

# TRAVAUX DIRIGÉS DE PHYSIQUE STATISTIQUE POUR L'AGRÉGATION

*Préambule :* Contrairement à la thermodynamique que vous avez tous rencontrée de manière à peu près équivalente pendant votre parcours post bac, vous avez probablement un niveau assez hétérogène en physique statistique. Il est donc primordial de nous entendre sur les attendus du concours et les prérequis à ce TD.

Les attendus du concours, d'abord, sont relativement raisonnables et l'objectif affiché n'est pas de faire de vous des spécialistes du domaine mais simplement des professeurs en capacité d'enseigner les bases de la physique statistique en CPGE. C'est cette partie que vous devez maîtriser parfaitement avant le jour J. Du reste il est de bonne culture d'avoir des notions plus élargies sur des concepts clefs comme l'entropie, la notion d'ensemble statistique, la fonction de partition, les statistiques quantiques...

En huit heures (correction de leçon incluse) on ne pourra prétendre revoir tout cela à la fois c'est pourquoi nous devons nous mettre d'accord sur quelques prérequis. Dans un premier temps, **laisser les concepts de côté** et concentrer-vous sur la maîtrise du programme déjà riche de MP. Plusieurs voies d'accès vous sont offertes : pour les plus chanceux, vos propres cours de prépa feront tout à fait l'affaire ; pour les autres le Tout-en-un de MP/MP\* est une excellente source pour aborder sereinement les notions en questions et les autres livres de prépa proposent probablement des cours équivalents. Pour vous aider à pratiquer et consolider les connaissances acquises (plus ou moins récemment, donc) vous trouverez directement attachés à ce document énoncés et corrigés d'une dizaine d'exercices issus de différentes références de CPGE et balayant les différents points du programme (par difficulté croissante). Mettons-nous bien d'accord sur un point important : **il n'est pas question de vous lancer pendant les vacances de Noël dans une lecture passionnée du Diu de physique statistique qui n'apportera, à celui qui n'a jamais vu la moindre ligne de phy stat, qu'incompréhension et désespoir.** C'est en revanche une excellente lecture pour qui voudra, maintenant ou plus tard, approfondir sa compréhension des concepts évoqués (mais il faut savoir faire le tri).

Sur la partie de physique statistique incluse dans le programme de MP nous reviendrons en détail (quoique rapidement) pendant la leçon *Facteur de Boltzmann* et sa correction. Ce sera l'occasion, en particulier pour ceux qui découvrent les

notions, de mettre définitivement et solidement les choses au clair. La fin de la séance du 9 janvier (un peu plus de deux heures) sera consacrée à une présentation plus construite des différents concepts. A cette occasion je vous remettrai un cours condensé mettant en avant les points majeurs avec détail des calculs importants et présentation rigoureuse des théorèmes et notions importantes.

Pendant la semaine qui suit vous aurez un TD de phy stat sur le modèle de celui de thermo à préparer de sorte que nous corrigerons le 15/01 une batterie d'exercices représentatifs du niveau attendu à l'agreg.

*Déroulement des séances :* il est identique au déroulement des séances du TD de thermodynamique. Les pools sont inchangés :

Pool n°1	Pool n°2	Pool n°3	Pool n°4
Q. Berrahal 11a	L. Bucher 4a	T. Le Bret 11b	D. Moulin 2b
R. Bonnemort 1a	J. Corjon 1b	R. Leriche 9a	T. Poulain 11c
M. Bouillard 10a	B. Chelli 9b	L. Chibani 3a	E. Touze 8b
M. Chapon 4b	X. Dumoulin 8a	E. Mestre 2a	C. Meridja 6a
L. Dufour 7b	A. Hammond 3b	R. Metzdorff 10b	P.-E. Nielen 5b
G. Gouraud 5a	N. Vaudry 7a	R. Wild 6b	

*Correction :* Vous avez joints énoncés **et corrigés** des exercices caractéristiques de prépa. Comme pour la thermo vous n'aurez pas dans l'immédiat de correction manuscrite des exercices du futur TD mais je vous communiquerai dans un délai raisonnable celle des exercices ou questions que n'aurons pas eu le temps d'aborder en classe.

## TD n°1 : La physique statistique en prépa...

La série d'exercices qui suit relève du programme de physique statistique de classe préparatoire; en particulier MP. Selon votre niveau de confiance vous pouvez les traiter de manière plus ou moins appliquée mais **ils ne seront pas corrigés en cours**. Les notions abordées seront discutées pendant l'exposé et la correction de la leçon *facteur de Boltzmann*.

Dans tout ce qui suit  $k_B$  est la constante de Boltzmann fixée à la valeur  $k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  et la quantité  $\beta$  représente la température inverse :

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

### Exercice 1 : Aspect thermodynamique du paramagnétisme

On considère dans un volume  $V$  une assemblée d'un grand nombre  $N$  de dipôles magnétiques, de même norme  $\mu$  en moment magnétique, sans interaction entre eux et plongés dans un champ magnétique extérieur uniforme constant  $\vec{B} = B\vec{u}_z$ . On suppose que les dipôles sont soit parallèles à  $\vec{B}$  et de même sens (nombre moyen  $N_1$ ), soit parallèles et de sens contraire (nombre moyen  $N_2$ ). L'ensemble est au contact d'un thermostat qui le maintient à une température constante  $T$ .

On rappelle que l'énergie potentielle d'un dipôle magnétique  $\vec{\mathcal{M}}$  dans le champ magnétique est

$$\mathcal{E}_p = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}$$

1. Déterminer  $N_1$  et  $N_2$  à l'équilibre thermique.
2. En déduire le vecteur moment magnétique moyen par unité de volume (ou aimantation  $\vec{M}$ ) et interpréter les cas limites aux basses et hautes températures.
3. Obtenir la contribution  $C_{para}$  du paramagnétisme étudié dans les questions précédentes à la capacité thermique du système. Commenter son évolution avec la température.

### Exercice 2 : Systèmes à deux niveaux d'énergie dégénérés

On considère un système de  $N$  particules pouvant exister dans 4 états quantiques différents : un état dans lequel l'énergie de la particule est nulle et trois états dans les-

quels l'énergie est égale à  $\varepsilon$ . Les particules, indépendantes entre elles, sont à l'équilibre avec un thermostat de température  $T$ .

1. Exprimer pour une particule donnée :

- La probabilité qu'elle soit dans l'état quantique d'énergie nulle,
- la probabilité qu'elle soit dans un état quantique donné d'énergie  $\varepsilon$ ,
- la probabilité qu'elle soit au niveau d'énergie nulle,
- la probabilité qu'elle soit au niveau d'énergie  $\varepsilon$ .

2. Quelle est la condition pour que le système contienne, en moyenne, plus de particules d'énergie  $\varepsilon$  que de particules d'énergie nulle ?

3. Vers quelle limite tend l'énergie du système lorsque la température tend vers l'infini ?

### Exercice 3 : L'expérience de Jean Perrin

Alors que le mouvement erratique de très petites particules, plus connu sous le nom de mouvement brownien, était connu depuis 1827 après les travaux du botaniste Brown, Jean Perrin a pu en 1908 effectuer une mesure expérimentale dudit mouvement, confirmant une théorie d'Einstein et l'approche de Boltzmann du monde microscopique. L'idée était d'observer ce mouvement chaotique de grains de taille micrométrique d'une émulsion de gomme-gutte et en particulier comptabiliser le nombre de particules selon l'altitude  $z$  dans un récipient à l'aide d'un microscope optique.

On donne quelques caractéristiques de l'expérience : rayon des grains  $r = 0,212 \mu\text{m}$ , masse volumique des grains  $\rho = 1,942 \text{ g.cm}^{-3}$ , masse volumique de l'eau  $\rho_{eau} = 1,003 \text{ g.cm}^{-3}$ . À l'aide d'une cuve de  $100 \mu\text{m}$  de hauteur et contenant 13000 grains, Jean Perrin a effectué des mesures de concentrations  $n(z)$  au niveau de quatre plans horizontaux équidistants (relativement à une concentration de référence  $n_0$  non précisée) :

$z (\mu\text{m})$	5	35	65	95
$n(z)/n_0$	100	47	22,6	12

La température pourra être prise égale à 293 K (bien que la valeur ne soit pas précisée dans l'article publié par Jean Perrin)

1. Quelle est la masse apparente d'un grain de gomme-gutte en solution ?

2. Exprimer la forme de la loi  $n(z)$  en fonction de  $z$ ,  $g$ ,  $k_B$ ,  $r$ , de la température  $T$  et des masses volumiques. Calculer une hauteur caractéristique et discuter du caractère judicieux du choix des grains de gomme-gutte.

3. Dédire des mesures de Jean Perrin la valeur de la constante de Boltzmann, puis celle du nombre d'Avogadro. Commenter.

#### Exercice 4 : Aperçu de l'effet thermoélectrique

On communique aux électrons d'une plaque métallique en tungstène de l'énergie par chauffage. On admet que les électrons se comportent comme les molécules d'un gaz parfait et suivent la statistique de Maxwell-Boltzmann. Le nombre  $dn_v$  d'électrons de conduction par unité de volume, ayant une composante de leur vitesse suivant un axe ( $O_x$ ) égale à  $v_x$  à  $dv_x$  près, est donné par l'expression

$$dn_v = n_v \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right) dv_x$$

$n_v$  est le nombre total d'électrons de conduction par unité de volume.

1. L'énergie d'extraction  $W_s$  est l'énergie nécessaire pour qu'un électron soit extrait du métal. Quelle vitesse minimale  $v_0$  doit avoir un électron pour sortir du métal? Effectuer l'application numérique pour  $W_s = 4,5$  eV.

2. En se limitant à la direction ( $O_x$ ), perpendiculaire à la plaque, quel domaine de vitesse correspond aux électrons sortants? En déduire le nombre total d'électrons émis par unité de temps et de surface, ainsi que le vecteur courant électrique volumique maximal  $\vec{j}_e$ .

3. Le tungstène a des masses molaire et volumique  $M = 184$  g.mol<sup>-1</sup> et  $\rho = 19,3 \cdot 10^3$  kg.m<sup>-3</sup>. En outre, sa conduction électrique est assurée par un électron par atome. Calculer  $n_v$  puis le vecteur courant électrique volumique à 2000 K.

#### Exercice 5 : L'expérience de Kappler

L'expérience de Kappler (1931) a permis de mesurer la constante de Boltzmann à partir des fluctuations de position d'un petit pendule de torsion placé dans une enceinte thermostatée de température  $T$ . Le pendule est constitué avec un petit miroir suspendu au bout d'un fil de quartz. Ce miroir peut tourner autour de l'axe du fil et sa position est repérée par l'angle de torsion  $\theta$  du fil (angle entre la normale  $\vec{n}$  au miroir et la direction  $\vec{n}_0$  de celle-ci lorsque le fil n'est pas déformé). L'énergie potentielle associée à la torsion du fil est  $\frac{1}{2}C\theta^2$  où  $C$  est une constante caractérisant le fil.

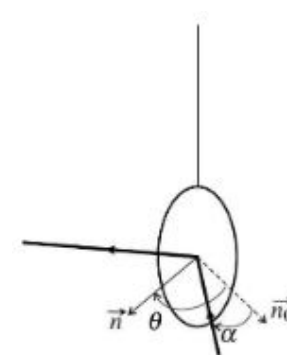


FIGURE 1 – Situation géométrique de l'expérience de Kappler

1. Un rayon lumineux arrivant sur le miroir fait un angle  $\alpha$  avec  $\vec{n}_0$ . Quel est l'angle  $\alpha'$  entre le rayon réfléchi et  $\vec{n}_0$ ? Le rayon réfléchi arrive sur un film photographique situé à grande distance  $L$  du miroir. Exprimer le déplacement  $d$  du point d'impact lorsque  $\theta$  varie d'un angle très faible  $\Delta\theta$ .

2. Du fait des chocs des molécules du gaz contenu dans l'enceinte avec le miroir, l'angle  $\theta$  fluctue autour de 0.

a. En utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie, exprimer  $\langle \theta^2 \rangle$

b. Avec les données  $T = 287,1$  K,  $C = 9,428 \cdot 10^{-16}$  kg.m<sup>2</sup>.s<sup>-2</sup> et  $L = 0,865$  m, Kappler a mesuré  $\langle d^2 \rangle = 1,250 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>. Quelle valeur de la constante de Boltzmann a-t-il trouvée?

3. Le fil était en quartz, de longueur  $l$  et de diamètre  $\delta$ , et sa constante de raideur vérifie la relation obtenue par la mécanique des milieux continus  $C = G \frac{\pi \delta^4}{32l}$  où  $G = 31,14 \cdot 10^6$  Pa est le module de rigidité du quartz. En supposant que  $l$  était de l'ordre de 1 m, déterminer l'ordre de grandeur de  $\delta$ .

#### Exercice 6 : Capacité thermique du dihydrogène gazeux

On s'intéresse à la capacité thermique du dihydrogène lorsqu'il est gazeux.

1. L'écart entre deux niveaux d'énergie de translation d'une molécule  $H_2$  est de l'ordre de grandeur de  $\Delta_{trans} = \frac{h^2}{m^* \lambda^2}$  où  $m^* = 3,345 \cdot 10^{-27}$  kg est la masse de la mo-

lécule et  $\mathcal{L}$  la taille du récipient dans lequel le gaz est contenu. Calculer  $\Theta_{trans} = \Delta_{trans}/k_B$  pour une valeur réaliste de  $\mathcal{L}$  et conclure quant à l'utilisation du théorème d'équipartition de l'énergie pour les degrés de liberté de translation.

