Correction de l'exercice 11 : Étude statistique du gaz parfait monoatomique

- 1. Il existe deux conditions aux limites amenant une quantification différente :
 - Conditions aux limites périodiques : $\Psi(x=0) = \Psi(x=L)$, ce qui entraine une quantification du vecteur d'onde : $k_n = \frac{2\pi}{L}n$, $n \in \mathbb{Z}^*$ (L est la taille caractéristique de l'enceinte cubique),
 - Conditions aux limites strictes : $\Psi(x=0) = \Psi(x=L) = 0$, ce qui entraine une quantification du vecteur d'onde $k_n = \frac{\pi}{I}n, n \in \mathbb{N}^*$

Les modes propres sont plus espacés dans le premier cas mais il y en a également deux fois plus que dans le second cas. Ainsi, le nombre d'états est toujours le même.

2.

$$E_n = \frac{\hbar k_n^2}{2m} = \varepsilon_0 n^2$$
 où $\varepsilon_0 = \frac{\pi \hbar^2}{2mL^2}$

Pour un proton, $m_p \approx 10^{27} \ \mathrm{kg}$ alors $\varepsilon_0 \approx 10^{-40} \ \mathrm{J}$ alors que l'énergie d'agitation thermique est de l'ordre de $10^{-21} \ \mathrm{J}$ à température ambiante. Ainsi, l'écart énergie entre deux modes est très faible devant l'énergie d'agitation thermique à température ambiante donc on peut passer au continu.

3. Première méthode :

Dans l'ensemble canonique, la fonction de partition est donnée par :

$$z = \sum_{l} e^{-\frac{\varepsilon_{l}}{k_{B}T}}$$

Dans un cas tridimensionnel, la quantification de l'énergie permet de calculer en prenant des conditions aux limites strictes et une boite cubique,

$$z = \sum_{n_x > 0} e^{-\beta \varepsilon_0 n_x^2} \sum_{n_y > 0} e^{-\beta \varepsilon_0 n_y^2} \sum_{n_z > 0} e^{-\beta \varepsilon_0 n_z^2} = \left(\sum_{n > 0} e^{-\beta \varepsilon_0 n^2}\right)^3$$

Le passage au continu permet de passer cette expression sous forme intégrale :

$$z^{\frac{1}{3}} = \int_0^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon_0 n^2} dn = \int_0^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon_0 n^2} dn \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta\varepsilon_0}}$$

Remarque : Cette égalité est trouvée à partir de :

$$\int_{\mathbb{R}} e^{-\alpha x^2} dx = 2 \int_{\mathbb{R}^+} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Ainsi, en élevant au cube la solution précédente, on trouve :

$$z = \frac{1}{8} \left(\frac{\pi}{\beta \varepsilon_0} \right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{\pi}{4\beta \varepsilon_0} \right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{L}{\lambda_{th}} \right)^3$$

Dans cette expression, λ_{th} est la longueur d'onde thermique de de Broglie et vaut $\lambda_{th} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}}$.

Seconde méthode :

On a:

$$g(\vec{k})d^3\vec{k} = \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^3} \times \frac{1}{8}$$

Le facteur $\frac{1}{8}$ trouve son origine dans le fait qu'avec les conditions aux limites étudiées (conditions strictes), donc tous les vecteurs doivent être "positifs" d'où le fait d'étudier uniquement un huitième de l'espace des phases.

On a
$$g(\vec{k})d^3\vec{k} = g(\varepsilon)d\varepsilon$$

De plus, $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\sqrt{\varepsilon}$ et $dk = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}}d\varepsilon$

En utilisant toutes ces expressions, on trouve :

$$g(\varepsilon) = \frac{\pi}{4\varepsilon_0^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\varepsilon}$$

On peut alors calculer la fonction de partition comme $z=\int_{\mathbb{R}^+}g(\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon$

Il existe une façon alternative pour trouver la densité d'états en énergie :

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = N(\varepsilon + d\varepsilon) - N(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon}d\varepsilon$$
 De plus, $\frac{E}{\varepsilon_0} = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ sphère de rayon $\sqrt{\frac{E}{\varepsilon_0}}$ Ainsi, $N(\varepsilon) = \frac{1}{8} \times \frac{4}{3}\pi\sqrt{\frac{E}{\varepsilon_0}}^3 \Rightarrow g(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{\pi}{4\varepsilon_0^{\frac{3}{2}}}\sqrt{\varepsilon}$

