

Corrigé de l'examen de Physique II

Physique Statistique

Mercredi 26 janvier 2022

Durée : 2h30.

Documents autorisés : Poly de Physique statistique ; notes de cours ou de petites classes ; corrigés d'anciens examens de l'École. **Pas de calculatrice.**

*Les 3 exercices sont indépendants et peuvent être traités dans l'ordre qui vous convient. Il est demandé de donner des explications claires et complètes **en justifiant vos réponses**. Les applications numériques sont demandées en ordre de grandeur, à un facteur 2 près. Les poids respectifs de chaque partie pourront être 18/6/6 pour une note sur 30.*

Constantes :

constante de Planck : $\hbar = 1,06 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, vitesse de la lumière : $c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,
charge absolue de l'électron : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$, masse de l'électron : $m_e = 9,08 \times 10^{-31} \text{ kg} = 511 \text{ KeV}/c^2$,
constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, masse du nucléon : $m_N \approx 1 \text{ GeV}/c^2$.
constante de structure fine : $\alpha \approx 1/137$

On rappelle en outre qu'à température ambiante, $k_B T \approx \frac{1}{40} \text{ eV}$.

Formulaire :
$$\sum_{k=1}^n k^2 = \frac{n(n+1)(2n+1)}{6} \underset{n \rightarrow +\infty}{\sim} \frac{n^3}{3}.$$

1 L'équilibre statistique de l'atome d'hydrogène

Le but de l'exercice est de comprendre l'équilibre thermodynamique de l'atome d'hydrogène individuel, constitué d'un proton et d'un électron. On rappelle que les états d'énergie $|n, \ell, m\rangle$ de l'électron dans l'atome d'hydrogène sont numérotés par trois indices entiers n, ℓ et m , où $n \geq 1$ est le nombre quantique principal (donnant le numéro de la couche), ℓ est le nombre quantique secondaire (donnant le numéro de la sous-couche, avec $0 \leq \ell \leq n-1$), et m est le nombre quantique magnétique ($-\ell \leq m \leq \ell$). En raison de la dégénérescence de spin, il y a deux états électroniques par niveau d'énergie.

On rappelle également que l'énergie de l'état $|n, \ell, m\rangle$ est $E_n = -\frac{E_0}{n^2}$, avec $E_0 = 13,6 \text{ eV}$. Enfin, l'énergie E_0 ainsi que le rayon de Bohr a_B s'expriment en fonction de la constante de structure fine α et de la masse de l'électron m_e

$$E_0 = \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 \quad \text{et} \quad a_B = \frac{\hbar}{\alpha m_e c}$$

1. On fixe n . Combien y a-t-il d'états électroniques dans une couche n donnée ?

Réponse :

Pour n fixé, il y a n valeurs possibles de ℓ ($\ell = 0, 1, \dots, n-1$), et pour chaque valeur de ℓ , il y a $2\ell + 1$ valeurs possibles de m ($-\ell \leq m \leq \ell$). Il y a donc en tout :

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2$$

états d'énergie possibles. Les états électroniques sont deux fois plus nombreux à cause de la dégénérescence de spin, donc finalement il y a $2n^2$ états électroniques pour un nombre n fixé.

2. On ne considère dans les 3 questions suivantes (2 à 4) que les deux couches électroniques correspondant à $n = 1$ et $n = 2$. On suppose que l'atome d'hydrogène est placé en contact avec un thermostat à la température T , et qu'il est dans un volume suffisamment grand pour qu'on puisse estimer que les états liés de l'électron sont ceux vus dans le cadre d'un volume infini. Calculer dans ce cas la fonction de partition $z(\beta)$ de l'électron, avec $\beta = 1/(k_B T)$. Dans quel ensemble s'est-on placé ?

