

TD8 : Ensemble canonique (suite)

Fabio Pietrucci, Alice Sinatra, Sorbonne Université

26 mars 2024

1 Des moyennes thermiques simples à calculer

En utilisant la statistique de Maxwell-Boltzmann pour la densité de probabilité canonique des vitesses à la température T , calculez les moyennes suivantes :

$$\langle v_x^3 v_y \rangle, \langle v_x^2 v_y^2 \rangle, \langle (v_x + 2v_y)^2 \rangle, \langle v^2 v_x \rangle$$

2 Oscillateurs harmoniques classiques et quantiques

2.1 Oscillateurs harmoniques classiques

En utilisant d'abord l'ensemble microcanonique et ensuite l'ensemble canonique, calculez l'énergie moyenne, la capacité calorifique et les fluctuations relatives d'énergie d'un système formé par N oscillateurs harmoniques unidimensionnels.

2.2 Capacité calorifique d'un solide

Dans une description simple, chaque atome d'un solide est supposé vibrer autour de sa position d'équilibre indépendamment des autres atomes. Le cristal 3D de N atomes est alors décrit comme un ensemble de $3N$ oscillateurs harmoniques indépendants avec la même pulsation ω .

En utilisant le résultat de la section précédente, montrez que ce modèle prédit une capacité calorifique du solide indépendante de la température (loi de Dulong et Petit) pour des oscillateurs harmoniques classiques.

Alors qu'à haute température la capacité calorifique d'un solide obéit à la loi de Dulong et Petit (indépendante de T), on observe expérimentalement qu'elle diminue à basse température. En 1907, Einstein a démontré que la diminution de la chaleur spécifique à basse température est un phénomène quantique.

En utilisant cette fois une description quantique, exprimez l'énergie de chaque atome, sachant qu'il peut vibrer avec la pulsation ω autour de sa position d'équilibre, dans les trois directions de l'espace. Calculer la fonction de partition Z d'un tel système de N atomes, dont la température T serait imposée dans l'ensemble canonique. En déduire la capacité calorifique C_v (à volume constant). A votre avis, quelle est la "température d'Einstein" ? Commenter les limites des hautes et basses températures.

3 Systèmes à deux niveaux

Considérons un système composé de N atomes immobiles, de positions fixées, et n'interagissant pas entre eux, chaque atome n'ayant que deux niveaux d'énergie 0 et $\epsilon > 0$.

Calculer la fonction de partition canonique. En déduire l'énergie par atome E/N et l'entropie par atome S/N à l'équilibre thermique. Discuter les limites de haute et basse température.

Ensemble	Paramètres extérieurs fixés	Distribution	Fonction génératrice	Potentiel thermodynamique	Relation thermodynamique
Micro-canonique	E, V, N, \dots système isolé	$P_\ell^* = \frac{1}{\Omega}$ (*) (postulat fond.)	$\Omega(E, V, N, \dots)$: # de microétats accessibles	$S^*(E, V, N, \dots) = k_B \ln \Omega$ entropie	$dE = TdS - pdV + \mu dN + \dots$ ou $dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN + \dots$ d'où $\frac{1}{T^*} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial S^*}{\partial E}, \frac{p^*}{T^*} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial S^*}{\partial V}, \text{ etc}$
Canonique	T, V, N, \dots système thermostaté	$P_\ell^C = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\ell}$	$Z = \sum_\ell e^{-\beta E_\ell}$ fct de partition	$F(T, V, N, \dots) = -k_B T \ln Z$ énergie libre (fonction de Helmholtz)	Legendre : $F = E - TS$ $dF = -SdT - pdV + \mu dN + \dots$ d'où $S^C \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial F}{\partial T}, p^C \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial F}{\partial V}, \text{ etc}$
Grand canonique	T, V, μ, \dots contact avec un réservoir de particules	$P_\ell^G = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)}$	$\Xi = \sum_\ell e^{-\beta(E_\ell - \mu N_\ell)}$ fct de grand partition	$J(T, V, \mu, \dots) = -k_B T \ln \Xi$ grand potentiel	Legendre : $J = F - \mu N$ $dJ = -SdT - pdV - Nd\mu + \dots$ d'où $S^G \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial J}{\partial T}, p^G \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial J}{\partial V}, \text{ etc}$
Isotherme-isobare	T, p, N, \dots contact avec un réservoir	$P_\ell^{ii} = \frac{1}{Y} e^{-\beta(E_\ell + pV_\ell)}$ (**)	$Y = \sum_\ell e^{-\beta(E_\ell + pV_\ell)}$	$G(T, p, N, \dots) = -k_B T \ln Y$ enthalpie libre (fonction de Gibbs)	Legendre : $G = F + pV$ $dG = -SdT + Vdp + \mu dN + \dots$ d'où $S^{ii} \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial G}{\partial T}, V^{ii} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial G}{\partial p}, \text{ etc}$
Etc...					

(*) pour $E \leq E_\ell \leq E + \delta E$

(**) On traite le volume comme une variable prenant des valeurs discrètes pour simplifier les notations.