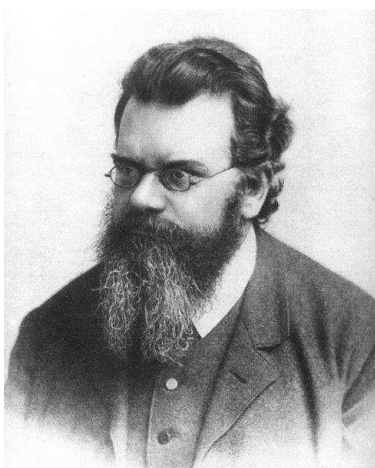


Travaux Dirigés Physique Statistique



Asmaa Abada
Jean-Luc Raimbault
– 2013 - 2014 –

Chapitre 1

Compléments de Mathématiques

Exercice 1 - Exemples de transformées de Legendre -

Calculer les transformées de Legendre des fonctions f dans les cas suivants :

$f(x)$	$g(p)$
x^n	$(n-1) \left(\frac{p}{n}\right)^{\frac{n}{n-1}}$
e^x	$p \ln p - p$
$\ln x$	$\ln ep$

Comparer les dérivées des fonctions f et g . Que remarquez-vous ?

Exercice 2 - Transformées de Legendre de l'énergie interne -

En utilisant la convention de signe de la thermodynamique, déterminer quels sont les deux potentiels thermodynamiques obtenus par transformée de Legendre de l'énergie interne $U(S, V, N, \dots)$, soit par rapport à l'entropie S , soit par rapport au volume V .

Exercice 3 - Probabilités conditionnelles -

On tire sans remise 2 boules successivement dans une urne contenant 3 boules blanches et 2 boules noires.

Quelle est la probabilité pour que les 2 boules extraites soient noires ?

Exercice 4 - Evénements indépendants -

On lance 2 fois de suite un dé équilibré à 6 faces.

Les événements suivants

- A : la somme des 2 lancers est 7,
- B : la somme des 2 lancers est 6,
- C : le premier lancer donne 4,

sont-ils indépendants ?

Exercice 5 - Dénombrement -

Quel est le nombre de permutations (ou d'arrangements) des lettres du mot "statistique" ?

Exercice 6 - Moments de la loi normale -

On considère la loi normale définie par la relation :

$$P(x) \equiv \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\alpha)^2}{2\sigma^2}}.$$

Calculer les 3 premiers moments de la loi normale et montrer que :

$$\mu_0 = 1, \quad \mu_1 = \alpha, \quad \mu_2 = \sigma^2 + \alpha^2.$$

Exercice 7 - Exercice de révision -

On considère un gaz constitué de N molécules discernables ayant M niveaux d'énergie accessibles, notés E_1, E_2, \dots, E_M . On peut placer N_1, N_2, \dots, N_M molécules sur les différents niveaux E_1, E_2, \dots, E_M .

Montrer que le nombre de façons différentes, W_N , de répartir les molécules sur les différents niveaux E_i vaut :

$$W_N(N_1, N_2, \dots, N_M) \equiv \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!}.$$

Nous verrons dans le cours que l'entropie associée à cette configuration est proportionnelle au logarithme de W_N : $S_N \equiv \ln W_N$.

Dans le cas où tous les $N_i \gg 1$, montrer à l'aide de la formule de Stirling que l'on peut écrire avec une très bonne approximation :

$$S_N(N_1, N_2, \dots, N_M) \approx N \ln N - N - \sum_{i=1}^M (N_i \ln N_i - N_i).$$

Le nombre total de molécules, N , et l'énergie totale, E , s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned} N &= N_1 + N_2 + \dots + N_M, \\ E &= N_1 E_1 + N_2 E_2 + \dots + N_M E_M. \end{aligned}$$

Utiliser les multiplicateurs de Lagrange pour montrer que l'extrémalisation de l'entropie sous les 2 contraintes $N = \text{Cte}$ et $E = \text{Cte}$ permet d'obtenir les taux d'occupations suivants :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\mu E_i}}{\sum_{i=1}^M e^{-\mu E_i}}.$$

Chapitre 2

Le formalisme de la physique statistique

Exercice 8 - Micro-états et macro-états -

On rappelle les résultats de cours suivants :

- *Le volume et le Hamiltonien d'un système déterminent les niveaux d'énergie accessibles aux particules constituant le système.*
- *Des états macroscopiques différents correspondent à des taux d'occupation différents des niveaux d'énergie accessibles.*
- *Compte tenu de la discernabilité, indiscernabilité des particules et de la dégénérescence des niveaux d'énergie, un état macroscopique donné correspond en général à plusieurs états microscopiques différents.*
- *L'état macroscopique le plus probable est celui qui correspond au plus grand nombre d'états microscopiques.*

Un système physique composé de 2 particules compte 3 niveaux d'énergie équidistants ($\epsilon_0 = 0, \epsilon_1 = \epsilon, \epsilon_2 = 2\epsilon$) sur lesquels peuvent se répartir ces deux particules.

- 1. On se place d'abord dans le cas de particules discernables et de niveaux d'énergie non dégénérés.*
 - *Combien y-a-t-il d'états macroscopiques d'énergie totale $E = 2\epsilon$?*
 - *Combien y-a-t-il de configurations microscopiques possibles pour chacun des états macroscopiques déterminés précédemment ?*
 - *En déduire l'état macroscopique le plus probable.*
 - 2. Reprendre le problème dans le cas de particules discernables à répartir sur les niveaux d'énergie $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$, de dégénérescence respective 1, 2, 1.*
 - 3. Reprendre le problème dans le cas de particules indiscernables à répartir sur les niveaux d'énergie $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$ d'abord non dégénérés, puis avec des dégénérescences respectives 1, 2, 1.*
-

Exercice 9 - Entropie statistique -

Le système étudié est constitué de $2N$ atomes discernables, porteurs d'un moment magnétique qui ne peut avoir que 2 orientations : \uparrow ou \downarrow , correspondant à 2 états d'énergie différents. On note N_\uparrow et N_\downarrow le nombre d'atomes dans les états \uparrow et \downarrow .