2. La distance entre les deux noyaux d'hydrogène dans la molécule  $H_2$  est supposée ici constante, égale à  $a = 74,14$  pm.

a. Vérifier que le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe perpendiculaire à l'axe des noyaux est  $I \sim m \times a^2/4$ . Calculer numériquement  $I$ .

b. Rappeler les expressions du moment cinétique  $L$  et de l'énergie cinétique  $E_c$  d'un solide en rotation autour d'un axe fixe en fonction de son moment d'inertie  $I$  et de sa vitesse angulaire de rotation  $\omega$ . En déduire une expression de  $E_c$  en fonction de  $L$  et  $I$  uniquement.

c. En physique quantique, l'expression de l'énergie de rotation en fonction du moment cinétique reste la même qu'en mécanique classique et le moment cinétique est quantifié : les valeurs possibles de  $L^2$  sont  $l(l+1)\hbar^2$  où  $l$  est un entier positif ou nul. Exprimer le plus petit écart énergétique  $\Delta_{rot}$  entre deux niveaux d'énergie de rotation de la molécule de dihydrogène en fonction de  $\hbar$  et  $I$ .

d. Calculer numériquement  $\Theta_{rot} = \Delta_{rot}/k_B$ .

3. On s'intéresse aux mouvements de vibration de la molécule. On note  $r$  la distance entre les deux noyaux d'hydrogène qui n'est plus nécessairement égale à  $a$ . L'énergie potentielle de déformation de la molécule est modélisée par

$$E_p = E_0 (e^{-2\alpha(r-a)} - 2e^{-\alpha(r-a)} + 1)$$

avec  $E_0 = 7,716 \cdot 10^{-19}$  J et  $\alpha = 2,002 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ . L'énergie cinétique de vibration est donnée par  $E_c = m^* \dot{r}^2/8$ .

a. Tracer la courbe donnant  $E_p/E_0$  en fonction de  $r$ .

b. On s'intéresse à des petites vibrations pour lesquelles  $\alpha(r-a) \ll 1$ . Trouver l'expression de la constante  $k$  telle que  $E_p \sim k(r-a)^2/2$ . Calculer numériquement  $k$ .

c. Exprimer l'énergie mécanique de vibration en fonction de  $u = r - a$  et  $\dot{u}$ . En déduire l'expression de la fréquence  $\nu$  de vibration. Calculer numériquement  $\nu$ .

d. En physique quantique, les niveaux d'énergie de vibration sont  $(n+1/2)\hbar\nu$  où  $n$  est un entier positif ou nul. Exprimer le plus petit écart énergétique  $\Delta_{vib}$  entre deux niveaux d'énergie de vibration. Calculer numériquement  $\Theta_{vib} = \Delta_{vib}/k_B$ .

4. Estimer la capacité thermique molaire à volume constant du dihydrogène aux températures suivantes : 50 K, 500 K et 10000 K.

## Exercice 7 : Polarisation d'un milieu diélectrique

La répartition des charges dans certaines molécules dissymétriques, soumises à un champ électrique, les rend équivalentes à des dipôles électriques permanents. On suppose que, dans le milieu diélectrique étudié, tous les dipôles ont un moment dipolaire  $\vec{p}$ , de même norme  $p$  mais d'orientation différente d'une molécule à l'autre. La direction du moment dipolaire est repérée par les angles  $\theta$  et  $\varphi$  des coordonnées sphériques. On suppose qu'en tout point du diélectrique existe un champ électrique uniforme constant  $\vec{E}$  parallèle à l'axe ( $O_z$ ) de ce système de coordonnées. On rappelle que l'énergie potentielle  $\mathcal{E}_p$  d'un dipôle rigide dans le champ électrique  $\vec{E}$  a pour expression  $\mathcal{E}_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}$ . De plus, on précise que, pour  $x \ll 1$ , on dispose de la relation approchée  $\coth(x) \sim 1/x + x/3$ .

1. *Preliminaire* : un belge lance des frites depuis un point  $O$  dans toutes les directions de l'espace (isotropie). Quelle est la probabilité  $d^2\mathcal{P}_{frite}$  pour une frite d'être lancée dans une direction indiquée par le repérage  $(\theta, \varphi)$  des coordonnées sphériques à  $(d\theta, d\varphi)$  près?

2. Dans le milieu diélectrique en équilibre avec un thermostat à la température  $T$ , le nombre de dipôles orientés selon la direction  $(\theta, \varphi)$  à  $(d\theta, d\varphi)$  près s'écrit

$$d^2 N_{\theta, \varphi} = A \exp(-\beta \mathbf{E} \mathbf{p}) \sin(\theta) d\theta d\varphi$$

où  $A$  est une constante et  $\beta = 1/k_B T$  est la température inverse. Commenter cette loi.

3. *Question qualitative* : en l'absence d'agitation thermique, comment s'orientent les  $N$  dipôles du milieu? Quel est l'effet de l'agitation thermique sur le moment dipolaire total?

4. Montrer que le moment dipolaire total est parallèle à ( $O_z$ ) et calculer la valeur moyenne  $\bar{p}_z$  de la projection de  $\vec{p}$  sur ( $O_z$ ). La représenter en fonction de  $\beta p E$ .

5. Pour des champs  $\vec{E}$  pas trop intenses ou des températures assez élevées,  $\beta p E \ll 1$ . Montrer que les molécules du milieu diélectrique ont alors un moment dipolaire moyen proportionnel au champ électrique et calculer la polarisabilité  $\alpha$  telle que  $\bar{p}_z = \alpha \varepsilon_0 E$ .

6. À  $T = 300$  K et pour un moment dipolaire moyen de 1 D, l'approximation  $\beta p E \ll 1$  est-elle justifiée? Pour rappel, le debye vaut environ  $3,33 \cdot 10^{-30}$  C.m.

**Exercice 8 : Contribution électronique à la capacité thermique d'un gaz**

La capacité thermique d'un gaz est la somme de contributions provenant des énergies de translation, de rotation et de vibration, mais aussi de l'énergie des électrons

1. Les niveaux d'énergie électroniques de l'atome d'hydrogène sont bien connus et égaux à  $E_n = -13,6/n^2$  en électron-volt, avec  $n \in \mathbb{N}^*$ .

a. Quelle est la différence d'énergie  $\Delta$  entre l'état fondamental et le premier niveau excité?

b. Le niveau d'énergie  $E_n$  est dégénéré  $2n^2$  fois. Sachant que chaque état quantique est peuplé par l'agitation thermique selon la loi de Boltzmann, calculer le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène dans le premier niveau excité sur le nombre d'atomes au niveau fondamental, à l'équilibre thermique à la température  $T = 298$  K.

c. Quelle est l'influence des niveaux d'énergie électroniques sur la capacité thermique de l'hydrogène atomique H à température ordinaire? Le même comportement est observé pour la plupart des atomes, mais pas pour ceux d'halogènes, comme le chlore abordé ensuite.

2. L'atome de chlore possède un niveau électronique fondamental dégénéré quatre fois, et un premier niveau excité dégénéré deux fois, dont la différence d'énergie est de  $\Delta = 109$  meV seulement. On ne tient compte dans la suite que de ces deux niveaux d'énergie dégénérés

a. Calculer le rapport du nombre d'atomes de chlore dans le premier niveau excité sur le nombre d'atomes dans l'état fondamental, à l'équilibre à la température  $T = 298$  K. On prendra l'énergie du niveau fondamental nulle

b. Exprimer, en fonction de  $\Delta$  et  $k_B T$ , l'énergie électronique moyenne  $\langle E_{el} \rangle$  d'un atome de chlore en équilibre avec un thermostat à la température  $T$ .

c. En déduire la contribution  $C_{m,el}$  à la capacité thermique molaire du gaz Cl de l'énergie d'excitation électronique en fonction de  $R$ ,  $T$  et  $\Theta_{el} = \Delta/k_B$ . Tracer, à l'aide d'une calculatrice ou d'un ordinateur, la courbe donnant  $C_{m,el}/R$  en fonction de  $T/\Theta_{el}$ . Vérifier que  $C_{m,el}$  passe par un maximum pour la température  $T_m \sim 0,45\Theta_{el}$ . Calculer numériquement  $\Theta_{el}$ ,  $T_m$  et  $C_{m,el}(T_m)$ .

d. On trouve sur le site du NIST des formules donnant les capacités thermiques à pression constante de différents gaz dans différents domaines de température. Il propose notamment pour le gaz monoatomique Cl dans le domaine [298 K, 600 K] la formule

$$(C_{p,m})_{tab} = 13,38 + 42,34t - 64,75t^2 + 33,00t^3 + \frac{63,32 \cdot 10^{-3}}{t^2}$$

en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  avec  $t$  en mK. Comparer cette formule avec le résultat de la question précédente.

**Exercice 9 : Modèle de fil élastique**

On modélise un fil élastique par un ensemble de  $N$  maillons  $O_n O_{n+1}$  de même longueur  $a$  avec  $N \gg 1$ . Ces maillons sont tels que

$$\overrightarrow{O_n O_{n+1}} = \varepsilon_n a \vec{u}_x$$

avec  $\varepsilon_n = \pm 1$ . On pose  $N_+ = \frac{1+x}{2} N$  le nombre de maillons tels que  $\varepsilon_n = +1$ . De plus, on précise que l'entropie du système vérifie la formule de Boltzmann  $S = k_B \ln(\Omega)$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $\Omega$  est le nombre de micro-états (pour un macro-état donné).

1. Exprimer  $L = O_0 O_n$  en fonction de  $N$ ,  $a$  et  $x$ .

2. On suppose que  $L \ll Na$  et on rappelle la formule de Stirling  $\ln((!q)) \sim q \ln(q) - q$  pour  $q \gg 1$ . Montrer que l'entropie vaut :

$$S = Nk_B \left[ \ln(2) - \frac{1}{2}(1+x) \ln(1+x) - \frac{1}{2}(1-x) \ln(1-x) \right]$$

3. On donne le développement limité suivant, pour  $x \ll 1$  :

$$(1+x) \ln(1+x) + (1-x) \ln(1-x) \sim x^2$$

En déduire l'expression de  $S$  en fonction de  $k_B$ ,  $L$ ,  $N$  et  $a$ .

4. On néglige toute interaction entre les maillons et on admet que l'énergie cinétique microscopique de chaque maillon est de la forme  $\alpha k_B T$  où  $\alpha$  est une constante. Exprimer l'énergie interne  $U$  du fil en fonction de  $\alpha$ ,  $N$ ,  $k_B$  et  $T$ .

5. Pour un fil élastique fixé à une extrémité et tendu à l'autre extrémité par une force  $F$ , on peut négliger le travail des forces de pression et le travail au cours d'une évolution élémentaire réversible où le fil s'allonge de  $dL$  vaut  $\delta W_{rev} = F dL$ . Établir l'expression de  $F$  en fonction de  $T$ ,  $k_B$ ,  $N$ ,  $a$  et  $L$  (on supposera  $T$  fixée). Commenter.

## Correction des exercices

### Correction de l'exercice 1 : Aspect thermodynamique du paramagnétisme

1. En utilisant le facteur de Boltzmann pour les énergies  $\pm\mu B$ , l'équilibre thermique étant assuré par le thermostat et le problème pouvant être traité de manière classique, il vient

$$N_1 = Ae^{\beta\mu B} \quad \text{et} \quad N_2 = Ae^{-\beta\mu B}$$

$A$  est une constante de normalisation obtenue via  $N = N_1 + N_2$ , d'où

$$N_1 = N \frac{e^{\beta\mu B}}{2 \cosh(\beta\mu B)} \quad \text{et} \quad N_2 = N \frac{e^{-\beta\mu B}}{2 \cosh(\beta\mu B)}$$

2. L'aimantation est alors (en projection sur  $\vec{u}_z$ ) :

$$M = \frac{1}{V} [N_1\mu + N_2(-\mu)]$$

Par conséquent,

$$\vec{M} = \frac{N\mu}{V} \tanh(\beta\mu B) \vec{u}_z$$

L'allure de l'aimantation en fonction de  $\beta\mu B$  est donnée sur la figure 2.

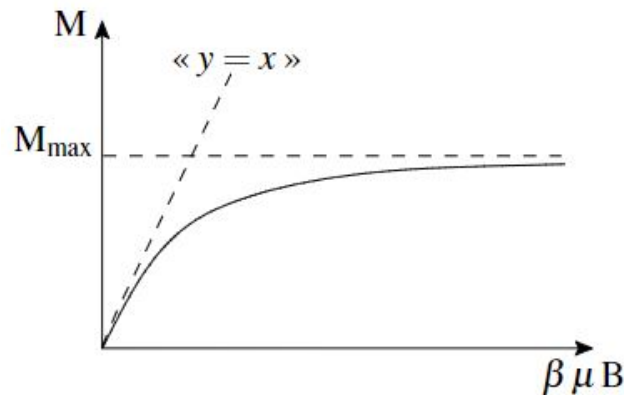


FIGURE 2 – Comportement de l'aimantation en fonction de la variable  $\mu B/k_B T$ .

