

## EXERCICES

### 1 Fluctuations de l'énergie dans l'ensemble canonique et capacité calorifique

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

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle_c}{\partial T}.$$

(a) Montrez dans un premier temps que

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

(b) En déduire la relation

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

(c) Montrez que la capacité calorifique  $C_V$  est reliée à l'énergie libre  $F$  et à l'entropie canonique  $S^c$  via

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

### 2 Cristal paramagnétique

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  $\gamma$  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  $\mathbf{B} = B \hat{z}$ , avec  $\hat{z}$  le vecteur unitaire selon l'axe  $z$ . 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) Calculez la fonction de partition canonique  $Z$  du système. Exprimez votre résultat en fonction de  $\varepsilon_B = \hbar \gamma B/2$ .

(b) En déduire l'énergie moyenne  $\langle E \rangle_c$ , que l'on tracera en fonction de  $\varepsilon_B/k_B T$ .

(c) 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.

(d) Déterminez la susceptibilité magnétique du système, définie par

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

(e) 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.

### 3 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  $\omega$ ), et dont le hamiltonien s'écrit

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

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. Dans cet exercice, on cherche à décrire la contribution des vibrations du réseau à la capacité calorifique du solide. On admettra que le spectre du hamiltonien (1) 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.

### 4 Gaz parfait classique

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

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\Lambda_T^3} \right)^N, \quad (2)$$

où

$$\Lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}. \quad (3)$$

est la longueur d'onde thermique de de Broglie.

- En introduisant la densité de particule  $n = N/V$ , discutez de la validité de l'approximation de Maxwell-Boltzmann.
- Montrez que l'énergie libre du système a pour expression

$$F = N k_B T \left[ \ln \left( \frac{N}{V} \Lambda_T^3 \right) - 1 \right]. \quad (4)$$

- 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.
- 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.

## 5 Fluctuation du nombre de particules dans l'ensemble grand-canonique

Dans l'ensemble grand-canonique, on définit la variance du nombre de particules par

$$\text{Var}_g(N) = \langle N^2 \rangle_g - \langle N \rangle_g^2.$$

Montrez que

$$\text{Var}_g(N) = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle_g}{\partial \mu},$$

où  $\Xi$  est la grande fonction de partition.

## 6 Adsorption d'un gaz sur une surface

Un gaz parfait, constitué de  $N$  molécules monoatomiques de spin nul et de masse  $m$ , est contenu dans un récipient de volume  $V$  constant, maintenu à la température  $T$ . Ce gaz est en contact avec une surface pouvant adsorber des molécules dans  $A$  pièges. On suppose que  $N \gg A$ . On appelle  $-\epsilon_0$  l'énergie de liaison atome-piège, et on suppose qu'au maximum un seul atome peut être adsorbé par piège.

### 6.1 Etude statistique des atomes adsorbés

- Quel formalisme est le plus adapté pour étudier les atomes adsorbés ? Quelle relation existe-t-il entre le potentiel chimique  $\mu_g$  du gaz et celui des atomes adsorbés, que l'on notera  $\mu$  ?
- Quel est le signe de  $\epsilon_0$  ? Montrez que l'énergie totale du système peut se mettre sous la forme

$$E = -\epsilon_0 \sum_{i=1}^A n_i,$$

où  $n_i$  est le nombre d'occupation du piège  $i$ . Quelles sont les valeurs possibles de  $n_i$  ?

- Calculez la fonction de partition grand-canonique  $\Xi$ .
- Calculez le grand-potentiel  $\Omega$ . En déduire le nombre moyen  $N_a$  d'atomes adsorbés. Vérifiez votre résultat en calculant  $N_a$  directement à partir de  $\Xi$ .
- Calculez l'énergie moyenne des atomes adsorbés.
- En déduire l'expression de l'entropie  $S_a$  des atomes adsorbés en fonction de  $A$  et  $N_a$ . Commentez votre résultat.

### 6.2 Propriétés thermodynamiques

On rappelle que l'énergie libre du gaz parfait décrit dans l'introduction de l'exercice est donnée par l'Eq. (4).

- Définir le taux d'adsorption du gaz  $\theta$ . Montrez qu'il se met sous la forme

$$\theta = \frac{P}{P + P_0(T)},$$

où  $P$  est la pression du gaz. Donnez l'expression de  $P_0(T)$ .

- Tracez l'allure des courbes  $\theta(P)$ , appelées *isothermes d'adsorption de Langmuir*.
- Calculez l'énergie moyenne  $E_T$  du système global.
- En déduire l'expression de la capacité calorifique du système global  $C_V$ . (On ne cherchera pas à expliciter  $dN_a/dT$ ). Interpréter sans calcul cette expression.

## 7 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  $P_\ell^{T-p}$  pour que le système soit dans l'état microscopique  $\ell$  s'écrit comme

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

où  $E_\ell$  et  $V_\ell$  correspondent, respectivement, à l'énergie et au volume du système dans le microétat  $\ell$ , 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

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

### 7.1 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 ?

### 7.2 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 (2).
- (b) Calculez  $\mathcal{Z}(T, p, N)$  en fonction de  $N$ ,  $\Lambda_T$  [cf. equation (3)],  $\beta$ , 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  $T$ .

## Formulaire

Formule de Stirling :

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