4.

$$z = \sum_{\varepsilon} N'(\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon}$$

Dans cette expression, $N'(\varepsilon)$ correspond au nombre d'énergie strictement égale à ε . Par passage au continu,

$$z = \int_{\mathbb{R}^+} \frac{\pi}{4\varepsilon_0^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon$$

Après changement de variables, on montre que :

$$z = \left(\frac{\pi}{4\varepsilon_0 \beta}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Ainsi,

$$Z=z^N \mbox{ pour } N \mbox{ particules discernables}$$

$$Z=\frac{z^N}{N!} \mbox{ pour } N \mbox{ particules indiscernables}$$

5. Dans le cadre du gaz parfait, les particules étant indiscernables, on utilise donc la seconde expression.

L'énergie libre est donnée par :

$$F = -k_B T \ln(Z) = -k_B T \ln\left(\frac{z^N}{N!}\right) = -k_B T (N \ln(z) - \ln(N!))$$

D'après la formule de Stirling, $\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$ permet d'écrire :

$$F = -Nk_BT(\ln(z) - \ln(N) + 1)$$

en réinjectant l'expression de z, on trouve :

$$F = -Nk_BT \left(\ln \left(\frac{\pi}{4\varepsilon_0 \beta} \right) - \ln(N) + 1 \right)$$

Enfin, en réinjectant l'expression de ε_0 :

$$F = -Nk_BT \left(\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{k_BTm}{2\pi\hbar^2} \right) + 1 \right)$$

De plus,

$$U = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = -\frac{3}{2}N\left(-\frac{1}{\beta}\right) = \frac{3}{2}Nk_BT$$

On retrouve le théorème d'équipartition de l'énergie.

La pression s'exprime comme :

$$P = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = \frac{k_B T N}{V}$$

On retrouve la loi des gaz parfaits.

On peut exprimer l'entropie comme :

$$S = \frac{U - F}{T} = Nk_B \left(\frac{3}{2} + ln(V) + \dots + 1\right)$$

Correction de l'exercice 12 : Condensation de Bose-Einstein

1.

2. Le lien entre l'énergie et le vecteur d'onde est donné par :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \Rightarrow k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{E}$$

En différenciant la première expression, on obtient :

$$dE = \frac{\hbar^2}{2m}kdk$$

Raisonnons pas l'absurde pour remonter au signe du potentiel chimique. Supposons que celui soit positif alors $\bar{N}(E)$ peut être négatif ce qui serait notamment le cas pour E(k=0)=0.

Ainsi, le potentiel chimique est nécessairement négatif pour des bosons.

3.

$$g(\vec{k})d^3\vec{k} = \frac{4\pi k^2 dkV}{\pi^3} \times \frac{1}{8} = D(E)dE$$
 Après calculs, on trouve :
$$D(E) = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}V\frac{\sqrt{E}}{4\pi^2}$$

4. Par définition,

$$N = \int_{\mathbb{R}^+} D(E) \overline{N}(E) dE$$

5. Ainsi,

$$n = \frac{N}{V} = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{1}{4\pi^2} \underbrace{\int_{\mathbb{R}^+} \frac{\sqrt{E}}{\exp\left(\beta(E - \mu)\right) - 1} dE}_{I}$$

En effectuant le changement de variable $u = \beta E$, on montre :

$$J = \int_{\mathbb{R}^+} \frac{\sqrt{u}}{e^{-\beta\mu}e^u - 1} \frac{du}{\beta^{\frac{3}{2}}} \le \left(\frac{1}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \underbrace{\int_{\mathbb{R}^+} \frac{\sqrt{u}du}{e^u - 1}}_{I}$$

Ainsi,

$$n \le I \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \underset{T \to 0}{\longrightarrow} 0$$

Ainsi, la densité tendrait vers 0 quand la température tend également vers 0, ce qui est impossible. Ainsi, le calcul est faux car \overline{N} n'est plus l'expression adaptée. Les particules peuplent l'état fondamental.