Aux hautes températures, c'est-à-dire pour  $\beta\mu B \ll 1$ ,

$$M \approx \frac{N\mu^2 B}{V k_B T}$$

On note qu'en posant  $\chi_m = \mu_0 M/B$  (susceptibilité magnétique), on obtient  $\chi_m = C/T$  où  $C$  est une constante indépendante de la température. Il s'agit de la loi de Curie du paramagnétisme (évolution en l'inverse de la température). Plus la température est élevée, plus le désordre est important, ce qui explique la diminution de l'aimantation. Aux basses températures, au contraire, l'agitation thermique devient très faible et l'effet magnétique l'emporte : les moments magnétiques s'alignent dans la direction du champ et l'aimantation tend vers

$$M_{max} = \frac{N}{V} \mu$$

3. On peut définir la contribution  $C_{para}$  à la capacité thermique totale du système par la relation

$$C_{para} = \frac{\partial \langle \mathcal{E}_p \rangle}{\partial T}$$

En l'occurrence, il vient

$$C_{para} = -\frac{\partial}{\partial T} [N \langle \vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B} \rangle] = -\frac{\partial}{\partial T} [N \langle \vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B} \rangle] = -V \frac{\partial \vec{M}}{\partial T} \cdot \vec{B}$$

Avec les orientations précédentes des vecteurs, on déduit

$$C_{para} = -VB \frac{\partial M}{\partial T} = -VB \frac{\partial M}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

Le calcul élémentaire fournit

$$C_{para} = Nk_B \frac{\beta^2 \mu^2 B^2}{\cosh^2(\beta\mu B)}$$

Les commentaires sont les mêmes que ceux du cours pour les systèmes à deux niveaux (puisque c'est un tel système!). À basse température, cette capacité thermique est faible car l'agitation thermique est insuffisante pour permettre l'excitation des dipôles au niveau fondamental. Ensuite, à haute température, la capacité thermique est aussi faible car les populations des niveaux d'énergie ne peuvent quasiment plus varier. Ce n'est que pour une température « intermédiaire » ( $T \approx \mu B/k_B$  grosso modo)

que la capacité thermique est la plus grande et que l'agitation thermique permet de façon la plus importante de modifier les populations des niveaux.

### Correction de l'exercice 2 : Systèmes à deux niveaux d'énergie dégénérés

1. En notant  $\text{etat}_0$  l'état d'énergie nulle et  $\text{etat}_1$ ,  $\text{etat}_2$ ,  $\text{etat}_3$  les **trois états distincts** d'énergie  $\varepsilon$  on a  $\mathcal{P}(\text{etat}_0) = 1/Z$  et  $\mathcal{P}(\text{etat}_1) = \mathcal{P}(\text{etat}_2) = \mathcal{P}(\text{etat}_3) = e^{-\beta\varepsilon}/Z$  et par normalisation,  $Z = 1 + 3e^{-\beta\varepsilon}$ . Ainsi,

- $\mathcal{P}(\text{etat}_0) = \frac{1}{1+3e^{-\beta\varepsilon}}$
- $\mathcal{P}(\text{etat}_1) = \mathcal{P}(\text{etat}_2) = \mathcal{P}(\text{etat}_3) = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1+3e^{-\beta\varepsilon}}$
- $\mathcal{P}(0) = \mathcal{P}(\text{etat}_0) = \frac{1}{1+3e^{-\beta\varepsilon}}$  puisque l'état 0 est le seul état d'énergie nulle.
- $\mathcal{P}(\varepsilon) = \mathcal{P}(\text{etat}_1) + \mathcal{P}(\text{etat}_2) + \mathcal{P}(\text{etat}_3) = \frac{3e^{-\beta\varepsilon}}{1+3e^{-\beta\varepsilon}}$ . On établit ici une règle plus générale :  $\mathcal{P}(E = \varepsilon) = g_\varepsilon \times \mathcal{P}(\text{etat}_\varepsilon)$  où  $g_\varepsilon$  est la dégénérescence de l'état d'énergie  $\varepsilon$  i.e. le nombre d'états accessibles ayant cette énergie.

2. C'est le cas si  $\mathcal{P}(\varepsilon) > \mathcal{P}(0)$  i.e.  $3e^{-\beta\varepsilon} > 1$  i.e.  $T > \frac{\varepsilon}{k_B \ln(3)}$

3. Lorsque la température tend vers l'infini, les quatre états deviennent équiprobables et l'énergie du système tend vers

$$N \left( \frac{1}{4} \times 0 + \frac{1}{4} \times \varepsilon + \frac{1}{4} \times \varepsilon + \frac{1}{4} \times \varepsilon \right) = \frac{3}{4} N \varepsilon$$

**ATTENTION!** Il est tentant et commode de croire que lorsque la température augmente les particules migrent vers les états de plus haute énergie. C'est évidemment faux : la population d'un état donné d'énergie supérieur ne peut être plus importante que celle du fondamental. Ici, la population du niveau d'énergie devient plus importante que celle du fondamental du fait de la dégénérescence ! Lorsqu'un système présente  $N_2 > N_1$  on parle d'inversion de population mais il s'agit alors d'un système comme le LASER faisant intervenir des phénomènes quantiques et conçu pour cela.

### Correction de l'exercice 3 : L'expérience de Jean Perrin

1. Un grain est principalement soumis à son poids et à la poussée d'Archimède (non négligeable vu les valeurs voisines des masses volumiques de l'eau et des grains). La somme de ces deux forces se réduit à un poids apparent  $-m^* g \vec{e}_z$  (avec  $(Oz)$  ascen-

dant) faisant intervenir la masse apparente

$$m^* = (\rho - \rho_{eau})V = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_{eau})$$

2. On peut décrire la répartition des grains dans le fluide en condition hydrostatique et isotherme suivant une loi de Boltzmann où c'est l'énergie potentielle de pesanteur apparente qui intervient. Du coup,

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{m^* g z}{k_B T}\right)$$

soit  $n(z) = n_0 e^{-z/H}$  avec

$$H = \frac{3k_B T}{4\pi r^3(\rho - \rho_{eau})g}$$

L'application numérique de la hauteur caractéristique  $H$  fournit  $H = 54 \mu\text{m}$ . Le choix des grains de gomme-gutte est particulièrement judicieux puisque l'échelle caractéristique d'évolution de  $n(z)$  est environ de la moitié de la hauteur du récipient.

3. Il faut procéder par régression linéaire sur la loi  $\ln(n(z)/n_0) = f(z)$  que la théorie précédente prévoit affine et de pente  $-1/H$ . On peut aussi effectuer le tracé des points dans le plan  $(z, \ln(n(z)/n_0))$  et vérifier que l'on a bien une droite. C'est bien le cas et on tire la pente  $-1/H = -2,4 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$  donc

$$k_B = \frac{4\pi r^3(\rho - \rho_{eau})gH}{3T} \approx 1.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

puis

$$\mathcal{N}_A = \frac{R}{k_B} \approx 8.10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Les résultats sont du bon ordre de grandeur et ont valu le prix Nobel de physique 1926 à Jean Perrin. On peut noter au passage qu'il aurait été bien de disposer de plus de points relevés (pour la régression) et des incertitudes expérimentales pour mieux maîtriser le crédit à accorder à ces valeurs, mais Jean Perrin a fait ce qu'il a pu pour l'époque (il a quand même aussi procédé à d'autres évaluations par d'autres protocoles : tout concordait!).

### Correction de l'exercice 4 : Aperçu de l'effet thermoélectrique

1. L'énergie cinétique d'un électron, obtenu par chauffage du filament, et permettant l'extraction du métal est telle que  $\frac{1}{2}mv^2 > W_s$  d'où

$$v_0 = \sqrt{\frac{2W_s}{m}} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$$

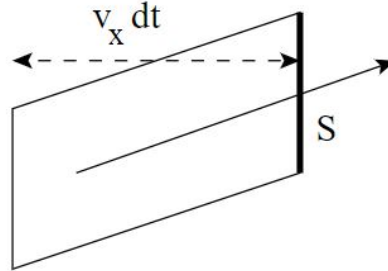
On vérifie que l'électron est non relativiste ( $v_0 \ll c$ ). On peut bien raisonner avec la mécanique classique.

2. Le domaine des vitesses des électrons sortants est  $v_x \in [v_0; c]$ . Cependant, en mécanique classique pour laquelle on peut utiliser la statistique de Maxwell-Boltzmann, on peut étendre ce domaine en première approximation à  $v_x \in [v_0; \infty[$ .

Le nombre d'électrons émis par unité de temps est  $\frac{dN}{dt}$  avec

$$dN = \int_{\text{sortants}} dV dn_v$$

$dV$  représente le volume occupé par les électrons qui vont sortir à travers une section  $S$  pendant  $dt$  et vaut  $dV = v_x dt S$  (voir figure). Alors,



$$dN = S dt n_v \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_{v_0}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x$$

On intègre et comme  $W_s = \frac{1}{2}mv_0^2$ , on tire le nombre d'électrons émis par unité de temps et de surface :

$$\frac{dN}{S dt} = n_v \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{W_s}{k_B T}\right)$$

On en déduit le vecteur densité de courant électrique :

$$\vec{J}_e = \frac{dN}{S dt} (-e) \vec{e}_x = -n_v e \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{W_s}{k_B T}\right) \vec{e}_x$$

3. Puisque  $n_v = \frac{\rho}{M \mathcal{N}_A}$ , on déduit

$$n_v = 6,3 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

et, à 2000 K (en notant que  $k_B T = 0,17 \text{ eV}$ ),

$$|\vec{J}_e| = 3,3 \text{ kA.m}^{-2}$$

### Correction de l'exercice 5 : L'expérience de Kappler

1. L'angle d'incidence du rayon sur le miroir est  $i = \theta - \alpha$  donc, par loi de Descartes de la réflexion, l'angle de réflexion (par rapport à  $\vec{n}$ ) est  $i' = -i$ , d'où  $\alpha' = i' + \theta$  (avec  $\vec{n}_0$ ) fournit

$$\alpha' = 2\theta - i$$

Si l'angle  $\theta$  varie de  $\Delta\theta$ , le rayon réfléchi tourne de l'angle double  $\Delta\alpha' = 2\Delta\theta$  et se déplace sur la pellicule (assez loin, c'est-à-dire avec  $L \gg d$ ) de

$$d \approx L \Delta\alpha' = 2L \Delta\theta$$

2.

a. Par application directe du théorème d'équipartition de l'énergie (comme incité par l'énoncé), il vient

$$\left\langle \frac{1}{2} C \theta^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

donc

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{k_B T}{C}$$

b. Les fluctuations de l'angle  $\theta$  autour de la valeur 0 sont associées à des fluctuations de  $d = 2L\theta$  autour de 0 aussi (en raisonnant avec  $d$  algébrique). Du coup,

$$\langle d^2 \rangle = 4L^2 \langle \theta^2 \rangle$$

donc

$$k_B = \frac{C \langle d^2 \rangle}{4L^2 T} = 1,37 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

Le résultat est remarquablement proche de la valeur tabulée à **rigoureusement**  $1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ , mais l'énoncé ne fournit pas les incertitudes de mesure pour affiner davantage la critique du résultat en l'assortissant de son incertitude.



3. On obtient un diamètre de fil

$$\delta = \left( \frac{32Cl}{\pi G} \right)^{1/4} \approx 4 \mu\text{m}$$

ce qui est extrêmement faible! L'expérience a dû être délicate à mettre en place...

### Correction de l'exercice 6 : Capacité thermique du dihydrogène gazeux

1. Tant que l'on prend une taille  $\mathcal{L}$  macroscopique, on trouve une température  $\Theta_{trans}$  ridiculement faible. Par exemple, pour une longueur  $\mathcal{L} = 0,1 \text{ cm}$ ,  $\Theta_{trans} = 1.10^{-15} \text{ K}$ . Cela veut dire que l'agitation thermique permet l'excitation d'un large continuum énergétique sur les trois degrés de liberté en translation du centre d'inertie  $G$  de la molécule : ceux-ci ne sont pas « gelés » et on doit les prendre en compte dans l'application du théorème d'équipartition de l'énergie (contribution  $\frac{3k_B T}{2}$  à l'énergie moyenne par molécule, donc  $\frac{3R}{2}$  à la capacité thermique molaire totale à volume constant). On peut dire que  $\Theta_{trans}$  représente la température caractéristique de dégel des degrés de liberté en translation (largement dépassée en général, d'autant plus que le dihydrogène n'est gazeux qu'au-dessus de 20 K aux pressions usuelles!).

2.

a. On modélise la molécule par une haltère symétrique donc chaque « poids » est quasi-ponctuel, de masse  $m^*/2$  et à une distance  $a/2$  du centre d'inertie  $G$ . Or, le moment d'inertie d'un point matériel de masse  $m$  à une distance  $d$  de l'axe de référence est  $md^2$  donc, par extensivité,

$$I \approx \frac{m^*}{2} \frac{a^2}{2} + \frac{m^*}{2} \frac{a^2}{2}$$

soit en effet

$$I \approx \frac{m^* a^2}{4} = 4,597.10^{-48} \text{ kg.m}^2$$

b. On rappelle que, pour un solide en rotation autour d'un axe fixe,  $L = I\omega$  et  $\mathcal{E}_c = \frac{1}{2} I\omega^2$ . L'élimination de  $\omega$  entre ces deux relations fournit

$$\mathcal{E}_c = \frac{L^2}{2I}$$

c. L'énergie cinétique de rotation, tenant compte de la quantification avec le nombre quantique  $l$ , est (à l'aide de la question précédente)

$$\mathcal{E}_{c,l} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

On a là les niveaux d'énergie de rotation dont le plus petit écart est réalisé entre les nombres  $l = 0$  et  $l = 1$ , soit

$$\Delta_{rot} = \frac{\hbar^2}{I2}$$

d. On déduit la température caractéristique de dégel des degrés de liberté en rotation

$$\Theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{Ik_B} = 175 \text{ K}$$

Cette température est plus « accessible » que la précédente relative à la translation : à la température ambiante, les deux degrés de liberté en rotation de la molécule de dihydrogène sont à prendre en compte dans l'application du théorème d'équipartition de l'énergie et donnent une contribution  $k_B T$  à l'énergie moyenne par molécule, donc  $R$  à la capacité thermique molaire totale à volume constant.