Réponse :

Par définition, la fonction de partition va s'écrire

$$z(\beta) = \sum_{n=1}^2 W(n) e^{-\beta E_n}$$

où $W(n)$ est le nombre d'états électroniques pour n fixé, et E_n est l'énergie d'un état électronique sur la couche n . On a vu à la question précédente que $W(n) = 2n^2$. On a donc :

$$z(\beta) = W(1) e^{-\beta E_1} + W(2) e^{-\beta E_2} = 2 e^{\beta E_0} + 8 e^{\frac{\beta E_0}{4}} = 2 e^{\frac{\beta E_0}{4}} \left(e^{\frac{3\beta E_0}{4}} + 4 \right)$$

La température est fixée, ainsi que le nombre de particules. On s'est placé dans ce calcul dans l'ensemble canonique.

3. A température ambiante, en supposant que seules les couches 1 et 2 peuvent être occupées. Quelles sont les probabilités p_1 et p_2 respectives de trouver l'électron de l'atome d'hydrogène dans la couche 1 ou dans la couche 2 ? Qu'en conclure ? On demande ici des probabilités numériques. (On pourra commencer par calculer le rapport p_2/p_1 .) On donne par ailleurs la valeur $e^{-136} \approx 10^{-59}$.

Réponse :

Les probabilités respectives d'être dans les couches 1 ou 2 sont proportionnelles aux termes de la fonction de partition. Par conséquent

$$p_1 = \frac{2 e^{\beta E_0}}{z(\beta)} \quad \text{et} \quad p_2 = \frac{8 e^{\frac{\beta E_0}{4}}}{z(\beta)}, \quad \text{d'où} \quad \frac{p_2}{p_1} = 4 e^{-\frac{3\beta E_0}{4}}$$

A température ambiante, $\beta = 40 \text{ eV}^{-1}$. Sachant que $E_0 = 13,6 \text{ eV}$, on a donc

$$\frac{p_2}{p_1} = 4 e^{-3 \times 10 \times 13,6} = 4 (e^{-136})^3 \approx 4 \cdot 10^{-177} \quad (!!)$$

Par conséquent, on en conclut : $p_2 \approx 10^{-177}$ et $p_1 \approx 1 - 4 \cdot 10^{-177} \approx 1$.

A température ambiante, la différence d'énergie entre les couches 1 et 2 est telle qu'on ne trouve que des atomes d'hydrogène dans leur état fondamental $|1, 0, 0\rangle$.

4. À partir de quelle température la couche 2 est-elle remplie de manière significative (de l'ordre du pourcent) ? On demande ici une expression analytique puis une application numérique.

Réponse :

La température typique T à partir de laquelle on remplit la deuxième couche de manière comparable à la couche 1 est telle que :

$$k_B T = E_2 - E_1 = -\frac{E_0}{4} + E_0 = \frac{3E_0}{4}$$

Un remplissage de 1% de la couche 2 signifie que

$$e^{-\frac{3\beta E_0}{4}} = 10^{-2} \quad \text{soit} \quad T = \frac{1}{5} \times \frac{3E_0}{4k_B} \quad \text{car } \ln(10^{-2}) \approx -5$$

$$\text{A.N. : } T = \frac{3 \times 13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{5 \times 4 \times 1,38 \cdot 10^{-23}} \approx 2 \cdot 10^4 \text{ K}$$

On ne commence à remplir la couche 2 de manière significative que pour des températures de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers de degrés.

5. Écrire formellement la fonction de partition de l'électron en prenant en compte cette fois tous les niveaux d'énergie de l'électron lié au proton. Que constate-t-on ? Sachant que la distance moyenne d'un électron de la couche n au proton est na_B , a_B étant le rayon de Bohr, quelle conclusion devrait-on en tirer sur l'équilibre statistique d'un atome d'hydrogène individuel, quelque soit la température ? En quoi ce résultat est-il en contradiction apparente avec les résultats des questions précédentes ?