La température critique est donnée par :

$$n = \frac{I}{4\pi^2} \left(\frac{2mk_B T_c}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \Leftrightarrow T_c = \left(\frac{4\pi^2 N}{VI} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2mk_B}$$

6. Pour $T < T_c$, la répartition continue des états devient fausse. Une fraction macroscopique des particules sont dans l'état fondamental ce qui revient à :

$$N' = N_0 + \int_{\mathbb{R}^+} D(E)\overline{N}(E)dE = N_0 + N$$

- 7. La phase superfluide est constituée d'un unique état, l'entropie est donc nulle.
 - À l'aide des donnés du sujet, on trouve $T_c = 3,16$ K, température qui est très inférieure à celle de la température ambiante.

Cette prévision théorique ne correspond à la mesure expérimentale car dans le modèle développé précédemment, nous n'avons pas pris en compte les interactions entre particules qui sont à l'origine de la baisse de la température critique.

Correction de l'exercice 13 : Aspect statistique du rayonnement du corps noir

1. On utilise des conditions aux limites périodiques, donc $k_n = \frac{2\pi}{L}n, n \in \mathbb{N}^*$. De plus,

$$g(\vec{k})d^3\vec{k} = \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \times 2$$

Le facteur deux provient de la polarisation (ou hélicité) du photon : droite ou gauche. En utilisant $k = \frac{2\pi\nu}{c}$, on trouve :

$$g(\nu) = \frac{8\pi L^3 \nu^2}{c^3}$$

2. D'après le théorème d'équipartition de l'énergie, $U=2\times\frac{1}{2}k_BT$ où le facteur 2 trouve son origine dans les deux termes quadratique du champ électromagnétique $\frac{\varepsilon_0E^2}{2}$ et $\frac{B^2}{2\mu_0}$. Ainsi,

$$u_{class}(\nu, T) = \frac{U}{V}g(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}k_BT$$

3. Un photon est une particule de spin entier donc un boson.

Le potentiel chimique correspond à l'énergie apporté au système quand on lui ajoute une particule. Pour les photons, ce potentiel chimique est nul (<u>Remarque</u>: Ce n'est pas le cas pour tous les bosons.)

$$u_{quant}(E,T) = \frac{E}{V}\overline{N}(E,T,\mu=0) \times g(E)$$

Comme $e = h\nu$,

$$u_{quant}(\nu,T) = \frac{h\nu}{V} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_BT}\right) - 1} \times \frac{8\pi L^3 \nu^2}{c^3} = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_BT}\right) - 1} \xrightarrow{h\nu \ll k_BT} u_{class}(\nu,T)$$

4. Cette énergie volumique est maximale lorsque la dérivée par rapport à ν s'annule. On trouve ainsi,

$$\frac{\partial u_{quant}(\nu, T)}{\partial \nu} = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{8\pi h}{c^3} \left[\frac{3\nu^2}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} - \frac{\nu^3 \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1\right)^2} \right] = 0$$

$$\Rightarrow 3\nu^2 (e^x - 1) - \nu^3 \frac{h}{k_B T} e^x = 0 \text{ où } x = \frac{h\nu}{k_B T}$$

$$\Rightarrow \left(1 - \frac{1}{e^x}\right) - \frac{x}{3} = 0$$

Ce qui donne par résolution graphique la loi de Wien :

$$\frac{hc}{\lambda_{max}k_BT} = 4,965$$

<u>Remarque</u>: Attention, généralement la loi de Wien est formulé à partir de la maximisation de $u_{quant}(\lambda, T)$ ce qui ne donne pas la même résolution numérique.

Pour le corps humain, cette longueur d'onde maximale est de l'ordre de 10 micron et est donc l'infrarouge.

Pour le soleil, la longueur d'onde maximale est de 500 nm et est donc dans le domaine visible.

5.

$$E(T,V) = V.u_{quant} = V. \int_{\mathbb{R}^+} \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^x - 1} d\nu = V \frac{8\pi h}{c^3} \int \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 x^3 \frac{1}{e^x - 1} dx$$
$$\Rightarrow E(T,V) = V. \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 \cdot \frac{\pi^4}{15} = \frac{8\pi^5}{15(hc)^3} (k_B T)^4$$

6.

$$I = \int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\varphi=0}^{2\pi} u_{quant} \times \frac{c\cos\theta}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi \propto T^4$$

On retrouve la loi de Stefan