3.

a. Le tracé attendu, en prenant garde aux unités (!), est le suivant :

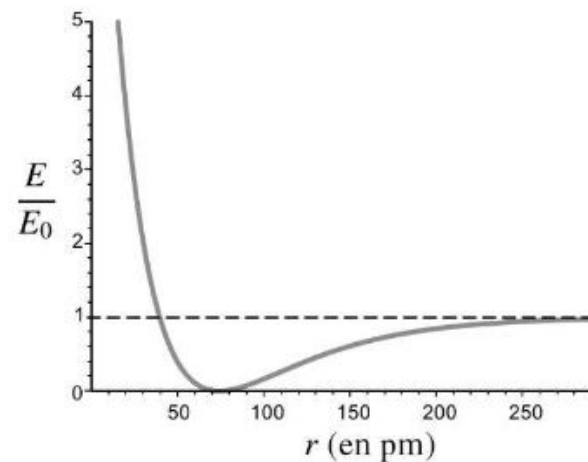


FIGURE 3 – Energie potentielle de vibration de la molécule en fonction de la distance entre les deux atomes

Le minimum d'énergie potentielle de déformation de la molécule est atteint pour  $r = a$  (ce qui est cohérent avec le choix déjà effectué de  $a$  dans les questions précédentes).

b. L'énergie potentielle de déformation

$$\mathcal{E}_p = E_0(e^{-2\alpha(r-a)} - 2e^{-\alpha(r-a)} + 1)$$

est développable à l'ordre 2 en  $\alpha(r-a) \ll 1$ , d'où (sachant que  $e^x \approx 1 + x + x^2/2$ )

$$\mathcal{E}_p \approx \frac{1}{2}k(r-a)^2 \quad \text{avec} \quad k = 2\alpha^2 E_0 = 618,5 \text{ N.m}^{-13}$$

c. L'énergie mécanique de vibration (sous-entendu sans les effets de translation) est

$$\mathcal{E}_{m,vib} = \mathcal{E}_{c,vib} + \mathcal{E}_{p,vib}$$

L'énergie cinétique de vibration est fournie par l'énoncé (en tenant compte sans le dire d'un changement de référentiel pour faire abstraction des translation et rotation de la molécule). Par conséquent,

$$\mathcal{E}_{m,vib} = \frac{1}{8}m^* \dot{u}^2 + \frac{1}{2}ku^2$$

Cette expression se met sous la forme canonique de l'énergie d'un oscillateur harmonique unidimensionnel classique

$$\mathcal{E}_{m,OH} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + \frac{1}{2}kx^2$$

dont on sait que la fréquence propre des oscillations est

$$\nu_{OH} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Par identification, il vient

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{4k}{m^*}} = 1,369 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

Il s'agit d'une fréquence dans le domaine de l'infrarouge proche.

d. Le plus petit écart énergétique entre deux niveaux d'énergie de vibration consécutifs est  $\Delta_{vib} = h\nu$ . Par conséquent, la température caractéristique de dégel des degrés de liberté en vibration est

$$\Theta_{vib} = \frac{\Delta_{vib}}{k_B} = 6,57 \cdot 10^3 \text{ K}$$

Cette température n'est pas fréquente d'accès et ce n'est que suffisamment au-delà que les deux degrés de liberté en vibration (cinétique et potentiel) de la molécule de dihydrogène sont à prendre en compte dans l'application du théorème d'équipartition de l'énergie et donnent une contribution  $k_B T$  à l'énergie moyenne par molécule, donc  $R$  à la capacité thermique molaire totale à volume constant.

4. Il suffit d'exploiter les conclusions des questions précédentes concernant chaque type de degré de liberté de la molécule dont le dégel est effectif lorsque  $T$  dépasse la température caractéristique  $\Theta$  associée :

- À 50 K, seuls les trois degrés de liberté quadratiques en position du centre d'inertie de chaque molécule jouent, donc  $C_{v,m}(50 \text{ K}) = \frac{3}{2}R$ .
- À 500 K, on ajoute en plus les deux degrés de liberté quadratiques en rotation (dégelés) donc  $C_{v,m}(500 \text{ K}) = \frac{5}{2}R$ .
- À 10000 K, on ajoute en plus les deux degrés de liberté quadratiques en vibration (dégelés) donc  $C_{v,m}(10000 \text{ K}) = \frac{7}{2}R$ .

Noter que le dégel des degrés de liberté ne se fait pas brutalement mais progressivement avec la température (dans une zone de température relativement étendue en amont de la température caractéristique associée  $\Theta$ ).

### Correction de l'exercice 7 : Polarisation d'un milieu diélectrique

1. Lancer une frite dans la direction  $(\theta, \varphi)$  à  $(d\theta, d\varphi)$  près revient à vouloir la faire passer à travers l'élément de surface correspondant  $r^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi \vec{e}_r$  d'une sphère de centre  $O$  et rayon  $r$  quelconque (on ne tient pas compte du poids car seules les directions de lancer nous concernent!). On peut donc poser la loi de probabilité voulue en normalisant la partition  $r^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi$  par la surface totale  $4\pi r^2$  de la sphère, soit

$$d^2 \mathcal{P}_{frite} = \frac{\sin(\theta) d\theta d\varphi}{4\pi}$$

Bien entendu, cette loi ne dépend pas du rayon choisi pour la sphère dans le raisonnement effectué!

Remarque : Le résultat serait encore plus direct en exploitant la notion d'angle solide mais elle est hors programme en prépa (depuis un certain temps...). Tant qu'on y est, la quantité  $d\Omega = \sin(\theta) d\theta d\varphi$  est l'angle solide élémentaire des coordonnées sphériques et  $4\pi$  est l'angle solide total d'espace...

2. La loi proposée comporte logiquement les ingrédients suivants :

- un facteur  $\sin(\theta)d\theta d\varphi$  donnant, à un facteur  $1/(4\pi)$  près, la probabilité directionnelle en l'absence de champ électrique, conforme à la question précédente;
- un facteur de Boltzmann  $\exp(-\beta\mathcal{E}_p)$  donnant le poids probabiliste d'une direction d'espace pour un dipôle pour une énergie  $\mathcal{E}_p$  en présence du champ électrique avec le milieu maintenu à la température  $T$ ;
- un facteur  $A$  déterminable en notant que l'intégration de la loi  $d^2 N_{\theta,\varphi}$  sur toutes les directions d'espace possibles ( $\theta \in [0, \pi]$  et  $\varphi \in [0, 2\pi[$ ) doit conduire au nombre total  $N$  de dipôles du système.

3. En l'absence d'agitation thermique, les dipôles s'orientent de sorte à minimiser l'énergie potentielle  $\mathcal{E}_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}$ . Par conséquent, les moments dipolaires  $\vec{p}$  sont dans les mêmes direction et sens que le champ électrique  $\vec{E}$ . Cette situation correspond à un moment dipolaire total maximal. L'agitation thermique entraîne une désorientation des dipôles par rapport à la situation précédente (désordre orientationnel) et le moment dipolaire total doit diminuer progressivement vers zéro quand la température augmente (situation la plus désordonnée).

4. On a  $\mathcal{E}_p = -pE \cos(\theta)$  donc la statistique est indépendante de  $\varphi$  (cf. facteur de Boltzmann). Il y a invariance de révolution autour de la direction ( $O_z$ ), ce qui permet de prévoir que le moment dipolaire total est parallèle à cet axe (vous pouvez le vérifier aisément par le calcul de  $\bar{p}_x$  et  $\bar{p}_y$ ). On ne calcule donc que la composante non nulle :

$$\bar{p}_z = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} p_z d^2 N_{\theta,\varphi} = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} p \cos(\theta) d^2 N_{\theta,\varphi}$$

soit

$$\bar{p}_z = A \int_0^{\pi} p \cos(\theta) e^{\beta p E \cos(\theta)} \cos(\theta) 2\pi \sin(\theta) d\theta$$

On note que  $A = 1/Z$  est ici une constante de normalisation de probabilité avec  $Z$  la fonction de partition

$$Z = \int_0^{\pi} e^{\beta p E \cos(\theta)} \cos(\theta) 2\pi \sin(\theta) d\theta$$

Pour réduire les calculs d'intégrales, on remarque que l'on peut se ramener au seul calcul de l'intégrale dans  $Z$ . En effet,

$$\bar{p}_z = \frac{\int_0^{\pi} p \cos(\theta) e^{\beta p E \cos(\theta)} \cos(\theta) 2\pi \sin(\theta) d\theta}{\int_0^{\pi} e^{\beta p E \cos(\theta)} \cos(\theta) 2\pi \sin(\theta) d\theta} = \frac{1}{Z} \frac{dZ}{d(\beta E)}$$

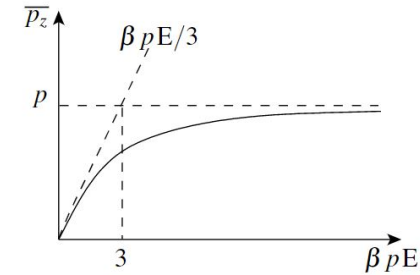


FIGURE 4 – Fonction de Langevin représentant  $\bar{p}_z$  en fonction de la variable  $\beta p E$  tracée à partir des asymptotes.

Puisque le calcul de  $Z$  donne  $Z = 4\pi \frac{\sinh(\beta p E)}{\beta p E}$  on tire, après un court calcul de dérivée

$$\bar{p}_z = p \left[ \coth(\beta p E) \left( \frac{1}{\beta p E} \right) \right]$$

Il s'agit d'une fonction de Langevin dont le tracé (fait à la physicienne à partir des asymptotes) est donné sur la figure.

L'évolution observée est en accord avec les prévisions de la première question.

5. Si  $\beta p E \ll 1$ , puisque  $\coth(x) \approx 1/x + x/3$ , on obtient

$$\bar{p}_z \approx \frac{\beta p^2 E}{3} \quad \text{soit} \quad \alpha = \frac{\beta p^2}{3\epsilon_0}$$

6. Puisque  $\beta p E \approx 10^{-9}$  E (unités SI), l'approximation  $\beta p E \ll 1$  est cohérente pour  $E < 10^9 \text{ V.m}^{-1}$ . Il s'agit d'un champ très élevé, ce qui justifie la validité de la démarche.

### Correction de l'exercice 8 : Contribution électronique à la capacité thermique d'un gaz

1.

a. L'application numérique de l'écart énergétique entre les niveaux  $n = 1$  et  $n = 2$  est  $\Delta = E_2 - E_1 = 10,2 \text{ eV}$ .

b. Le nombre (moyen) d'atomes sur le niveau fondamental est, par loi de Boltzmann et en tenant compte du facteur 2 de dégénérescence,  $N_1 = 2e^{-\beta E_1} / Z$ . De même,

pour le premier niveau excité de facteur 8 de dégénérescence, le nombre (moyen) d'atomes est  $N_2 = 8e^{-\beta E_2}/Z$ . Le terme  $Z$  est la fonction de partition utile à la normalisation et inutile à expliciter ici puisque seul le rapport des nombres précédents nous intéresse :

$$\frac{N_2}{N_1} = 4 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) = 2.10^{-172}$$

Force est de constater que le premier niveau électronique n'est quasiment pas peuplé !

c. Les niveaux d'énergie électroniques excités sont beaucoup trop élevés pour être peuplés à température ambiante. Tout se passe donc comme si ils n'existaient pas : ils n'ont aucune influence sur la capacité thermique de l'hydrogène atomique H à température ordinaire.

2.

a. Par une démarche similaire à celle de la question 1.a, il vient

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-\Delta}{k_B T}\right) = 7,2.10^{-3}$$

On note le gros changement d'ordre de grandeur par rapport au cas de l'hydrogène atomique !

b. L'énergie électronique moyenne d'un atome de chlore en équilibre à la température  $T$  est, en exploitant la pondération par le poids de Boltzmann sur chaque état,

$$\langle E_{el} \rangle = \frac{4 \times 0 \times e^{-\beta \times 0} + 2 \times \Delta \times e^{-\beta \Delta}}{4e^{-\beta \times 0} + 2e^{-\beta \Delta}}$$

soit

$$\langle E_{el} \rangle = \frac{\Delta e^{-\beta \Delta}}{2 + e^{-\beta \Delta}} = \frac{\Delta e^{-\Delta/k_B T}}{2 + e^{-\Delta/k_B T}}$$

c. On déduit la capacité thermique molaire électronique

$$C_{m,el} = \mathcal{N}_A \frac{d\langle E_{el} \rangle}{dT} = \mathcal{N}_A \frac{d\langle E_{el} \rangle}{d\beta} \frac{d\beta}{dT}$$

donc

$$C_{m,el} = \mathcal{N}_A k_B \frac{2(\beta \Delta)^2 e^{-\beta \Delta}}{(2 + e^{-\beta \Delta})^2} = \frac{2R\Theta_{el}^2 e^{-\Theta_{el}/T}}{T^2 (2 + e^{-\Theta_{el}/T})^2}$$

La figure 5 fournit la courbe demandée dont le maximum est placé effectivement en  $T_m/\Theta_{el} \approx 0,45$ .

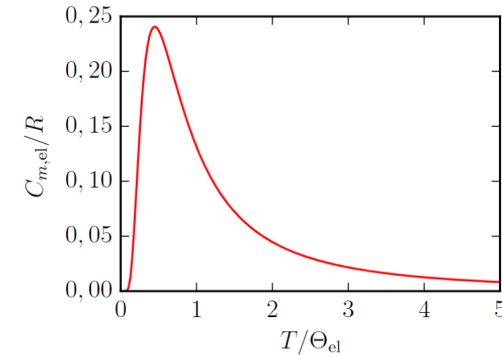


FIGURE 5 – Variation de la capacité électronique du chlore (normalisée par  $R$ ) en fonction de la température (normalisée par  $\Theta_{el}$ ).