1. Quelles sont les variables qui permettent de caractériser un état macroscopique ?
2. On pose $n = (N_\uparrow - N_\downarrow)/2$. Exprimer N_\uparrow et N_\downarrow en fonction de N et n .
3. Combien y-a-t-il de micro-états possibles ?
4. Combien y-a-t-il d'états macroscopiques différents ?
5. Pour n fixé, c'est-à-dire pour un état macroscopique déterminé, quel est le nombre W_n de configurations microscopiques possibles ?
6. Quel est l'état macroscopique le plus probable ?
7. On se place désormais dans la situation $1 \ll n \ll N$, et on utilisera la formule de Stirling.
 - (a) Calculer l'entropie S_n des différents états macroscopiques.
 - (b) En déduire que le nombre d'états macroscopiques suit une loi normale de la forme :

$$P_{N_\uparrow} \propto e^{-(N_\uparrow - N)^2/N}.$$

- (c) Comment varie le rapport $\left(\langle N_\uparrow - \langle N_\uparrow \rangle \rangle^2\right)^{1/2} / \langle N_\uparrow \rangle$ avec N ? Commenter.

Exercice 10 - Oscillateur harmonique à une dimension -

Un oscillateur harmonique classique unidimensionnel a pour Hamiltonien

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

où ω représente la pulsation et m la masse de la particule qui vibre sur un axe.

1. Quelle est la dimension de l'espace des phases ?
2. Donner la trajectoire du système ainsi que son équation pour une énergie du système fixée, E .
3. Connaissant la condition initiale où la position et l'impulsion vérifient $x(t=0) = x_0$, $p(t=0) = 0$, exprimer l'énergie fixée E en fonction de x_0 .
4. Calculer le nombre de micro-états accessibles à l'oscillateur harmonique classique d'énergie comprise entre E et $E + dE$.
5. Comparer ce résultat au calcul quantique, sachant que les énergies (niveaux quantiques) d'un oscillateur harmonique unidimensionnel sont données par $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$.
6. Donner le nombre de micro-états accessibles à l'oscillateur harmonique classique d'énergie E (autrement dit, la fonction de partition Z_m de ce système).
7. En déduire l'entropie S_m (Qu'on appellera microcanonique et, voir chapitre 3, trouver la relation entre l'énergie E et la température microcanonique T_m).

Chapitre 3

L'ensemble microcanonique

Exercice 11 - Potentiel chimique des gaz -

On considère un gaz parfait classique composé de N particules identiques et indiscernables de masse m contenues dans une enceinte à parois rigides et adiabatiques de volume V . On suppose que l'énergie potentielle d'une particule est nulle à l'intérieur de l'enceinte et infinie à l'extérieur. Soit E l'énergie totale du gaz à l'équilibre. Ce gaz est décrit par le Hamiltonien

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} .$$

1. Calculer la fonction de partition microcanonique du gaz, $Z_m(N, V, E)$, c'est à dire le nombre de micro-états accessibles.
2. Utiliser l'approximation de Stirling pour montrer que l'entropie microcanonique s'écrit :

$$S_m(N, V, E) = N k_B \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{3/2} \right] \right\} ,$$

où k_B et h sont les constantes de Boltzmann et Planck, respectivement.

3. En déduire les expressions de la température $T(N, V, E)$ et de la pression $P(N, V, E)$ microcanoniques et montrer que le potentiel chimique microcanonique se met sous la forme :

$$\mu(N, V, E) = k_B T \ln \left(\frac{N \Lambda_T^3}{V} \right), \text{ où } \Lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} .$$

4. Discuter la nature extensive ou intensive de toutes les quantités calculées. Quelle est la dimension de λ_T ? Que peut représenter cette quantité ?

Exercice 12 - Potentiel chimique des solides -

On modélise un solide cristallin par un ensemble de N oscillateurs harmoniques, **discernables** du fait de leur localisation autour des noeuds du réseau cristallin, dont le Hamiltonien

s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \vec{q}_i^2 - \varepsilon_0 \right).$$

Les variables p_i et q_i représentent l'impulsion et le déplacement de la particule i par rapport à sa position d'équilibre, respectivement. L'énergie (constante) $\varepsilon_0 > 0$ ressentie par chacune des particules décrit la force attractive qui maintient le cristal en cohésion. On suppose le solide isolé avec une énergie totale E connue à dE près.

1. Calculer la fonction de partition microcanonique du solide $Z_m(N, E)$, c'est à dire le nombre de micro-états accessibles en justifiant l'écriture

$$Z_m(N, E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{V_\Gamma} d^{3N} q \, d^{3N} p,$$

et en définissant le volume de l'espace des phases V_Γ .

2. Calculer l'entropie microcanonique $S(N, E)$ en utilisant l'approximation de Stirling.
3. En déduire la température $T(N, E)$ et montrer que le potentiel chimique microcanonique se met sous la forme :

$$\mu(N, E) = -\varepsilon_0 + 3k_B T \ln \left(\frac{\Theta}{T} \right), \text{ où } \Theta = \frac{\hbar \omega}{k_B}.$$

Exercice 13 - Sublimation -

La sublimation est le changement d'état d'un corps pur de sa forme solide à sa forme gazeuse. Nous allons déterminer à l'aide des deux exercices précédents la relation entre la température et la pression du gaz en équilibre thermique avec le solide correspondant.

On suppose que le système de l'exercice 11 et celui de l'exercice 12, où ce sont les mêmes particules qui peuvent, soit être des particules du gaz (N_1), soit celles qui sont sur les noeuds du réseau cristallin du solide (N_2), sont en équilibre thermique à l'intérieur d'une enceinte à parois rigides et adiabatiques de volume V . Il est de plus naturel de supposer que le volume occupé par les N_2 particules du solide soit négligeable devant V . Dans ces conditions, l'énergie E_1 et le nombre de particules N_1 du gaz ainsi que l'énergie E_2 et le nombre de particules N_2 du solide sont des variables internes telles que l'énergie totale du système E soit fixée : $E = E_1 + E_2$ de même que le nombre total de particules $N = N_1 + N_2$ est fixé. On notera $Z_m(N, V, E)$ le nombre de micro-états total accessibles au système isolé caractérisé par E , V et N .

1. Justifier l'écriture suivante :

$$Z_m(N, V, E) = \sum_{N_1+N_2=N, E_1+E_2=E} Z_1(N_1, V_1, E_1) Z_2(N_2, E_1),$$

où $Z_1(N_1, V_1, E_1)$ et $Z_2(N_2, E_1)$ sont les fonctions de partitions correspondant au gaz et au solide, respectivement.

