

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 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 $\mathbf{B} = B \hat{z}$, 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 ω), et dont le hamiltonien s'écrit

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

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 Ξ 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 μ_g du gaz et celui des atomes adsorbés, que l'on notera μ ?
- Quel est le signe de ϵ_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 Ξ .
- Calculez le grand-potentiel Ω . En déduire le nombre moyen N_a d'atomes adsorbés. Vérifiez votre résultat en calculant N_a directement à partir de Ξ .
- 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 θ . 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_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

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

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 , Λ_T [cf. equation (3)], 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 .

Formulaire

Formule de Stirling :

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