Numériquement, on trouve

$$\Theta_{el} = 1,26.10^3 \text{ K} \quad T_m = 569 \text{ K} \quad C_{m,el}(T_m) = 0,24R$$

d. La capacité thermique molaire à volume constant prévue pour un gaz parfait classique monoatomique (en vertu du théorème d'équipartition de l'énergie et sans prendre en compte la contribution électronique précédente) est  $3R/2$  dans le domaine de températures envisagé (seuls les degrés de translation jouent). On passe à la capacité thermique molaire à pression constante par ajout de  $R$  par la relation de Mayer des gaz parfaits, d'où la valeur  $C_{p,m,\text{non el}} = \frac{5}{2}R$ . En tenant compte de la contribution électronique précédente, on prévoit selon ce modèle que

$$C_{p,m}(T) = \frac{5}{2}R + C_{m,el}(T)$$

La représentation simultanée de cette loi et de celle proposée par le NIST (que vous pouvez réaliser, sans erreur sur les unités...) montre une bonne correspondance !

### Correction de l'exercice 9 : Modèle de fil élastique

1. Puisqu'il y a  $N^+$  maillons dans un sens,  $N^-$  maillons dans l'autre, et que  $N^+ + N^- = N$ , on tire

$$L = O_0 O_N = N^+ a + N^- (-a) = (2N^+ + N^-) a$$

soit

$$L = Nax$$

On remarque que  $x = LNa$  représente le taux d'allongement du fil.

2. On utilise la (fameuse) formule de Boltzmann (fameux)

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

où  $\Omega$  représente le nombre de micro-états qui correspondent à un même macro-état du fil (c'est-à-dire une longueur  $L$  donnée). Or, le macro-état correspond à  $N^+$  fixé et le nombre de façons d'avoir  $N^+$  maillons dans un sens parmi  $N$  maillons est la combinatoire  $\binom{N}{N^+} = \frac{N!}{N^+!N^-!}$ . Ainsi,

$$S = k_B \ln(N!) - k_B \ln(N^+!) - k_B \ln(N^-!)$$

d'où

$$S \approx k_B [N \ln(N) - N^+ \ln(N^+) - N^- \ln(N^-)]$$

en utilisant la formule de Stirling pour  $N \gg 1$ ,  $N^+ \gg 1$  et  $N^- \gg 1$ . Ensuite, après calculs élémentaires, on obtient

$$S = Nk_B \left[ \ln(2) - \frac{1}{2}(1+x) \ln(1+x) - \frac{1}{2}(1-x) \ln(1-x) \right]$$

3. Puisque  $L \ll Na$ ,  $x \ll 1$  et on développe  $S$ , soit

$$S \approx Nk_B \left[ \ln(2) - \frac{x^2}{2} \right]$$

Par conséquent,

$$S = Nk_B \left[ \ln(2) - \frac{L^2}{2N^2 a^2} \right]$$

On remarque que si l'on étire le fil (augmentation de  $L$ ), son entropie diminue! Au vu du modèle microscopique, cette évolution est normale puisque, ce faisant, on ordonne les maillons (on en met de plus en plus dans un même sens). Ce résultat est général aux fils en caoutchouc organisés ainsi en « maillons » (polymères). Dans le cas d'un fil en métal, son étirement donne au contraire une augmentation de l'entropie. En effet, un métal est cristallin au niveau microscopique et on désordonne par élongation son réseau.

4. Par définition,  $U = \mathcal{E}_{p,int} + \mathcal{E}_{c,micro}$ . Le terme d'énergie potentielle d'interaction est nul. Par extensivité, on tire d'après l'énoncé  $U = N\alpha k_B T$

5. Les deux principes pour une évolution réversible donnent

$$dU = \delta Q_{rev} + FdL$$

et

$$dS = \delta S_e = \delta Q_{rev} T$$

Par conséquent, il vient l'identité thermodynamique du fil

$$dU = TdS + FdL$$

On raisonne comme demandé à  $T$  fixée. La question précédente donne donc  $dU = 0$ . En utilisant l'expression antérieure de  $S$  (différenciée), l'identité thermodynamique du fil donne

$$0 = -\frac{Nk_B T L}{N^2 a^2} dL + FdL$$

Finalement,

$$F = \frac{k_B T}{Na^2} L$$

On reconnaît une loi de Hooke (cf. ressorts) : la force est proportionnelle à l'allongement du fil. Ici, la longueur au repos du fil est négligée. En effet, elle correspond à la situation d'entropie maximale à l'équilibre, soit une longueur  $L_0 = a \ll L$ ...

## TD n°II : Rappels et compléments

### Table des matières

<b>1 La notion d'ensemble et celle de probabilité. Principe Ergodique.</b>	<b>15</b>
<b>2 L'entropie</b>	<b>16</b>
<b>3 Mécanique statistique d'un système isolé à l'équilibre</b>	
<b>Ensemble microcanonique</b>	<b>16</b>
3.1 Le postulat fondamental de la mécanique statistique . . . . .	16
3.2 Définition des grandeurs macroscopiques . . . . .	17
3.3 Valeur d'une variable fluctuante . . . . .	17
3.4 Équilibre d'un système isolé . . . . .	17
<b>4 Mécanique statistique d'un système à l'équilibre avec un thermostat</b>	
<b>Ensemble canonique</b>	<b>18</b>
4.1 Probabilité canonique . . . . .	18
4.2 De l'importance de la fonction de partition . . . . .	19
4.2.1 Lien entre la fonction de partition et les grandeurs thermodynamiques usuelles . . . . .	19
4.2.2 Le potentiel thermodynamique associé à l'ensemble canonique - l'énergie libre . . . . .	20
4.2.3 Le théorème d'équipartition de l'énergie . . . . .	20
4.3 Équivalence entre ensemble . . . . .	21
4.4 Interprétation statistique de la chaleur . . . . .	21
<b>5 Mécanique statistique d'un système à l'équilibre avec un thermostat et un réservoir de particules</b>	
<b>Ensemble macrocanonique</b>	<b>21</b>
5.1 Résultats majeurs . . . . .	21
5.2 Systèmes de particules indépendantes et indiscernables . . . . .	21
5.3 Population moyenne d'un état peuplé par des fermions . . . . .	22
5.4 Population moyenne d'un état peuplé par des bosons . . . . .	22

<b>6 Mécanique statistique quantique</b>	<b>22</b>
6.1 Phénomènes d'intérêt dans les systèmes de fermions . . . . .	22
6.2 Phénomènes d'intérêt dans les systèmes de bosons . . . . .	22

### Introduction : Pourquoi la physique statistique ?

Jusqu'au XIXe la science avait surtout pour objet l'étude des phénomènes directement perceptibles par les sens humains; la thermodynamique n'échappe pas à cette règle. Ce siècle voit surtout réapparaître une idée presque philosophie : celle de l'atome. Cette idée progresse dans l'esprit des physiciens pour s'imposer tout à fait sous la forme de « théorie atomique » au tout début du XXe siècle (découverte de l'électron par J. J. Thomson en 1897). Dès lors, la physique macroscopique est inévitablement vouée à passer en arrière plan et laisser la physique microscopique chercher les fondements du monde tel qu'on le connaît. Dans le sens où le niveau microscopique perçoit seulement certaines conséquences du comportement des constituants microscopiques, les lois associées (par exemple la loi d'Ohm, la loi des gaz parfaits, ...) ne sont que le reflet des lois microscopiques et l'on doit chercher d'où elle vient : la physique microscopique est plus *fondamentale* que la physique macroscopique.

Le problème étant posé, comment le résoudre? Considérons  $1 \text{ mm}^3$  de gaz à la pression atmosphérique. Il contient à peu près  $N \sim 3 \times 10^{16}$  molécules. Si tant est que leur dynamique soit décrite par la mécanique classique il faut alors à chaque instant 6 nombres pour en caractériser complètement l'état (3 coordonnées de positions et 3 pour la vitesse). La description de ce millimètre cube de gaz demande ainsi de connaître à chaque instant quelques  $2 \times 10^{17}$  variables qui occuperaient facilement, codées sur 8 octets, quelques millions de terra-octets! D'une part une telle description n'est pas calculable, mais elle n'est pas non plus souhaitable, ce nombre gigantesque étant à opposer au nombre restreint de caractéristiques macroscopiques que l'on peut envisager de mesurer (même avec beaucoup d'imagination) : température, pression, volume, viscosité, indice optique... Le passage du macroscopique au microscopique ne pourra donc pas se faire directement comme envisager précédemment. En revanche, le fait d'avoir affaire à de si grand nombre invite naturellement à s'appuyer sur une méthode probabiliste : les mesures macroscopiques sont grossières et non sensibles au comportement individuel exact des constituants mais seulement à des moyennes (dans un sens qui restera à préciser). C'est cette méthode d'étude qui porte le nom de mécanique statistique.

A-t-on alors troqué une exigence de description fondamentale au niveau microscopique

pique contre une vision probabiliste approximative et incomplète de ce qui pourrait arriver à nos particules? Pas vraiment, car l'énormité des nombres de particules mis en jeu est rassurante : la loi des grands nombre nous garantit que l'étude probabiliste mène à des prédictions quasi certaines donc à une description quasiment exacte du système macroscopique. Nous aurons l'occasion d'y revenir.

**Remarque :** la notion de probabilité dans le cas de la mécanique statistique n'a pas du tout le même sens que celle de la mécanique quantique. En mécanique quantique le système est fondamentalement probabiliste, y compris dans la description des observables macroscopiques et on peut connaître, aussi paradoxal que cela puisse paraître, l'état probabiliste du système de manière déterministe. En mécanique statistique l'utilisation des probabilités traduit effectivement une méconnaissance de l'état microscopique réel du système.

## 1 La notion d'ensemble et celle de probabilité. Principe Ergodique.

Considérons un système étudié du point de vue de la physique statistique : il contient un grand nombre de particules et est décrit par une variable générique  $X$ . Le système étant à l'équilibre on veut pouvoir associer à  $X$  une valeur donnée  $\bar{X}$ . Or celle-ci fluctue au cours du temps de sorte qu'une mesure de  $X$  à un instant de donnera pas une idée juste de la valeur de  $\bar{X}$ . On précisera en revanche la mesure si, toujours au cours du temps, on écarte les imprécisions sur  $\bar{X}$  dues aux fluctuations du systèmes en moyennant la quantité  $X(t)$ . On prendra alors

$$\bar{X} = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} X(t) dt$$

C'est la **moyenne temporelle** de la quantité  $X$  et, du fait que le système soit à l'équilibre, celle-ci ne dépend pas de l'instant  $t_0$  choisi pour le calcul.

**Remarque :** Cette définition ne permet pas de suivre l'évolution du système. On peut se débarrasser de cette insuffisance en étant plus astucieux sur la limite de  $\tau$  et en ne le faisant tendre que vers un temps court devant le temps caractéristique de l'évolution du système mais suffisamment long pour que les fluctuations soient de moyenne nulle.

En toute rigueur, de telles valeurs moyennes sont délicates à calculer puisque cela nécessiterait une connaissance exacte de la totalité des coordonnées du systèmes à

tout instant postérieur à  $t_0$ . De plus, l'étude de la physique statistique à l'équilibre que nous allons mener ne dit rien sur le comportement temporel du système empêchant encore un peu plus le calcul théorique du la moyenne précédente. Afin de pouvoir dire quelque chose du système sans être capable d'en décrire précisément l'état des composants on raisonne sur une idée introduite par Gibbs en 1902 : celle d'ensemble statistique.

Plutôt qu'un système unique il est préférable de considérer une collection de répliques de celui-ci, soumises aux mêmes contraintes extérieures que celles qui lui sont réellement imposées : nous prenons par exemple plusieurs récipients identiques, nous les remplissons avec le même nombre de molécules d'un même gaz, et nous les plaçons dans les mêmes conditions. Dans la limite où le nombre de ces répliques est très grand elles constituent un **ensemble statistique**. Au sein de l'ensemble de ces répliques, du fait des fluctuations, les systèmes ne se trouvent pas nécessairement tous dans des micro-états identiques, bien que ceux-ci doivent être compatibles avec les contraintes extérieures (états accessibles) mais toutes les répliques sont, à un instant  $t$ , parvenues au même stade de leur évolution macroscopique.

À un instant donné, il est ainsi possible de dénombrer les  $\mathcal{N}_\ell$  répliques qui, au sein des  $\mathcal{N}$  constituant l'ensemble, sont dans un micro-état donné, noté  $\ell$ . À la limite où  $\mathcal{N}$  devient très élevé, la fréquence  $\frac{\mathcal{N}_\ell}{\mathcal{N}}$  tend vers la probabilité  $\mathcal{P}_\ell$  de trouver le système dans ce micro-état au sein de l'ensemble. À l'équilibre, cette probabilité sera indépendante du temps. La détermination de la distribution de probabilité  $\mathcal{P}_\ell$  des micro-états du système au sein de cet ensemble permet alors de calculer une grandeur physique donnée  $X$  comme une **moyenne d'ensemble** :

$$\langle X \rangle = \sum_{(\ell)} \mathcal{P}_\ell x_\ell$$

la sommation portant sur tous les micro-états  $(\ell)$  accessibles du système, pour lesquels la grandeur considérée prend la valeur  $x_\ell$ .

C'est donc la notion d'ensemble statistique qui nous permet de définir rigoureusement la notion de probabilité dans le cadre de la physique statistique. Il faut enfin noter que le fait que la moyenne temporelle discutée plus haut coïncide avec la moyenne d'ensemble n'est pas évident du tout. Il s'avère qu'expérimentalement cela n'a jamais été mis en défaut mais, si la preuve est complète pour quelques systèmes

particuliers comme le billard de Sinaï<sup>1</sup>, aucun résultat ne permet d'affirmer que c'est une propriété générale. On doit donc se contenter de poser cette équivalence comme principe à l'établissement de la physique statistique à l'équilibre. C'est le **principe (ou hypothèse) ergodique**.