2. En utilisant le postulat d'entropie maximale, montrer que les relations permettant de calculer les valeurs les plus probables des variables internes que l'on notera \tilde{E}_1, \tilde{N}_1 caractérisant l'équilibre entre les deux systèmes gaz et solide s'écrivent :

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{et} \quad T_1 = T_2 = T.$$

3. En utilisant les rappels du Chapitre 1, dire à quelles conditions sera-t-il possible de négliger les fluctuations relatives de ces variables autour de leur valeur la plus probable. On supposant ces conditions vérifiées, trouver la pression P_1 du gaz en fonction de la température T , des paramètres λ_T , Θ , et ε_0 définis dans les exercices précédents ainsi que de k_B .
4. Tracer l'allure de cette pression du gaz en fonction de la température. Discuter physiquement cette courbe, en particulier justifier pourquoi seul le régime $k_B T \ll \varepsilon$ est pertinent.

Exercice 14 - Défauts dans les solides -

Un cristal est constitué par un réseau régulier de N sites. À température nulle, tous les sites sont occupés. Lorsque la température augmente, divers défauts apparaissent, parmi lesquels des lacunes (défaut d'occupation des sites) que nous étudions dans ce problème.

Des lacunes se forment dans le réseau cristallin lorsque des atomes migrent de l'intérieur du cristal vers sa surface. On notera ϵ l'énergie de création d'une lacune, et on considèrera que les lacunes sont sans interactions au cours de leur formation, autrement dit, l'énergie (fixée) du cristal comprenant n lacunes vaut $E = n\epsilon$.

- Quels sont les degrés de liberté qui permettent de caractériser les micro-états du cristal en présence de lacunes ?
- On se place désormais dans l'ensemble microcanonique, et on considère le cristal dans le macro-état à n lacunes, d'énergie $E = n\epsilon$ fixée.
Calculer la dégénérescence de ce macro-état, c'est-à-dire le nombre, Z , de configurations microscopiques différentes (micro-états) correspondant à ce même macro-état d'énergie fixée.
- En déduire l'expression de l'entropie.
- On introduit la concentration en lacunes, c , par la définition $c = \frac{n}{N}$.
En utilisant l'approximation de Stirling, montrer que l'entropie S du cristal s'écrit :

$$S = -k_B N [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)].$$

- Utiliser le premier principe de la thermodynamique dans sa forme différentielle pour retrouver l'expression donnant la température microcanonique, T , à partir de l'entropie.
- Utiliser la définition de la température pour montrer que la concentration en lacunes, c , vérifie :

$$c = \frac{1}{1 + e^{\beta\epsilon}},$$

où β est un paramètre que l'on précisera.

7. On donne $\epsilon = 1 \text{ eV}$.

Calculer la concentration en lacunes à la température ambiante.

8. *Calculer la température de fusion du cristal si l'on estime que 10% de lacunes suffisent à faire effondrer (et donc fondre) le cristal.*

Chapitre 4

L'ensemble canonique

Exercice 15 - Statistique de Maxwell -

On considère un système classique de N particules comprises dans un volume V , maintenues à la température T , et dont l'énergie de configuration s'écrit sous la forme très générale

$$E(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U_N(\vec{r}^N),$$

où U_N désigne l'énergie potentielle (éventuellement à plusieurs corps), et où les positions et les impulsions des particules sont notées symboliquement $\vec{r}^N \equiv (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ et $\vec{p}^N \equiv (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$.

1. Montrer que la densité de probabilité P associée aux configurations d'équilibre (\vec{r}^N, \vec{p}^N) s'écrit sous la forme factorisée :

$$P(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = p_1(\vec{p}^N) p_2(\vec{r}^N),$$

où p_1 et p_2 sont des densités de probabilité que l'on précisera.

2. Dédurre du résultat précédent que la densité de probabilité \mathcal{P} de trouver une particule avec une impulsion \vec{p} s'écrit :

$$\mathcal{P}(\vec{p}) = (2\pi m k_B T)^{-3/2} e^{-\beta \vec{p}^2/2m}.$$

Il s'agit de la loi de distribution des impulsions de Maxwell.

3. Calculer et comparer $\langle \vec{p} \rangle$, $\langle p \rangle$, $\langle \vec{p}^2 \rangle^{1/2}$.
 4. Montrer que la contribution de l'énergie cinétique moyenne à l'énergie totale ne dépend que de la température T .
 5. Que peut-on dire de la distribution des impulsions pour un système quantique ?
-

Exercice 16 - Paradoxe de Gibbs -

Avant la connaissance de la mécanique quantique, la fonction de partition canonique “naturelle” pour un système classique à l'équilibre constitué de N particules identiques s'écrivait :

$$Z_c(\beta, N, V) = C \int_{V^N} d\vec{r}^N \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\vec{p}^N e^{-\beta E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)},$$

où C est une constante, et où $\vec{r}^N \equiv (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ et $\vec{p}^N \equiv (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$. Nous montrons dans cet exercice que cette expression conduit à des résultats en désaccord avec la thermodynamique classique.

1. Quelle est la dimension de la constante C ? En quoi l'expression ci-dessus diffère de l'expression usuelle ?
2. Utiliser la forme précédente de la fonction de partition pour trouver l'expression donnant l'entropie d'un gaz parfait constitué de N molécules contenues dans un volume V et maintenu à la température T .
Calculer l'entropie par particule $S(N)/N$.
3. Calculer de même le rapport $S(2N)/2N$, et montrer que si C est une constante, on aboutit à une contradiction car l'entropie n'est plus extensive : c'est le paradoxe de Gibbs.
4. Si désormais C est une fonction de N , établir le lien entre $C(2N)$ et $C(N)$ pour satisfaire l'extensivité de S .
5. Montrer que l'expression $C(N) = 1/(h^{3N} N!)$ permet d'obtenir un résultat cohérent.

Exercice 17 - Système d'oscillateurs harmoniques quantiques -

On rappelle que le Hamiltonien H associé à un oscillateur quantique à 1 dimension s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2.$$

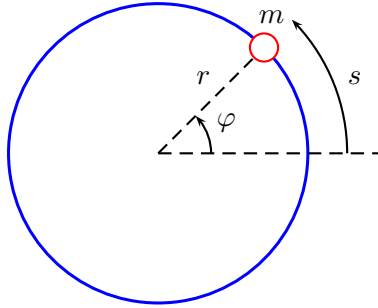
L'équation de Schrödinger correspondante $H\psi_n = E_n \psi_n$ admet pour fonctions d'ondes $\psi_n(x) \propto e^{-x^2/2} H_n(x)$ où H_n sont les polynômes de Hermite, et pour énergies $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$, où n est un entier positif ou nul.

