V du système. Tracez C_V en fonction de $k_B T / \hbar\omega$. Commentez en particulier les cas basse et haute température.

Exercice 4.7 : Cristal paramagnétique dans l'ensemble canonique

On reprend le modèle de cristal paramagnétique de l'exercice 4.1.

- Calculez la fonction de partition canonique du système. Exprimez votre résultat en fonction de $\varepsilon_B = \hbar\gamma B/2$.
- En déduire l'énergie moyenne, que l'on tracera en fonction de $\varepsilon_B/k_B T$.
- Calculez l'aimantation moyenne $\langle M \rangle_c$ du système. Tracez $\langle M \rangle_c$ en fonction de $\varepsilon_B/k_B T$ et commentez votre résultat.
- Déterminez la susceptibilité magnétique du système, définie par

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\partial \langle M \rangle_c}{\partial B}.$$

- Montrez que les fluctuations d'aimantation sont liées à la susceptibilité magnétique par la relation

$$\text{Var}_c(M) = k_B T \chi.$$

Commentez votre résultat.

Exercice 4.8 : Gaz parfait dans l'ensemble canonique

On considère un gaz composé de $N \gg 1$ particules monoatomiques non-relativistes et classiques, de masse m , et dont on néglige le spin. Le gaz est contenu dans une boîte de volume $V = L_x \times L_y \times L_z$, et est maintenu à la température T . Dans la suite, on ignore les interactions entre particules.

- Question préliminaire* : montrez que

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}.$$

Pour ce faire, calculez d'abord I^2 , et utilisez des coordonnées polaires.

- Calculez la fonction de partition canonique, et montrez qu'elle se met, dans l'*approximation de Maxwell-Boltzmann*, sous la forme

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda_T^3} \right)^N, \quad (9)$$

où Λ_T est la longueur d'onde thermique de de Broglie [cf. equation (6)].

- En introduisant la densité de particule $n = N/V$, discutez de la validité de l'approximation de Maxwell-Boltzmann.
- Donnez l'expression de l'énergie libre $F(T, V, N)$ du système.
- En déduire les expressions de (i) l'énergie moyenne, (ii) de la capacité calorifique, (iii) de la pression, (iv) du potentiel chimique, ainsi que (v) de l'entropie canonique du gaz. Comparez ce dernier résultat à la formule de Sackur-Tetrode [cf. equation (7)].
- Calculez la vitesse moyenne $\langle v_x \rangle_c$ selon x d'un atome du gaz. Calculez la variance $\text{Var}_c(v_x)$. Interprétez vos résultats.

Exercice 4.9 : Ensemble T - p

On étudie un système constitué de $N \gg 1$ particules identiques, sans interaction, à l'équilibre avec un réservoir de volume à la pression p et un thermostat à la température T . Le volume V occupé par le système est donc libre de fluctuer, les paramètres externes étant T , p , et N . On admet dans la suite que la probabilité P_ℓ^{T-p} pour que le système soit dans l'état microscopique ℓ s'écrit comme

$$P_\ell^{T-p} = \frac{e^{-\beta(E_\ell + pV)}}{\mathcal{Z}},$$

où E_ℓ et V_ℓ correspondent, respectivement, à l'énergie et au volume du système dans le microétat ℓ , et où $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(T, p, N)$ est la fonction de partition T - p . Dans la suite, on définira l'enthalpie libre du système par la relation

$$G(T, p, N) = -k_B T \ln \mathcal{Z}(T, p, N).$$

1/ Fonction de partition T - p

- (a) Quelle est l'expression de $\mathcal{Z}(T, p, N)$?
- (b) En déduire que le volume moyen du système a pour expression

$$\langle V \rangle_{T-p} = -k_B T \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial p}.$$

- (c) Etablissez l'expression de l'énergie moyenne du système.
- (d) Etablissez l'expression de l'entropie statistique S^{T-p} en utilisant la définition de l'entropie de Shannon vue en cours.
- (e) Pouvait-on s'attendre à ces résultats ?

2/ Gaz parfait dans l'ensemble T - p

- (a) Exprimez $\mathcal{Z}(T, p, N)$ en fonction de la fonction de partition canonique $Z(T, V, N)$ correspondante, dont l'expression, dans l'approximation de Maxwell–Boltzmann, est donnée par l'équation (9).
- (b) Calculez $\mathcal{Z}(T, p, N)$ en fonction de N , Λ_T [cf. equation (6)], β , et p .
- (c) Calculez le volume moyen $\langle V \rangle_{T-p}$ du gaz parfait. En déduire l'équation d'état du gaz parfait.
- (d) Calculez l'énergie moyenne $\langle E \rangle_{T-p}$ du gaz parfait en fonction de N et T .

Exercice 4.10 : Élasticité de la laine

On peut modéliser la laine par une longue chaîne de $N \gg 1$ molécules identiques. Une telle chaîne est appelée macromolécule ou polymère. Chaque molécule (ou monomère) peut se trouver dans deux états notés α et β . Dans l'état α , la molécule contribue pour a à la longueur de la chaîne et son énergie est E_α . Dans l'état β , sa longueur est b et son énergie E_β . La chaîne est soumise à une tension X . On remarquera qu'il existe une analogie entre la tension X du fil et la pression p d'un gaz classique. On va utiliser cette analogie pour étudier le système dans l'ensemble microcanonique (énergie et longueur imposées), canonique (température et longueur imposées), et canonique généralisé X - T (température et tension imposées).

1/ Ensemble microcanonique

- (a) Écrire le premier principe de la thermodynamique pour la chaîne de monomères.
- (b) Donnez les expressions de la longueur L de la chaîne et de son énergie E en fonction du nombre N_α de molécules dans l'état α .
- (c) Quel est le nombre d'états $\Omega(E)$ ayant pour énergie $E(N_\alpha)$ et pour longueur $L(N_\alpha)$? En déduire l'entropie microcanonique S^* du système.
- (d) Explicitiez le premier principe de la thermodynamique et en déduire N_α en fonction des paramètres du problème. En déduire l'équation d'état de la chaîne.

2/ Ensemble canonique

On suppose maintenant que la chaîne est en contact avec un thermostat à la température T .

- (a) Calculez la fonction de partition canonique du système.
- (b) Retrouvez l'équation d'état de la chaîne.

3/ Ensemble canonique généralisé X - T

On suppose toujours que la chaîne est en contact avec un thermostat à la température T . De plus, sa tension est imposée par l'expérimentateur qui se comporte donc comme un réservoir de tension.

- (a) Calculez la fonction de partition généralisée X - T du système.
- (b) En déduire l'équation d'état de la chaîne.

4/ Étude de l'élasticité

Pour simplifier, on supposera dans la suite que $\Delta \equiv E_\alpha - E_\beta = 0$.

- (a) Déterminez la longueur moyenne $\langle L \rangle$ de la chaîne à l'équilibre en fonction de X et T .
- (b) Donnez l'allure de la courbe $\langle L \rangle = f(X/T)$. On étudiera plus particulièrement le domaine $aX \ll k_B T$ et l'on montrera que, dans ce domaine, la chaîne vérifie la loi de Hooke

$$X = \chi(T) (\langle L \rangle - L_0).$$

Donnez les expressions de L_0 et $\chi(T)$.