## 2 L'entropie

Une fois le principe ergodique posé, l'autre pierre angulaire de la physique statistique est la notion d'entropie; et nous aurons l'occasion à de multiples reprises de comprendre pourquoi. Contentons-nous ici de la définir :

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln(p_i) \quad (1)$$

Elle a les propriétés générales et immédiates suivantes :

- Bien sûr, l'entropie est positive  $S \geq 0$ .
- L'entropie est nulle si on connaît parfaitement l'état microscopique du système *i.e.* il existe une probabilité  $p_i$  telle que  $p_i = 1$  et  $p_{j \neq i} = 0$
- Pour maximiser l'entropie on cherche un maximum sous contrainte et on utilise les multiplicateurs de Lagrange (autant de multiplicateur qu'il y a de contrainte, ici un seul) et on cherche à extremiser  $S - \lambda \left( \sum_i^N p_i - 1 \right)$  par rapport à  $p_i$ . On trouve que  $p_i$  doit être constante (*i.e.* indépendante de  $i$ ) et par normalisation il vient  $p_i = 1/N$ . C'était attendu : l'entropie est maximale lorsque les probabilités sont égales c'est à dire qu'on ne connaît rien sur le système.
- Si le système étudié est constitué de deux sous systèmes indépendants on aura pour les probabilités  $p_{nm} = p_n p_m$  et en injectant dans l'entropie,  $S_{nm} = S_n + S_m$  : elle est bien extensive.

Dès lors, nous avons les outils nécessaires à la descriptions des systèmes par la mécanique statistique.

1. La table du billard de Sinaï est un carré de côté  $a$  au centre duquel a été placé un obstacle circulaire de rayon  $R < a$ . La table est plate, sans courbure, et placée horizontalement dans le champ de pesanteur uniforme. Le référentiel du laboratoire étant supposé galiléen, un point matériel se déplaçant sans frottements sur ce billard est un système conservatif qui effectue un mouvement rectiligne uniforme entre deux collisions avec les frontières. Lorsque le point matériel rencontre une frontière (le bord du carré, ou le bord de l'obstacle circulaire situé au centre), il subit un choc élastique. C'est, entre autres propriétés intéressantes, un système ergodique.

## 3 Mécanique statistique d'un système isolé à l'équilibre

### Ensemble microcanonique

Comme en thermodynamique, notre étude commence par les systèmes les plus simples; c'est-à-dire les systèmes isolés à l'équilibre : leur volume et nombre de particules sont fixés, de même que leur énergie puisque tout échange avec l'extérieur est rendu impossible. L'ensemble de ces systèmes est appelé **ensemble microcanonique**.

### 3.1 Le postulat fondamental de la mécanique statistique

Considérant un système issu de cet ensemble, dans un macro-état fixé, on se pose la question du micro-état dans lequel ledit système aura intérêt à se placer. Tous ayant même volume, nombre de particules, et surtout énergie, on ne voit pas *a priori* ce qui pourrait faire la différence entre ces micro-états. C'est cette hypothèse qui sert de fondement à l'établissement de la physique statistique :

Pour un système isolé à l'équilibre (macroscopique), tous les états microscopiques accessibles, c'est-à-dire compatibles avec les valeurs macroscopiques des paramètres extérieurs, ont même probabilité.

Pour préciser cet énoncé mathématiquement, appelons  $E$  la valeur (fixée ici) de l'énergie du système et  $\delta E$  l'incertitude qui lui est associée du fait qu'on ne maîtrise pas parfaitement sa mesure, ni la perfection de l'isolement du système; en notant  $\Omega$  le nombre d'états microscopiques ( $\ell$ ) accessibles le postulat fondamental se traduit par :

$$\mathcal{P}_\ell^* = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{si } E \leq E_\ell \leq E + \delta E \\ 0 & \text{pour tous les autres états} \end{cases} \quad (2)$$

*Remarque* : vis-à-vis de ce qui était dit précédemment sur l'entropie, le postulat ci-dessus correspond au cas le plus désordonné, et par conséquent c'est le postulat qui fait le moins d'hypothèse sur l'état du système. Ladite entropie vaut d'ailleurs dans ce cas  $S = -k_B \sum_{i=1}^N \mathcal{P}_i \ln(\mathcal{P}_i) = -k_B \sum_{i=1}^N \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = k_B \Omega \times \frac{1}{\Omega} \ln(\Omega)$  *i.e.*

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

C'est la fameuse **entropie de Boltzmann**.

2. En toute rigueur le même raisonnement devrait être appliqué au volume et au nombre de particules mais il se trouvent qu'en pratique d'une part on contrôle mieux ces deux paramètres et d'autre part le nombre d'états dépend plus significativement de l'énergie du système que des deux autres paramètres.



### 3.2 Définition des grandeurs macroscopiques

Dans cet ensemble, on définit les grandeurs suivantes :

L'équation ...	définit ...
$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T_\mu}$	la température microcanique
$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{p_\mu}{T_\mu}$	la pression canonique
$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu_\mu}{T_\mu}$	le potentiel chimique microcanonique

Ces définitions nous permettent bien de retrouver l'identité connue de thermodynamique :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} dN = \frac{dE}{T_\mu} + \frac{p_\mu dV}{T_\mu} - \frac{\mu_\mu dN}{T_\mu}$$

à condition de vérifier que les température, pression et potentiel chimique microcanonique coïncident bien avec ceux de la thermodynamique (rien ne le garantit pour le moment, mais bien sûr c'est le cas!). Noter aussi que ce qui apparaît comme l'énergie  $E$  ici est bien l'énergie interne du système plus couramment notée  $U$  en thermo.

### 3.3 Valeur d'une variable fluctuante

La logique des choses est maintenant de considérer une variable, notons  $Y$ , susceptible de fluctuer. Ça peut être, par exemple, l'énergie d'un sous système, ou son nombre de particules<sup>3</sup>... Quelle est alors la probabilité pour le système considéré, d'être dans un état tel que  $Y = y$ ?

Dans le formalisme microcanonique cette probabilité s'écrit facilement en fonction du nombre  $\Omega(E, V, N, y)$  d'état accessible de valeur  $y$  :

$$\mathcal{P}(y) = \frac{\Omega(E, y)}{\Omega_{tot}}$$

De  $S = k_B \ln(\Omega)$  on déduit la définition de l'entropie partielle du sous-système selon  $Y$   $S_y = k_B \ln(\Omega(E, y))$  et on peut immédiatement réécrire  $\omega(E, y) = \exp(S_y/k_B)$  d'où

$$\mathcal{P}(y) = \exp\left(\frac{S_y}{k_B} - \frac{S}{k_B}\right)$$

3. Remarquer que le fait que le nombre de particules soit conservé n'implique en rien que les particules le soit. Elles peuvent traverser tant qu'elles veulent la surface de contrôle, apparaître ou disparaître spontanément, tant que leur nombre reste strictement constant. En pratique, bien sûr, il n'y a pas d'échanges ni de créations possibles.

On est alors, pour trouver la valeur de  $Y$  la plus probable, à maximiser  $\mathcal{P}(y)$ . D'après l'expression précédente, **maximiser la probabilité revient à maximiser l'entropie partielle**.

### 3.4 Équilibre d'un système isolé

Pour boucler l'étude étudions l'interaction entre deux systèmes isolés réunis pour n'en former qu'un seul. On s'intéresse, connaissant l'état initial des deux systèmes, à l'état du système final. Pour se faire, notons  $E_1$  et  $E_2$  les énergies des deux systèmes de départ,  $\Omega_1(E)$  et  $\Omega_2(E)$  les nombres d'états accessibles pour chacun des deux systèmes fonction de leur énergie. Considérant que les deux sous-systèmes n'interagissent pas, l'énergie du système global est  $E = E_1 + E_2$  et le nombre d'états accessibles est donné par  $\Omega_{1+2} = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2)$  : les états sont dits découplés.

Ainsi, le nombre total d'états possibles pour le système est obtenu en sommant les états accessibles sur les différentes possibilités de répartition de l'énergie entre les deux sous-systèmes sous la contrainte que l'énergie totale  $E$  est conservée. On peut donc tout paramétrer par  $E_1$  seulement :

$$\Omega_{tot}(E) = \int_{E_1=0}^{E_1=E} \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1) dE_1$$

Partant d'un état initial  $E_{10}$  et  $E_{20}$  on cherche l'état final et, par exemple, la part d'énergie contenue dans le sous-système 1 (on pourrait faire pareil avec le sous système 2 mais la description précédente simplifie l'étude pour 1...). Comme expliqué plus haut, dans cet ensemble microcanonique, il s'agit de maximiser l'entropie du système étudié par rapport à l'énergie ici. Or

$$\begin{aligned} S_1 &= k_B \ln(\Omega_{1+2}(E, E_1)) = k_B \ln(\Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1)) \\ &= k_B \ln(\Omega_1(E_1)) + k_B \ln(\Omega_2(E - E_1)) \\ &= S_1(E_1) + S_2(E - E_1) \end{aligned}$$

On trouve que l'entropie est extrémale en  $E_{1,\mu}$  à condition que

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_1}{\partial E_1}(E_{1,\mu}) &= 0 \\ &= \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1}(E_{1,\mu}) + \frac{\partial S_2(E - E_1)}{\partial E_1}(E_{1,\mu}) \end{aligned}$$

Or par définition  $\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{1}{T_{1,\mu}}$  et avec  $u = E - E_1$ ,  $\frac{\partial S_2(E-E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2(u)}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial E_1} = -\frac{1}{T_{2,\mu}}$  de sorte que l'énergie  $E_{1,\mu}$  est telle que

$$T_{1,\mu} = T_{2,\mu}$$

La répartition la plus probable de l'énergie totale  $E$  entre deux sous-systèmes correspond à l'égalité de leur température microcanonique. C'est le **principe zéro de la thermodynamique** et la température microcanonique semble être le bon candidat à la définition de la température de manière thermodynamique.

Si on cherche à garantir que l'entropie est bien maximale on peut ajouter une contrainte sur sa dérivée seconde :  $\frac{\partial^2 S_{1+2}}{\partial E_1^2} \leq 0$  soit

$$\frac{\partial^2 S_1}{E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \leq 0$$

Considérant d'abord deux sous-systèmes identiques il vient

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \leq 0$$

résultat qui peut être généraliser en divisant le système en autant de sous-systèmes que l'on veut. Ainsi, l'entropie est une fonction décroissante de l'énergie du système qui se traduit aussi par

$$\frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{T} \right) \leq 0$$

autrement dit la température est une fonction croissante de l'énergie.

Si ensuite on fait le même raisonnement pour trouver la répartition du volume et du nombre de particules du système global entre les deux sous système on aboutit à deux conclusions triviales de notre point de vue de personne ayant déjà étudié la thermodynamique mais finalement fondamentales vis-à-vis de tout ce qui a été dit en introduction :

$$\frac{P_{1,\mu}}{T_{1,\mu}} = \frac{P_{2,\mu}}{T_{2,\mu}} \quad \text{et} \quad \frac{\mu_{1,\mu}}{T_{1,\mu}} = \frac{\mu_{2,\mu}}{T_{2,\mu}}$$

donc

$$P_{1,\mu} = P_{2,\mu} \quad \text{et} \quad \mu_{1,\mu} = \mu_{2,\mu}$$

## 4 Mécanique statistique d'un système à l'équilibre avec un thermostat

### Ensemble canonique

Comme en thermodynamique, l'étude des systèmes isolés est loin d'être suffisante pour décrire le monde qui nous entoure. La première contrainte que l'on peut relaxer est celle de l'énergie constante que l'on remplace par une nouvelle hypothèse : la température est constante ! Cette gamme de systèmes correspond à des systèmes en interaction avec un thermostat ; tels que les échanges d'énergie sont si efficaces que la température du système étudié est en permanence égale à celle du thermostat supposée constante. Cet ensemble de systèmes pour lesquels la température  $T$ , le volume  $V$  et le nombre de particules  $N$  sont constants est appelé **ensemble canonique**.

*Remarque :* C'est le cadre du programme de prépa que vous avez révisé pendant les vacances !

#### 4.1 Probabilité canonique

La question fondamentale pour ce genre de système porte bien sûr sur l'énergie et peut être formulée de cette manière : Quelle est la probabilité d'avoir un système à l'équilibre avec un thermostat dans un état d'énergie  $E_s$  ?

Pour aborder rigoureusement le problème il faut remarquer que le système total {système étudié + thermostat} est un système isolé pour lequel on peut appliquer le formalisme microcanonique. Il suffit alors de dénombrer les états et la probabilité sera

$$\mathcal{P}(E_s) = \frac{\Omega_{therm}(E_{tot} - E_s)}{\Omega_{tot}(E_{tot})}$$

On a par définition du thermostat  $E_s \ll E_{therm} < E_{tot}$  de sorte qu'en première approximation le thermostat est un système quasi isolé et on peut dénombrer les états accessibles via la formule microcanonique

$$\Omega_{therm}[E_{tot} - E_s] = \exp \left( \frac{S_{\mu,therm}[E_{tot} - E_s]}{k_B} \right)$$

et par développement limité sur la faible différence d'énergie on peut écrire :

$$\Omega_{therm}[E_{tot} - E_S] = \exp\left(\frac{S_{\mu,therm}[E_{tot}]}{k_B} - E_S \frac{\partial S_{\mu,therm}[E]}{\partial E} \frac{1}{k_B} + \dots\right) \\ \propto \exp\left(-\frac{E_S}{k_B T_{\mu,therm}}\right) \propto \exp(-\beta E_S)$$

où l'on a noté  $\beta = 1/(k_B T)$  la température inversée comme il sera dorénavant de rigueur. En a ainsi expliciter la dépendance en l'énergie du système de la probabilité qui est déterminée à une constante multiplicative près,  $Z$ , appelée fonction de partition et telle que

$$\mathcal{P}(E_S) = \frac{\exp(-\beta E_S)}{Z}$$

Ainsi, la normalisation de la probabilité permet d'écrire

$$Z = \sum_{\text{état}} \exp(-\beta E_S)$$

**Attention**, dans le formalisme canonique naît une nouvelle ambiguïté : il ne faut pas confondre état et énergie ! Des états différents peuvent avoir une même énergie (vous pouvez être à une altitude donnée, ce qui vous confère une valeur d'énergie potentielle, sans être au même endroit sur la terre). Lorsque à une valeur d'énergie correspondent plusieurs état on parle de **dégénérescence** et on note souvent  $g(E)$  le nombre de dégénérescence qui correspond simplement au nombre d'état du système d'énergie  $E$ . il faut retenir que la probabilité d'avoir une énergie  $E$  est

$$P_{\text{niveau}}(E) = g(E) p_{\text{état}}(E)$$

## 4.2 De l'importance de la fonction de partition

A priori, la fonction de partition est une simple constante de normalisation. C'est d'ailleurs à ce niveau que s'arrête le programme de CPGE. En vérité, les quelques calculs qui suivent révèlent une importance nouvelle pour  $Z$ . Rappelons que celle-ci a pour expression  $Z = \sum_{\text{états}} e^{-\beta E}$ .