1. Calculer la fonction de partition canonique d'un seul oscillateur.
2. En déduire la fonction de partition canonique de N oscillateurs indépendants et discernables (par leur position par exemple).
3. Calculer l'énergie interne U du système d'oscillateurs et représenter la fonction $U(T)$.
4. Ce modèle d'oscillateurs indépendants a été proposé par Einstein comme un modèle de solide permettant de calculer la chaleur spécifique C des isolants. L'expérience montre qu'à haute température, $C = 3Nk_B$ (loi de Dulong et Petit), tandis qu'à basse température $C \sim T^{-3}$.

Le modèle d'Einstein est-il conforme à l'expérience ?

Exercice 18 - Particule sur un cercle -

On considère une particule de masse m astreinte à se déplacer sur un cercle de rayon r . On suppose qu'aucune force ne s'exerce sur la particule après qu'elle ait été mise en mouvement.



1. Montrer que l'énergie E de la particule peut s'écrire sous les 2 formes équivalentes :

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{L^2}{2I},$$

où \vec{p} est la quantité de mouvement, $\vec{L} \equiv \vec{r} \times \vec{p}$ le moment cinétique, et I le moment d'inertie de la particule.

2. Ce système est en contact avec un thermostat qui impose une température T .
 - (a) On repère la position de la particule par son abscisse curviligne s . Rappeler l'expression qui relie s , r et φ .
 - (b) On utilise s et p comme variables d'intégration pour le calcul de la fonction de partition canonique z_c de la particule.
Montrer que z_c s'écrit sous la forme :

$$z_c = \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{T}{\theta}},$$

où θ est une constante dont on donnera l'expression.

Quelle est la dimension de θ ?

- (c) Montrer que la dimension du produit $\varphi \times L$ est la même que celle du produit $s \times p$.
- (d) On utilise maintenant les variables φ et L comme variables d'intégration pour le calcul de la fonction de partition canonique z_c de la particule.
Justifier ce choix et calculer à nouveau z_c en intégrant ces degrés de liberté.
- (e) On considère un ensemble de N systèmes identiques à celui que l'on vient d'étudier, tous en équilibre thermodynamique à la même température T , et sans interactions entre eux.
Quelle est la fonction de partition correspondante ?

Exercice 19 - Dipôles classiques dans un champ extérieur -

On considère un ensemble de moments dipolaires électriques (ou magnétiques) permanents et identiques, \vec{m} , placés dans un champ extérieur électrique (ou magnétique) \vec{E} . Dans tout

l'exercice, le système est supposé suffisamment dilué pour qu'on puisse négliger les interactions entre les dipôles, et on ne tiendra pas compte des degrés de liberté de translation (par exemple parce que les dipôles sont situés aux nœuds d'un réseau).

En présence d'un champ électrique \vec{E} , uniforme, indépendant du temps, dirigé le long de Oz , on admettra que l'énergie d'un dipôle s'écrit :

$$E(\theta, \varphi, p_\theta, p_\varphi) = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) - \vec{m} \cdot \vec{E},$$

où θ, φ sont les angles repérant le dipôle en coordonnées sphériques, p_θ, p_φ les impulsions et I le moment d'inertie du dipôle.

On traitera le problème à l'équilibre thermique dans un domaine de températures où il n'est pas nécessaire d'appliquer le formalisme quantique.

1. *Les impulsions sont données par les expressions $p_\theta = I \dot{\theta}$ et $p_\varphi = I \sin^2 \theta \dot{\varphi}$.*

Quelle est la dimension des impulsions ?

2. *En déduire que la mesure pour les états à une molécule dans l'espace des phases s'écrit :*

$$\frac{d\theta dp_\theta}{h} \frac{d\varphi dp_\varphi}{h}.$$

3. *Calculer la fonction de partition canonique d'un seul dipôle.*
4. *En déduire la fonction de partition des N dipôles (indépendants et discernables).*
5. *En déduire l'énergie libre du système.*
6. *Calculer le moment total macroscopique $M_z = -\partial F / \partial E$ dans la direction du champ \vec{E} .*
7. *Représenter M_z en fonction de $\beta m E$.*

Exercice 20 - Dipôles quantiques dans un champ extérieur -

On considère une assemblée de dipôles identiques, sans interactions mutuelles, et placés dans un champ extérieur \vec{E} . Si ces dipôles sont quantiques, les valeurs des moments dipolaires dans la direction du champ extérieur sont quantifiés et on écrira pour chaque dipôle $m_z = \mu_B S_z$ où S_z prend les $2N + 1$ valeurs $-J, -J + 1, \dots, +J - 1, +J$.

1. *Calculer la fonction de partition canonique et en déduire l'énergie libre.*
2. *Montrer que l'aimantation moyenne M_z peut s'écrire à l'aide de la fonction de Brillouin $B_J(x)$ d'indice J*

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right).$$

3. *Étudier le comportement de M_z lorsque $J \rightarrow 1/2$ et $J \rightarrow \infty$. Commenter les résultats obtenus.*

Chapitre 5

L'ensemble grand-canonique

Exercice 21 - Adsorption -

Le piégeage des molécules d'un gaz par la surface d'un solide, constitue le phénomène d'adsorption. Le but de l'exercice est le calcul de "l'isotherme d'adsorption de Langmuir", c'est-à-dire le calcul, à température fixée, du nombre de moles adsorbées par la surface en fonction de la pression du gaz.

On considère une surface en contact avec un gaz que l'on supposera parfait. La surface est constituée de M sites de piégeages indépendants. Chaque site de piégeage se trouve dans un des 2 états suivants : soit le site est occupé (une molécule du gaz y a été adsorbée) avec une énergie associée $-\epsilon_0$, soit le site est inoccupé (il n'y a pas eu d'adsorption sur ce site) avec une énergie associée nulle.

- 1. Déterminer la grande fonction de partition d'un seul site de piégeage.*
- 2. En déduire la grande fonction de partition des M sites de piégeage constituant la surface.*
- 3. Déterminer le grand potentiel, et en déduire la fraction moyenne $\langle N \rangle / M$ de sites occupés par des molécules de gaz.*
- 4. Si la surface et le gaz sont à l'équilibre, le potentiel chimique intervenant dans l'expression précédente est celui imposé par le gaz.*

Retrouver rapidement quelle est l'expression de la pression d'un gaz parfait en fonction du potentiel chimique.

- 5. En déduire que $\langle N \rangle / M$ peut s'écrire sous la forme*

$$\frac{\langle N \rangle}{M} = \frac{1}{1 + p_0/p},$$

où p est la pression du gaz adsorbé et $p_0 \equiv \frac{k_B T}{\Lambda^3} e^{-\beta \epsilon_0}$.

Exercice 22 - Equilibre chimique -

A. Une réaction chimique quelconque peut s'écrire sous la forme symbolique :

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} A_{\alpha} = 0$$

Dans cette expression, $A_1, A_2, \dots, A_{\alpha}, \dots$ représentent les différents réactifs ou produits de la réaction, tandis que $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{\alpha}, \dots$ sont les coefficients stœchiométriques correspondants qui peuvent être positifs ou négatifs.

Par exemple, la réaction $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ s'écrit aussi $2H_2 + O_2 - 2H_2O = 0$, et donc $\nu_{H_2} = 2, \nu_{O_2} = 1$ et $\nu_{H_2O} = -2$.

L'enthalpie libre, G , associée à la réaction est définie par la relation

$$G \equiv F + pV,$$

où F est l'énergie libre, p la pression totale et V le volume.

1. On note $N_1, N_2, \dots, N_{\alpha}, \dots$ le nombre de molécules des réactifs $A_1, A_2, \dots, A_{\alpha}, \dots$ compris dans le volume considéré, et $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{\alpha}, \dots$ les potentiels chimiques correspondants.

Exprimer la différentielle dG .

2. Que devient la différentielle dG lors d'une réaction chimique à pression et température constante ?
3. On rappelle que l'enthalpie libre est minimale à l'équilibre thermodynamique. Calculer dG/dN_1 (toujours à pression et température constantes) et en déduire que les réactions chimiques à l'équilibre doivent satisfaire la relation :

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} = 0.$$

B. Loi d'action de masse

On note z_{α} , la fonction de partition canonique d'une molécule du réactif A_{α} . Les N_{α} molécules constituant ce réactif sont supposées sans interaction, indiscernables, et telles que $N_{\alpha} \gg 1$.

1. Déterminer la fonction de partition canonique Z_{α} des N_{α} molécules constituant le réactif A_{α} .
2. En déduire que l'énergie libre F_{α} du réactif A_{α} s'écrit :

$$F_{\alpha} = k_B T N_{\alpha} \left(\ln \frac{N_{\alpha}}{z_{\alpha}} - 1 \right),$$

où T est la température.

3. En déduire le potentiel chimique μ_{α} du réactif A_{α} .
4. Utiliser la réaction d'équilibre chimique (5.1) pour établir la relation :

$$\prod_{\alpha} N_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} = \prod_{\alpha} z_{\alpha}^{\nu_{\alpha}}.$$

5. Chacune des molécules du réactif A_α est caractérisée par sa position et son impulsion (degrés de liberté dits externes), et par les différents niveaux d'énergies $E_{\alpha n}$ accessibles aux électrons qui les constituent (degrés de liberté dits internes).
Calculer explicitement la fonction de partition z_α en considérant les degrés de liberté externes comme classiques et les degrés de liberté internes comme quantiques (le résultat ne doit faire apparaître que le volume, la température, les énergies $E_{\alpha n}$, et la longueur de de Broglie Λ_α).
6. Justifier pour quelle raison l'énergie de l'état fondamental, $E_{\alpha 0}$, est la seule des énergies à retenir pour le calcul de z_α lorsque la réaction chimique a lieu à la température ambiante.
7. En déduire la loi d'action de masse :

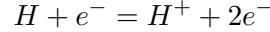
$$\prod_{\alpha} n_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} = K(T), \quad (5.1)$$

où n_{α} est la densité des réactifs, et $K \equiv \prod_{\alpha} e^{-\beta \nu_{\alpha} E_{\alpha 0}} / \Lambda_{\alpha}^{3\nu_{\alpha}}$ est une constante qui ne dépend que de la température $k_B T = 1/\beta$ et des réactifs.

C. Formule de Saha

On se propose d'utiliser la loi d'action de masse pour déterminer les taux d'ionisation de l'hydrogène atomique dans divers gaz astrophysiques à l'équilibre thermodynamique.

La principale réaction est l'équilibre ionisation-recombinaison qui s'écrit :



1. Déterminer les coefficients ν_H, ν_{H^+} et ν_{e^-} .
2. On considère que la masse de l'atome H et de l'ion H^+ peuvent être confondues.
Établir la formule de Saha :

$$\frac{n_{e^-} n_{H^+}}{n_H} = C (k_B T)^{3/2} e^{-U_i / (k_B T)},$$

où C est une constante que l'on précisera, et U_i une énergie caractéristique de la réaction que l'on définira.

3. Dans le cas d'une nébuleuse gazeuse, on a $T = 10^4$ K et $n_H = 10^{12} \text{ m}^{-3}$, tandis que pour la photosphère du soleil, $T = 6000$ K et $n_H = 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Dans les deux cas, la neutralité électrique globale du gaz impose $n_{H^+} \approx n_{e^-}$.

Calculer le degré d'ionisation $n_{H^+} / (n_H + n_{H^+})$ dans les deux cas et commenter les résultats obtenus.

Pour l'hydrogène $U_i = 13.6 \text{ eV}$. On donne également, $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, la masse de l'électron, $e = -1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, la charge de l'électron, $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$, la constante de Planck, et $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ la constante de Boltzmann.

Chapitre 6

Statistiques quantiques

Exercice 23 - Densités d'état des électrons libres -

Montrer que la densité d'état des électrons libres contenus dans une boîte de volume L^d , où d est la dimension d'espace ($d = 1, 2$ ou 3), s'écrit :

$$\mathcal{D}(E) = K_d E^{d/2-1},$$

où K_d est une constante qui ne dépend que de d , L , m et h .

Exercice 24 - Fermions libres à température nulle -

1. Rappeler la définition du facteur d'occupation de Fermi $f(\epsilon)$ et l'expression de la densité d'états $\mathcal{D}(\epsilon)$ pour des fermions libres à 3 dimensions.
2. Représenter soigneusement $f(\epsilon)$, $\mathcal{D}(\epsilon)$ et $f(\epsilon)\mathcal{D}(\epsilon)$ à température nulle, et à une température voisine de 0 K . On notera E_F le potentiel chimique à $T = 0\text{ K}$, que l'on appelle le niveau de Fermi.
3. Montrer que le nombre moyen de fermions $\langle N \rangle$ s'écrit à $T = 0\text{ K}$:

$$\langle N \rangle = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2}.$$

4. Calculer βE_F à température ambiante dans le cas de l'aluminium pour lequel la densité d'électrons libres vaut $n = 2 \times 10^{31} \text{ m}^{-3}$. On donne $\hbar^2/m = 7.62 \text{ eV}\text{\AA}^2$ et $k_B T = 26 \text{ meV}$ à température ambiante.
5. Montrer que l'énergie interne U du gaz de fermions libres à température nulle satisfait

$$U = \frac{3}{5} \langle N \rangle E_F.$$

6. On rappelle l'expression du grand potentiel J à température quelconque :

$$-\beta J(\mu, V, T) = \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) \ln \left(1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)} \right).$$