### 4.2.1 Lien entre la fonction de partition et les grandeurs thermodynamiques usuelles

Par exemple, l'énergie moyenne du système est donnée selon l'étude probabiliste par

$$\langle E \rangle = \sum_{\text{états}} E \mathcal{P}(E) = \sum_{\text{états}} E \frac{e^{-\beta E}}{Z} = \sum_{\text{états}} \left( -\frac{\partial e^{-\beta E}}{\partial \beta} \right) \frac{1}{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z)$$

donc

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z)$$

Si on s'intéresse à la dérivée seconde il vient

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln(Z) = \frac{\partial}{\partial \beta} (-\langle E \rangle) = \frac{\partial}{\partial T} (-\langle E \rangle) \frac{\partial T}{\partial \beta}$$

où l'on reconnaît la capacité thermique et on retient le résultat suivant :

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln(Z) = k_B T^2 C_V$$

La variance de la grandeur énergie est reliée à sa dérivée par rapport à  $\beta$ . En effet,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \sum_{\text{états}} E \frac{e^{-\beta E}}{Z} \right) \\ &= \sum_{\text{états}} \left( -\frac{E^2 e^{-\beta E}}{Z} - \frac{E e^{-\beta E}}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \\ &= -\langle E^2 \rangle - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \sum_{\text{états}} \frac{E e^{-\beta E}}{Z} \\ &= -\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \end{aligned}$$

On a ainsi relié la variance de l'énergie à la capacité thermique selon

$$\text{var}(E) = k_B T^2 C_V$$

de sorte que l'écart-type de la grandeurs énergie varie comme la racine de la capacité thermique. Il y a deux conséquences majeures à cela :

- D'une part, la capacité thermique se fait le reflet des fluctuations d'énergie : plus un système a une capacité thermique importante, plus son énergie est susceptible de fluctuer autour de la valeur moyenne.
- Si on s'intéresse à un système macroscopique constitué de  $N$  particule par extensivité  $C_V$  et  $\langle E \rangle$  sont deux grandeurs proportionnelles à  $N$ . Ainsi, la fluctuation relative de l'énergie du système est

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle E \rangle} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Pour un système macroscopique  $N$  est évidemment gigantesque devant 1 (c'est typiquement le nombre d'Avogadro) et l'énergie est finement piquée autour de sa valeur moyenne.

Il nous faut enfin nous intéresser à l'entropie en revenant à la définition initiale :

$$\begin{aligned} S_C &= -k_B \sum_{\text{états}} \mathcal{P}_i \ln(\mathcal{P}_i) = -k_B \sum_{\text{états}} \frac{e^{-\beta E}}{Z} \ln\left(\frac{e^{-\beta E}}{Z}\right) \\ &= -k_B \sum_{\text{états}} \frac{-\beta E e^{-\beta E}}{Z} - k_B \sum_{\text{états}} \frac{-e^{-\beta E}}{Z} \ln(Z) \\ &= k_B \beta \langle E \rangle + k_B \ln(Z) \end{aligned}$$

Donc

$$-k_B T \ln(Z) = \langle E \rangle - T S_C$$

ce qui permet de définir par analogie avec la thermodynamique une énergie libre

$$F = -k_B T \ln(Z)$$

#### 4.2.2 Le potentiel thermodynamique associé à l'ensemble canonique - l'énergie libre

On pourrait démontrer qu'elle est bien extensive (car pour deux sous-systèmes indépendants  $Z = Z_1 \times Z_2$ ), et que l'état le plus probable du système lorsqu'une variable est libérée est celui qui minimise l'énergie libre partielle. En effet, pour déterminer l'énergie la plus probable du système il nous faut maximiser non pas  $\mathcal{P}(E)$  cette fois mais  $g(E)\mathcal{P}(E)$  or la dégénérescence est liée à l'entropie du niveau d'énergie  $g(E) \propto \exp\left(\frac{S_\mu(E)}{k_B}\right)$  de sorte qu'on a à maximiser

$$\exp\left(-\frac{1}{k_B T_C} (E - T_C S_\mu(E))\right)$$

i.e. à minimiser l'énergie libre partielle. Cette condition est bien remplie en  $E = E_C$  telle que

$$\begin{aligned} \frac{\partial (E - T_C S_\mu)}{\partial E}(E = E_C) &= 0 \\ &= 1 - \frac{T_C}{T_\mu} \end{aligned}$$

soit

$$T_C = T_\mu(E_C)$$

Le raisonnement qui était ici vrai pour l'énergie l'est pour n'importe quelle autre variable  $Y$ , en particulier pour le volume et le nombre de particules et mène respectivement à :

$$p_{1,c} = p_{2,c} \quad \text{et} \quad \mu_{1,c} = \mu_{2,c}$$

Enfin, la condition  $F$  minimale impose par exemple  $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \geq 0$  soit  $\frac{\partial(-p)}{\partial V} \geq 0$  et enfin

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \geq 0$$

#### 4.2.3 Le théorème d'équipartition de l'énergie

Il s'énonce ainsi :

**Théorème d'équipartition de l'énergie :** Dans un système classique à l'équilibre thermique avec un thermostat à la température  $T$  l'énergie moyenne d'une particule associée à un degré de liberté quadratique vaut  $\frac{k_B T}{2}$

En effet, si l'énergie s'écrit  $E = E_0 + ax^2$  la fonction de partition est proportionnelle à

$$\begin{aligned} Z &\propto \iint \exp(-\beta(E_0 + ax^2)) dx dy \\ &\propto Z_0 \int \exp(-\beta ax^2) dx \\ &\propto Z_0 \sqrt{\frac{\pi}{\beta a}} \end{aligned}$$

et l'énergie moyenne, qui vaut  $\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$  va être in fine égale à

$$\langle E \rangle = \langle E_0 \rangle - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta a}}\right) = \langle E_0 \rangle + \frac{1}{2\beta} = \langle E_0 \rangle + \frac{k_B T}{2}$$

### 4.3 Équivalence entre ensemble

Dans la limite thermodynamique où  $N$  tend vers l'infini à  $V/N$  et  $E/N$  constants le système canonique équivaut au système microcanonique d'énergie  $E_\mu$ . A l'équilibre les deux approches sont équivalentes car  $\Delta E \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$  ! C'est comme si  $E_c$  était fixée à la valeur  $E_\mu$  !

*Remarque* : Ce n'est plus vrai hors équilibre... mais c'est une autre histoire.

### 4.4 Interprétation statistique de la chaleur

Si on veut pousser le lien avec la thermo encore un peu plus loin on peut considéré une transformation infinitésimale du système qui nous permet de garder en permanence un état d'équilibre. De l'expression  $\langle E \rangle = \sum E_\ell p(E_\ell)$  on peut déduire une écrite de la différentielle de  $E$  :

$$d\langle E \rangle = \sum_{\text{états}(\ell)} dE_\ell p(E_\ell) + \sum_{\text{états}(\ell)} E_\ell dp(E_\ell)$$

qu'on voudrait immédiatement comparer à l'écriture du premier principe  $dU = \delta W + \delta Q$  et identifier...

$$\begin{cases} \delta W = \sum dE_\ell p(E_\ell) \\ \delta Q = \sum E_\ell dp(E_\ell) \end{cases}$$

Ainsi, le travail correspond à une élévation de l'énergie totale par augmentation coordonnée de l'énergie de chaque état du système; tandis que le transfert thermique est associé à une élévation de l'énergie totale par modification des probabilités d'occupation donc modification de l'ordre établi dans l'état initial.

En constatant que  $\sum p_\ell(E_\ell) = 1 \Rightarrow \sum dp(E_\ell) = 0$  et on se souvenant que  $S = -k_B \sum p(E_\ell) \ln(p(E_\ell))$  on peut reconnaître le second principe en différenciant l'entropie :

$$\begin{aligned} -\frac{dS}{k_B} &= \sum dp(E_\ell) \ln(p(E_\ell)) + \sum \frac{p(E_\ell)}{p(E_\ell)} dp(E_\ell) \\ &= \sum dp(E_\ell) (-\beta E_\ell - \ln(Z)) + 0 \\ &= -\beta \sum dp(E_\ell) E_\ell \end{aligned}$$

D'où, en conformité avec la thermodynamique réversible,

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

## 5 Mécanique statistique d'un système à l'équilibre avec un thermostat et un réservoir de particules

### Ensemble macrocanonique

Après avoir relâché la contrainte  $E$  fixée et mis le système au contact d'un thermostat on peut relâcher la contrainte  $N$  fixé en mettant le système au contact d'un réservoir de particules. C'est cette fois le potentiel chimique  $\mu$  qui va être fixé. L'ensemble des systèmes tels que  $T$ ,  $V$  et  $\mu$  sont fixés est appelé **ensemble macrocanonique**.

### 5.1 Résultats majeurs

On ne va pas s'amuser à tout redémontrer ça aurait très peu d'intérêt pour l'agreg à mon avis (si vous n'êtes pas d'accord vous pouvez consulter le chapitre 5 du Diu de physique statistique). Vous pouvez savoir que dans ce cas l'entropie devient  $S_{res} = S_0 - \frac{E_{tot}}{T} - N_S \frac{\mu}{T}$  de sorte que dans cet ensemble la probabilité d'avoir un système d'énergie  $E$  et contenant  $N$  particules est proportionnelle à

$$\mathcal{P}(E, N) \propto \exp(-\beta(E - \mu N))$$

La grande fonction de partition est ainsi

$$\Xi = \sum_{\text{états}} e^{-\beta(E - \mu N)}$$

et le potentiel adapté est le grand potentiel

$$J = -k_B T \ln(\Xi)$$

### 5.2 Systèmes de particules indépendantes et indiscernables

Du fait qu'on a libéré une contrainte et que dorénavant le nombre de particules dans le système fluctue, ce qui nous intéresse est de calculer le nombre moyen de particules. Le calcul de la grande fonction de partition se fait en considérant succes-

sivement chaque état  $\lambda$  et en le remplissant selon  $N_\lambda$ . Ainsi,

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_N e^{-\beta\mu N} \sum_{E(N)} e^{-\beta E(N)} = \sum_{N_{\lambda_1}} \dots \sum_{N_{\lambda_n}} e^{-\beta \left( \sum_{\lambda} N_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} - \mu \sum_{\lambda} N_{\lambda} \right)} \\ &= \sum_{N_{\lambda_1}} \dots \sum_{N_{\lambda_n}} \prod_{\lambda} e^{-\beta (N_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} - \mu N_{\lambda})} \\ &= \prod_{\lambda} \sum_{N_{\lambda}} e^{-\beta (N_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} - \mu N_{\lambda})} \\ &= \prod_{\lambda} \xi_{\lambda}\end{aligned}$$

où  $\xi_{\lambda} = \sum_{N_{\lambda}} e^{-\beta (N_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} - \mu N_{\lambda})}$  est la grande fonction de partition associée à un état. On a finalement  $\ln(\Xi) = \sum_{\lambda} \ln(\xi_{\lambda})$ .

Le nombre moyen de particule dans un état est alors

$$\langle N_{\lambda} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(\xi_{\lambda})$$

Il y a alors deux grands types de particules à différencier pour progresser : les fermions et les bosons.

### 5.3 Population moyenne d'un état peuplé par des fermions

Les fermions sont des particules de spin demi-entier. Il en existe deux grandes familles :

- les leptons (électron, tau, muon et neutrinos de spin 1/2), qui ne sont pas soumis à l'interaction forte ;
- les quarks, qui sont soumis aux quatre interactions de la nature.

Les autres fermions sont tous composés. D'après le principe d'exclusion de Pauli de telles particules ne peuvent occuper un même état quantique. Ainsi, le nombre moyen de particule dans un état  $\lambda$  donné et  $N_{\lambda} = 0$  ou 1. Dès lors,

$$\xi_{\lambda}^{FD} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}$$

et la population moyenne de l'état  $\lambda$  est immédiatement

$$\langle N_{\lambda}^{FD} \rangle = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}}$$

### 5.4 Population moyenne d'un état peuplé par des bosons

Les bosons sont des particules de spin entier. Les deux plus connus sont bien sûr le photon (spin 1) et le boson de Higgs (spin 0). Rien n'empêche deux bosons (ou plus) de se trouver dans le même état quantique de sorte qu'ils ont tendance à occuper principalement, voire macroscopiquement, l'état fondamental de plus basse énergie.

$$\begin{aligned}\xi_{\lambda}^{BE} &= \sum_{N_{\lambda}=0}^{+\infty} \exp(-\beta N_{\lambda}(\varepsilon_{\lambda} - \mu)) \\ &= \sum_{N_{\lambda}=0}^{+\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)N_{\lambda}} \\ \xi_{\lambda}^{BE} &= \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}} \quad \text{si } \varepsilon_{\lambda} > \mu\end{aligned}$$

de sorte que le nombre moyen de particule dans l'état  $\lambda$  est

$$\langle N_{\lambda}^{BE} \rangle = \frac{1}{-1 + e^{\beta(\varepsilon_{\lambda} - \mu)}}$$

## 6 Mécanique statistique quantique

### 6.1 Phénomènes d'intérêt dans les systèmes de fermions

Le gaz parfait de fermion décrit correctement les étoiles denses telles que les naines blanches (et permet notamment d'en comprendre la stabilité). Surtout la statistique de Fermi-Dirac permet de décrire correctement le comportement des électrons. Vous en mènerez ainsi logiquement une étude complète et détaillée dans le TD de physique du solide.