En calculant cette expression dans la limite $\beta \rightarrow \infty$, i.e. $T \rightarrow 0$, établir la relation

$$pV = \frac{2U}{3}.$$

Exercice 25 - Densité spectrale des photons -

1. Rappeler l'expression donnant les niveaux d'énergie accessibles aux photons.
2. Calculer le nombre d'états d'énergie inférieure à une énergie donnée E , et en déduire l'expression de la densité d'états en énergie des photons :

$$\mathcal{D}(E) = \frac{V}{\pi^2} \frac{E^2}{(\hbar c)^3}.$$

3. Utiliser le résultat précédent pour calculer la densité d'états en fréquence des photons, $\mathcal{D}(\nu)$.
4. On définit la densité spectrale par unité de volume par la relation $U/V = \int_0^\infty u(\nu) d\nu$. Quelle est l'unité dans laquelle s'exprime $u(\nu)$. Calculer $u(\nu)$, et comparer la formule obtenue avec les mesures reportées sur la figure 6.1. Commenter.

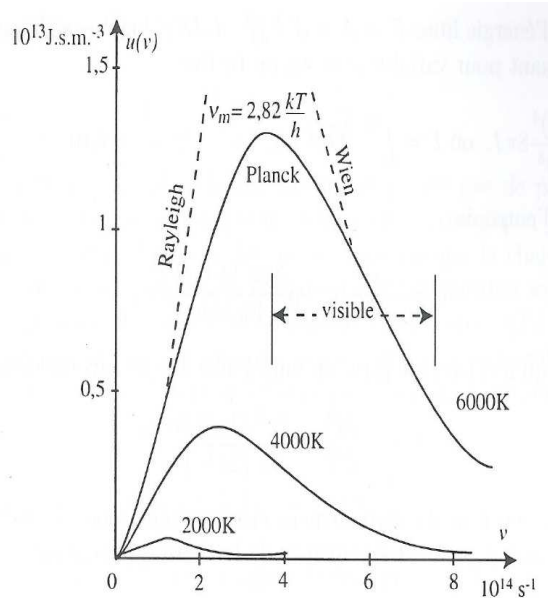


FIGURE 6.1 – Densité spectrale de rayonnement du corps noir.

Exercice 26 - Propriétés thermodynamiques du rayonnement du corps noir -

L'expérience montre que du rayonnement électromagnétique apparaît lorsqu'on chauffe une cavité métallique vide et fermée. Un équilibre s'établit entre les atomes de l'enceinte et le rayonnement (dit du corps noir), dont nous établissons les propriétés thermodynamiques.

1. Exprimer le nombre moyen de photons $\langle N \rangle$ en fonction de la densité d'état des photons $\mathcal{D}(E)$ (cf. exercice précédent) et du facteur d'occupation de Planck.

En déduire l'expression de la densité.

On donne $\int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx = 2\zeta(3)$.

2. Établir l'expression donnant l'énergie interne par unité de volume $u \equiv U/V$:

$$u(T) = \frac{\pi^2}{15} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3}.$$

Cette relation constitue la loi de Stefan-Boltzmann.

On donne $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \pi^4/15$.

3. Montrer que le grand-potentiel J calculé dans la limite continue, s'écrit :

$$J = -\frac{\pi^2 V}{45} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3}.$$

(Il faut faire une intégration par partie pour se ramener à une intégrale donnée précédemment).

4. En déduire l'expression de la pression de radiation p .

Quelle est la relation qui relie u et p ?

Exercice 27 - Fermions libres à température nulle (bis) -

On considère un ensemble de N fermions, de masses m , de spins $1/2$, sans interactions, compris dans un volume $V \equiv L^3$.

Les niveaux d'énergie accessibles, E , ne dépendent que du module $p \equiv \|\vec{p}\|$ de l'impulsion qui est quantifiée :

$$\vec{p} \equiv (p_x, p_y, p_z) = \left(n\hbar \frac{2\pi}{L}, m\hbar \frac{2\pi}{L}, l\hbar \frac{2\pi}{L} \right) \quad \text{avec } n, m, l, \text{ entiers.}$$

Dans toute cette partie les fermions sont considérés à **température nulle**.

1. Soit p_F l'impulsion au niveau de Fermi.

Quelle est l'expression du facteur d'occupation de Fermi-Dirac à température nulle ?

Représenter schématiquement ce facteur d'occupation en fonction de p .

2. Montrer que la densité d'états $\mathcal{D}(p)$ dans l'espace des impulsions définie par la relation

$$\sum_{m \in \mathbb{Z}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \sum_{l \in \mathbb{Z}} \cdots \longrightarrow \int_{\mathbb{R}^+} \cdots \mathcal{D}(p) dp$$

vaut :

$$\mathcal{D}(p) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} p^2$$

(on n'oubliera pas de prendre en compte la dégénérescence due au spin des particules).

3. Montrer que la densité n est donnée par l'expression suivante :

$$n = \frac{p_F^3}{3\pi^2\hbar^3}.$$

4. L'énergie de particules non relativistes s'écrit :

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m}.$$

(a) En déduire l'expression de la densité d'énergie interne $u \equiv U/V$ par une intégration sur la variable p :

$$u = \frac{p_F^5}{10\pi^2\hbar^3m}.$$

(b) Exprimer u en fonction de n, m et \hbar .

5. L'énergie de particules ultra-relativistes s'écrit :

$$E = pc,$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

(a) Calculer la densité d'énergie interne $u \equiv U/V$ par une intégration sur la variable p , et montrer que :

$$u = \frac{p_F^4 c}{4\pi^2\hbar^3}.$$

(b) Exprimer u en fonction de n, c et \hbar .

6. En toute généralité, l'énergie E d'une particule de masse m et d'impulsion \vec{p} , mesurée par rapport à son énergie au repos, mc^2 , vérifie la relation

$$E = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4} - mc^2.$$

(a) Quelle est l'expression de l'énergie dans la limite $p/(mc) \gg 1$.

A quelle limite physique cette situation correspond-elle ?

(b) Quelle est l'expression de l'énergie dans la limite opposée $p/(mc) \ll 1$?

A quelle limite physique cette situation correspond-elle ?