### 6.2 Phénomènes d'intérêt dans les systèmes de bosons

La répartition des bosons parmi les états est relativement lisible sur la formule. Seul le cas du fondamental pose problème : sa population peut devenir macroscopique lorsque la température tend vers une température critique généralement de l'ordre du microkelvin et dont l'expression est

$$T_c = \left( \frac{n}{\zeta(3/2)} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi m k_B}$$

C'est la **condensation de Bose-Einstein**. Ce phénomène est à retenir du fait que c'est une des principales manifestation de la mécanique quantique à l'échelle macroscopique. Le premier condensat d'atome a été obtenu en 1995 par E. Cornell et C. Wieman qui ont obtenu le prix Nobel en 2001.

## TD n°III : Mécanique statistique classique et quantique. Applications.

### Exercice 10 : Quelques questions pour réviser le cours

#### - Non corrigé en classe (cours) -

1. Expliquer ce qu'est le principe ergodique.
2. Les ensembles statistiques
  - a. Quel type de système décrit-on via l'ensemble microcanonique? Quel est le postulat qui y est associé? Comment s'exprime sa fonction de partition? Quel est le potentiel thermodynamique associé à cet ensemble?
  - b. Quels contraintes sont imposées pour une étude dans l'ensemble canonique? Donner la formule décrivant la probabilité d'être dans un micro-état  $\sigma$  d'énergie  $E_\sigma$ . Comment l'obtient-on? Donner la fonction de partition et l'expression du potentiel thermodynamique associé à cet ensemble.
  - c. Répondre aux mêmes questions dans le cas de l'ensemble grand canonique.
3. Énoncer le théorème d'équipartition de l'énergie. Quelles sont les hypothèses nécessaires à sa validité?
4. *Plus en détail sur l'ensemble canonique.* On étudie ici le cas général d'un système  $\mathcal{S}$  à l'équilibre thermique avec un thermostat à la température  $T$ . L'ensemble des énergies propres de  $\mathcal{S}$  est noté  $\{E_l\}$  et son énergie moyenne  $\bar{E}$ . On note  $P_l$  la probabilité du système d'être dans l'état  $l$ .
  - a. Donner la fonction de partition  $Z$  du système  $\mathcal{S}$ . Exprimer  $\bar{E}$  en fonction de  $Z$ .
  - b. Montrer que l'on a  $(\Delta E)^2 = k_B T^2 C_v$  avec  $C_v$  la capacité thermique à volume constant. En déduire toutes les significations de la quantité  $\bar{E}$ . Dans quelle mesure obtiendrait-t-on les mêmes prédictions physiques si l'on faisait l'étude de ce système dans l'ensemble microcanique?
  - c. On définit dans l'ensemble canonique l'énergie libre  $F$  par :  $F \triangleq -k_B T \ln Z$ . Exprimer l'énergie moyenne en fonction de l'énergie libre et retrouver une formule de Helmholtz.
  - d. À partir de la définition statistique de l'entropie, vérifier la cohérence avec la thermodynamique classique de la définition de l'énergie libre.

### Exercice 11 : Étude statistique du gaz parfait monoatomique

On considère un gaz parfait monoatomique classique en équilibre avec un thermostat à la température  $T$ . Le gaz est contenu dans une enceinte cubique macroscopique de taille  $L$ . On note  $m$  la masse des particules. On souhaite alors déduire les grandeurs thermodynamiques macroscopiques du gaz parfait à partir de l'étude statistique des états microscopiques. [Attention ici au terme "classique", il veut dans ce cas indiquer qu'on considère les énergies propres du système dans le cadre quantique mais que l'on se place dans le cas du gaz parfait non dégénéré en mettant de côté le caractère fermionique ou bosonique des particules.]

1. Rappeler les deux types de conditions aux limites les plus utilisés pour la fonction d'onde d'une particule dans une enceinte macroscopique. Quelles sont leurs conséquences sur le vecteur d'onde?
  2. En déduire l'énergie d'une particule pour des conditions aux limites type onde stationnaire. À température ambiante, estimer l'ordre de grandeur des nombres quantiques associés.
  3. On souhaite calculer la fonction de partition  $z$  d'une particule en fonction du volume et de la longueur d'onde thermique de de Broglie donnée par  $\lambda_{th} = \sqrt{2\pi\hbar^2\beta/m}$ .
    - a. *Première méthode* : Utiliser l'expression de l'énergie trouvée à la question précédente pour écrire  $z$  puis transformer la somme correspondante en intégrale pour parvenir au résultat en précisant au passage quelle approximation est faite pour cette transformation.
    - b. *Seconde méthode* : Définir et calculer la densité d'état en énergie  $g(E)$ . Réécrire  $z$  sous la forme d'une somme sur les énergies. Retrouver alors la même expression de  $z$  après calcul.
- Note** : on donne  $\int_0^\infty \sqrt{X} e^{-X} dX = \sqrt{\pi}/2$ . Les initiés reconnaîtront la fonction gamma d'Euler calculée en 3/2.
4. Que vaut la fonction de partition  $Z$  pour  $N$  particules? On discutera les approximations nécessaires.  
*Indication* : On pourrait penser à  $Z = z^N$  mais il faut ici corriger en  $Z = z^N / N!$ ...
  5. On rappelle l'approximation de Stirling : pour  $N$  grand,  $\ln(N!) \simeq N \ln N - N$ . En déduire les grandeurs thermodynamiques suivantes : énergie libre (est-elle extensive?), énergie interne, pression, entropie et potentiel chimique.



**Exercice 12 : Condensation de Bose-Einstein (cf. compo 1993)**

1. Décrire brièvement quelques expériences spectaculaires illustrant les propriétés superfluides de l'hélium 4. Justifier que l'hélium 4 est un boson.

On va alors étudier la condensation de Bose-Einstein que F. London a proposé comme interprétation de la transition fluide normal/superfluide de l'hélium 4. L'hélium 4 est considéré comme un fluide quantique contenu dans une boîte volume  $V$  et constitué de particules de spin nul et sans interaction entre elles. On considèrera comme à l'exercice précédent des conditions aux limites périodiques.

On rappelle que le nombre moyen de particules dans un état d'énergie  $\epsilon$  à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$  s'écrit pour des bosons :

$$\overline{N}(\epsilon) = \left( \exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1}$$

2. Quel est le lien entre l'énergie  $\epsilon$  et le vecteur d'onde  $k$  dans un mode donné? Justifier que le potentiel chimique  $\mu$  est négatif.

3. Montrer que la densité d'état s'écrit en termes d'énergie :

$$D(\epsilon) = \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \frac{\sqrt{\epsilon}}{4\pi^2}$$

4. Écrire alors en utilisant  $D(\epsilon)$  et  $\overline{N}(\epsilon)$  l'intégrale permettant de calculer  $N$  en fonction du potentiel chimique  $\mu$ .

On admettra que le potentiel chimique est une fonction décroissante de la température.

On donne :

$$I = \int_0^\infty \frac{\sqrt{u}}{e^u - 1} du \simeq 2,315$$

5. En déduire que pour une densité  $n = \frac{N}{V}$  donnée, l'expression de  $N$  trouvée n'est valable que pour  $T > T_C$  où  $T_C$  est une température critique pour laquelle le potentiel chimique devient nul. Donner l'expression de  $T_C$  en fonction des paramètres du problème.

6. Que se passe-t-il pour  $T < T_C$ ? Quelle approximation faite dans l'expression de  $D(\epsilon)$  n'est plus valable? Expliquer le phénomène de condensation de Bose-Einstein.

7. F. London a proposé le modèle suivant : pour  $T < T_C$ , l'hélium liquide est composé d'une phase "superfluide" correspondant aux atomes dans la fraction condensée, et d'une composante "normale" comportant les atomes restants.

a. La composante superfluide ne transporte pas d'entropie, quel est le lien avec le modèle de la condensation de Bose?

b. Calculer dans le cadre du modèle précédent la température critique de la condensation de Bose pour l'hélium 4 liquide de masse molaire  $M = 4 \text{ g.mol}^{-1}$  et de masse volumique  $\rho = 146 \text{ kg.m}^{-3}$ .

c. Cette température critique ne correspond pas exactement à la température mesurée expérimentalement ( $T_{C, \text{exp}} = 2,17 \text{ K}$ ) de la transition fluide normal/superfluide de l'hélium 4 et les exposants critiques obtenus pour une condensation de Bose ne sont plus conformes à l'expérience. Que peut-on invoquer pour expliquer ces désaccords?

**Exercice 13 : Aspect statistique du rayonnement du corps noir (cf compo 1996 et 2011)**

On considère le rayonnement électromagnétique à l'intérieur d'une enceinte cubique de volume  $V = L^3$ . Cette enceinte est assimilée à un corps noir idéal de température  $T$ .

1. Dans l'hypothèse de conditions aux limites périodiques, quelles sont les contraintes sur le vecteur d'onde? En déduire la densité  $g(\nu)$  de modes dans la cavité en fonction de la fréquence  $\nu$ .

2. En mécanique statistique classique, quelles sont les conditions d'application du théorème d'équipartition de l'énergie aux modes du champ électromagnétique? En supposant que l'on puisse appliquer ici ce théorème, montrer que la densité volumique classique d'énergie électromagnétique par unité de fréquence s'écrit :

$$u_{\text{Class}}(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T$$

Commenter.

3. On rappelle que pour les systèmes bosoniques, le nombre moyen de particules dans un état d'énergie  $\epsilon$  à l'équilibre thermodynamique à la température  $T$  est donné

par :

$$\overline{N}(\epsilon) = \left( \exp \left( \frac{\epsilon - \mu}{k_B T} \right) - 1 \right)^{-1}$$

- a. Justifier que le photon est un boson. Citer d'autres exemples de bosons.
- b. Expliquer brièvement le sens physique du potentiel chimique. Quelle est sa valeur dans le cas des photons? Calculer alors la densité d'énergie  $u_{\text{Quant}}(\nu, T)$  dans le cadre quantique.

4. Pour quelle longueur d'onde  $\lambda_M$  observe-t-on un maximum de  $u_{\text{Quant}}(\lambda, T)$ ? Comment s'appelle cette relation? Faire l'application numérique dans le cas du corps humain et du Soleil.

5. Calculer l'énergie totale du rayonnement dans l'enceinte  $E(T, V) = V \cdot u_{\text{Tot}}(T)$ . On donne  $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$ .

6. On donne la puissance émise selon l'angle  $\theta$  par rapport à la normale à la surface, par unité de surface et unité d'angle solide  $I(T, \theta) = u_{\text{Tot}}(T) c \cos \theta / 4\pi$ , en déduire la loi de Stefan-Boltzmann en calculant l'existance  $M(T)$ , flux lumineux émis par unité de surface.

7. Par un calcul analogue à celui interprétant la pression d'un gaz parfait par les collisions sur les parois, on peut montrer que dans le cas du gaz de photon,  $p = U/3V$  [le refaire chez soi pour s'entraîner, cf compo 2001]. Comparer cette valeur au cas du gaz parfait et justifier sans calcul la différence de facteur numérique entre  $U/V$  et  $p$ .

### Exercice 14 : Propriétés de la distribution de Fermi-Dirac

#### 1. Gaz de fermions à température nulle

a. Dans l'hypothèse de conditions aux limites périodiques, quelles sont les contraintes sur le vecteur d'onde? En déduire la densité d'état en énergie  $g(E)$ .

b. Comment exprimer le nombre de fermions en fonction de  $g(E)$ , et de la fonction de distribution de Fermi-Dirac notée  $f(E)$ ?

c. Dans le cas du gaz à température nulle, simplifier cette expression. En déduire alors l'expression du potentiel chimique à  $T = 0$ .

Le potentiel chimique à  $T = 0$  correspond à l'énergie de Fermi du gaz, énergie de l'état le plus élevé atteignable par les particules du gaz à température nulle.

**Attention, il n'y a qu'à température nulle que l'on a automatiquement  $\mu = E_F$ .**

d. Définir alors le vecteur d'onde de Fermi  $k_F$  et la température de Fermi  $T_F$ . Les exprimer en fonction de  $n$ . Quelle est leur signification physique?

e. Exprimer l'énergie totale  $E_0$  du gaz à température nulle en fonction de  $E_F$ .

f. Pourquoi la pression du gaz de fermions n'est pas nulle à  $T = 0$ ? On admettra que cette pression peut s'écrire  $P_0 = \frac{2}{3} \frac{E_0}{V}$

#### 2. Température de Fermi

a. On considère le gaz d'électrons libres d'un métal typique. Calculer la température de Fermi typique du gaz d'électrons libres d'un métal. Commenter. Évaluer la vitesse de ces électrons.

b. On considère un gaz d'atomes froids. On prendra par exemple un gaz de Lithium 6, avec une densité typique  $n \approx 10^{19} \text{ m}^{-3}$ , préparés de sorte à avoir deux valeurs de spins possibles. À quelle température doit-il être refroidi pour avoir un ratio  $T/T_F \approx 0,1$ ? Est-ce réalisable? Quel intérêt cela peut-il y avoir?