(c) On réécrit l'énergie sous la forme suivante :

$$E = mc^2 \left(\sqrt{1 + \left(\frac{p}{mc} \right)^2} - 1 \right),$$

et on donne les 2 résultats suivants :

$$8 \int x^2 \sqrt{1+x^2} dx = (2x^3 + x) \sqrt{1+x^2} - \ln(x + \sqrt{1+x^2}),$$

$$\frac{2x^3 + x}{8} \sqrt{1+x^2} - \frac{1}{8} \ln(x + \sqrt{1+x^2}) - \frac{x^3}{3} \sim \frac{x^5}{10} \quad \text{lorsque } x \rightarrow 0.$$

En procédant à une intégration sur la variable p , montrer que la densité d'énergie interne s'exprime sous la forme :

$$u = \frac{m^4 c^5}{\pi^2 \hbar^3} f(\varphi_F),$$

où f est une fonction de la seule variable réduite $\varphi_F \equiv p_F/(mc)$.

- (d) Montrer que cette expression permet de retrouver les résultats précédents correspondant aux limites non relativistes et ultra-relativistes.

Exercice 28 - Naine blanche et limite de Chandrasekhar -

Une naine blanche est une petite étoile - son rayon est de l'ordre du rayon terrestre - dont la masse est voisine de celle du soleil. Contrairement au soleil, les naines blanches ont déjà brûlé tout leur combustible nucléaire et produisent donc peu d'énergie. On les assimilera dans la suite à un milieu totalement ionisé comportant un nombre égal, N , de protons, de neutrons et d'électrons.

1. Dans un premier temps, on assimile les électrons de l'étoile avec un gaz de fermions libres non relativistes à température nulle.

- (a) En utilisant les résultats de la première partie, montrer que l'énergie cinétique moyenne, E_c , des N électrons de l'étoile peut s'écrire sous la forme :

$$E_c = C \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}},$$

où C est une constante que l'on précisera, et où V est le volume de l'étoile.

- (b) On assimile l'étoile à une sphère de rayon R .

Établir le résultat :

$$E_c = C_1 \frac{N^{5/3}}{R^2} \quad \text{avec} \quad C_1 \equiv \frac{3\hbar^2}{10m_e} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3},$$

où m_e est la masse des électrons.

- (c) L'énergie potentielle gravitationnelle de l'étoile est dominée par les contributions des neutrons et protons que l'on suppose en nombre égal N . Soit m_N la masse d'un nucléon. On rappelle que l'énergie potentielle gravitationnelle, pour une densité de masse supposée uniforme au sein de l'étoile s'écrit :

$$E_p = -C_2 \frac{N^2}{R}, \quad \text{avec} \quad C_2 \equiv \frac{12}{5} G m_N^2,$$

où G est la constante de gravitation universelle.

Déterminer le rayon pour lequel l'énergie totale de l'étoile (énergie potentielle + énergie cinétique) est un minimum.

- (d) La masse de l'étoile est celle du soleil.

Déterminer numériquement N (on pourra assimiler la masse de l'étoile à celle du total des nucléons).

En déduire une valeur numérique du rayon d'équilibre.

2. Lorsque la densité est élevée, l'analyse précédente doit être reprise en considérant les électrons comme ultra-relativistes.

- (a) En utilisant les résultats de la première partie, et en assimilant encore l'étoile avec une sphère de rayon R , montrer que l'énergie cinétique moyenne, E_c , des N électrons (ultra-relativistes) de l'étoile peut s'écrire sous la forme :

$$E_c = C_3 \frac{N^{4/3}}{R} \quad \text{avec} \quad C_3 \equiv \frac{3\hbar c}{4} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3}$$

- (b) Comparer la dépendance en R de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle de l'étoile.

En déduire qu'il existe une valeur critique de N , disons N_c au-delà de laquelle, l'étoile s'effondre sur elle-même.

Exprimer N_c en fonction de \hbar, c, m_N et G .

- (c) Calculer la masse critique correspondant à N_c et la comparer à la masse du soleil. Cette masse critique au-delà de laquelle il ne peut exister de naines blanches est connue sous le nom de limite de Chandrasekhar (physicien indien, 1910-1995).

Données numériques :

- masse du soleil $M_\odot \cong 2 \times 10^{30} \text{ kg}$;
- masse d'un nucléon $m_N = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$;
- masse de l'électron $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$;
- constante de Boltzmann $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$;
- constante de Planck $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J s}$;
- vitesse de la lumière $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$;
- constante universelle de la gravitation $G = 6.67 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2\text{kg}^{-2}$.

Exercice 29 - Etoile à neutrons -

Une étoile à neutrons est une étoile d'un rayon de l'ordre de $R=10 \text{ km}$ et de masse environ $M \cong 1.4 M_\odot$ où M_\odot est la masse du soleil.

1. On considère que l'étoile est exclusivement composée de neutrons de masse m_n , et on assimile les neutrons de l'étoile avec un gaz de fermions libres non relativistes à température nulle.

- (a) Calculer le nombre de neutrons N dans l'étoile, et en déduire la densité n de neutrons en assimilant l'étoile à une sphère.
- (b) Utiliser les résultats de l'exercice 24 pour exprimer l'énergie de Fermi E_F en fonction de la densité :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_n} (3\pi^2 n)^{2/3}.$$

- (c) La température de l'étoile est au plus de l'ordre de 10^8 K à l'équilibre.

Estimer les rapports

$$\frac{E_F}{k_B T} \quad \text{et} \quad \frac{E_F}{m_n c^2}.$$

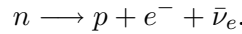
Qu'en déduisez-vous ?

- (d) Utiliser les résultats de l'exercice 24 pour montrer que l'énergie interne par unité de volume $u \equiv U/V$ de l'étoile varie avec la densité n de la façon suivante :

$$u \sim n^{5/3}$$

(on ne demande pas de calcul numérique pour cette question).

2. Les neutrons sont en fait des particules instables qui se désintègrent selon la réaction :



Cette réaction libère environ 0.8 MeV. Dans cette partie on suppose que tous les neutrons se désintègrent : l'étoile est alors assimilée à un gaz de N électrons et N protons (on ne tient pas compte des neutrinos).

- (a) Si tous les neutrons de l'étoile étaient désintégrés, on aurait donc un gaz de N électrons dans l'étoile. Quelle serait alors l'énergie de Fermi de ce gaz et l'énergie moyenne par électron ?
- (b) En déduire que tous les neutrons ne peuvent pas se désintégrer.
- (c) Évaluer le nombre maximal d'électrons présents dans l'étoile à neutrons et en déduire le taux de désintégration des neutrons.

Exercice 30 - Gaz de bosons et condensation de Bose -

Un gaz parfait quantique de bosons est composé de N particules ponctuelles de masse m , de spin $S = 0$ contenues dans un volume V (représenté par un cube d'arête L).

Dans le spectre d'énergie, N_0 bosons occupent l'état fondamental ($\vec{p} = \vec{0}$) et les N' restants, les autres états ($\vec{p} \neq \vec{0}$). On rappelle que : $\vec{p} = \frac{h}{L}\vec{n}$; $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3$. On notera $\varepsilon_p = \vec{p}^2/(2m)$.

A. Préliminaires

1. Rappeler sans démonstration l'expression du nombre moyen d'occupation $\langle n_{\vec{p}} \rangle$ de l'état \vec{p} en fonction de ε . Montrer en particulier que nécessairement on a pour le potentiel chimique, $\mu \leq 0$.
2. On suppose que l'état fondamental n'est pas dégénéré. Exprimer N_0 et N' en fonction des $\langle n_{\vec{p}} \rangle$.

B. Calcul explicite de N'

1. On se place à la limite thermodynamique. Justifier la transformation :

$$\sum_{\vec{p}} \rightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3p.$$

2. Dans cette limite, expliciter le calcul de N' sans l'effectuer. Montrer, en particulier, qu'il est tout à fait licite d'envisager une intégration depuis $p = \|\vec{p}\| = 0$ pour ce calcul.
[Ceci justifie a posteriori le traitement fait à part pour le niveau fondamental.]

3. Pour $z \in]0, 1[$, on définit :

$$g_{3/2}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{z^{-1}e^x - 1} dx.$$

on admettra que :

$$g_{3/2}(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n^{3/2}} \quad \text{et} \quad \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3/2} = 2.612 .$$

Donner l'expression de N' et $g_{3/2}(z)$ où z sera précisé en fonction de k_B , T et μ .

C. Condition de condensation

1. Etudier la variation de $g_{3/2}(z)$ dans son domaine de définition.
2. En déduire qu'à toute température T , N' est majoré par $N'_{\max}(V, \lambda_{th})$ où N'_{\max} sera explicité en fonction de V et de la longueur d'onde thermique λ_{th} :

$$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}.$$

3. Que se passe-t-il lorsque la température T décroît suffisamment ? Préciser la température T_B à laquelle ce phénomène s'amorce.
4. Pour $T > T_B$ montrer que l'approximation $N' = N$ est réaliste. Quelle inégalité stricte en résulte-t-il pour μ ?

D. On se place dans les conditions où $T < T_B$

1. Montrer que l'énergie moyenne du gaz de bosons est donnée par l'expression :

$$\overline{E} = \frac{V}{\lambda_{th}^3} (k_B T) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1}.$$

Les tables de formule mathématiques donnent l'intégrale :

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} = \frac{3}{2} \times \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times 1.341 .$$

Exprimer l'énergie \overline{E} du système en fonction de N , T et T_B .

2. Calculer la capacité calorifique à volume constant du gaz en fonction de N , T et T_B . Comparer ce résultat à la capacité calorifique d'un gaz classique.

Chapitre 7

Transitions de phase

Exercice 31 - Gaz de van der Waals -

On rappelle l'expression de l'équation d'état de van der Waals :

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right) (V - Nb) = Nk_B T,$$

où a et b sont des constantes dépendant du gaz considéré.

1. Rappeler les dimensions de a et b ainsi que leurs significations physiques.
2. Utiliser l'équation d'état pour montrer que l'énergie libre d'un gaz de van der Waals s'écrit :

$$F_{vdW}(N, V, T) = -Nk_B T \ln(V - Nb) - a \frac{N^2}{V} + K(N, T),$$

où $K(N, T)$ est une fonction dépendant de N et T , mais pas du volume V (on ne cherchera pas à déterminer $K(N, T)$ pour l'instant).

3. On rappelle que la fonction de partition d'un gaz idéal s'écrit $Z = (V/\Lambda^3)^N / N!$.
En déduire l'énergie libre F_{id} d'un gaz idéal.
4. Utiliser l'expression de F_{id} pour déterminer $K(N, T)$ et en déduire que :

$$F_{vdW} = F_{id} - Nk_B T \ln\left(1 - \frac{Nb}{V}\right) - a \frac{N^2}{V}.$$

5. En déduire l'entropie du gaz de van der Waals :

$$S_{vdW} = S_{id} + Nk_B \ln\left(1 - \frac{Nb}{V}\right).$$

Comment peut-on interpréter le deuxième terme du membre de droite ?

6. En déduire l'expression de l'énergie interne du gaz de van der Waals :

$$U_{vdW} = U_{id} - a \frac{N^2}{V}.$$

Interpréter ce résultat.

7. Montrer que les chaleurs spécifiques des gaz de van der Waals et du gaz parfait sont identiques.

Exercice 32 - Méthode variationnelle pour le modèle d'Ising -

On se propose de montrer que les résultats du modèle d'Ising traité en champ moyen (modèle de Weiss) peuvent être retrouvés par une approche variationnelle. Les notations sont celles du cours.

Pour ce faire, on écrit le Hamiltonien d'Ising, $H \equiv -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i$, sous la forme $H = H_0 + H_1$ avec

$$\begin{aligned} H_0 &\equiv - (h + h') \sum_i S_i, \\ H_1 &\equiv H - H_0, \end{aligned}$$

où h est le champ extérieur et h' le champ collectif dû aux autres spins.

Le but est de déterminer h' de telle façon que l'énergie libre $F(h') \equiv F_0 + \langle H_1 \rangle_0$ soit minimale.

1. Calculer la fonction de partition Z_0 , l'énergie libre F_0 et l'aimantation par site $\langle S_i \rangle_0$ lorsque toutes ces grandeurs sont calculées avec le Hamiltonien de référence H_0 .
2. Établir l'identité :

$$\langle H_1 \rangle_0 = -N (dJ \langle S_i \rangle_0^2 - h' \langle S_i \rangle_0).$$

3. Montrer que la minimisation de $F(h')$ conduit à la relation :

$$h' = 2dJ \langle S_i \rangle_0.$$

4. En déduire que $\langle S_i \rangle_0$ est déterminé par l'équation non linéaire de champ moyen :

$$\langle S_i \rangle_0 = \tanh(\beta h + 2d\beta J \langle S_i \rangle_0).$$