Réponse :

La formule générale de la fonction de partition est

$$z(\beta) = \sum_{n=1}^{+\infty} W(n) e^{-\beta E_n} = \sum_{n=1}^{+\infty} 2n^2 e^{\beta \frac{E_0}{n^2}}$$

On voit que le terme général de cette série diverge comme $2n^2$, et donc que $z(\beta)$ est infinie pour toute température ! Concrètement, cela signifie que les couches ont d'autant plus de chance d'être occupées qu'elles sont plus périphériques. Sachant que la distance moyenne d'un état de la couche n est na_B , a_B étant le rayon de Bohr, il en découle que l'électron est en moyenne infiniment éloigné du proton. En d'autres termes, l'équilibre statistique de l'atome d'hydrogène correspond à une paire proton-électron non liée, et donc l'atome d'hydrogène n'existe pas à température finie !

6. On va maintenant tenir compte du fait que l'électron est à l'intérieur d'un volume cubique $V = L^3$, L étant le côté du cube, ce qui contraint la taille des états liés. Quel est l'indice n_{\max} auquel on doit limiter la somme de la fonction de partition vue dans la question précédente ? En écrivant la fonction de partition sous la forme :

$$z(\beta) = 2e^{\beta E_0} + z_e(\beta)$$

où z_e est une somme sur tous les états excités jusqu'à la couche n_{\max} , montrer que :

$$z_e(\beta) \leq \frac{2V}{3a_B^3} e^{\frac{\beta E_0}{4}}$$

(On pourra considérer que n_{\max} est suffisamment grand pour que $n_{\max} + 1 \approx n_{\max}$).

Réponse :

La distance moyenne au proton d'un électron sur la couche n est na_B . Il faut donc s'arrêter à la couche n_{\max} telle que $n_{\max}a_B \approx L$, d'où $n_{\max} \approx L/a_B$. La fonction de partition de l'électron est donc une somme jusqu'à n_{\max} :

$$z(\beta) = \sum_{n=1}^{n_{\max}} 2n^2 e^{\frac{\beta E_0}{n^2}} = 2e^{\beta E_0} + \sum_{n=2}^{n_{\max}} 2n^2 e^{\frac{\beta E_0}{n^2}} \quad \text{d'où} \quad z_e(\beta) = \sum_{n=2}^{n_{\max}} 2n^2 e^{\frac{\beta E_0}{n^2}}$$

On majore les exponentielles de la somme dans z_e par le premier terme exponentiel, d'où

$$z_e(\beta) \leq e^{\frac{\beta E_0}{4}} \sum_{n=2}^{n_{\max}} 2n^2 \leq 2e^{\frac{\beta E_0}{4}} \times \frac{n_{\max}(n_{\max}+1)(2n_{\max}+1)}{6} \leq \frac{4}{6} e^{\frac{\beta E_0}{4}} (n_{\max}+1)^3$$

Or, pour de très grandes valeurs de n_{\max} ,

$$\frac{4}{6} e^{\frac{\beta E_0}{4}} (n_{\max}+1)^3 \approx \frac{2}{3} e^{\frac{\beta E_0}{4}} n_{\max}^3 = \frac{2V}{3a_B^3} e^{\frac{\beta E_0}{4}}$$

7. Quelle est la probabilité p_e pour que l'électron soit dans un état excité ? Donner une borne supérieure simple à cette probabilité en fonction de β et V . Montrer que cette borne supérieure est de l'ordre de 1 pour une température T_0 telle que :

$$T_0 \approx \frac{E_0}{4k_B \ln\left(\frac{L}{a_B}\right)}.$$

Calculer numériquement cette température dans le cas où le volume est un cube de 100 km de côté.

Réponse :

Les divers termes de la fonction partition traduisent les poids d'occupation des divers états en fonction de la température. Les termes correspondant aux états excités se trouvent dans $z_e(\beta)$. Par conséquent, la probabilité d'être dans un état excité est :

$$p_e = \frac{z_e(\beta)}{2e^{\beta E_0} + z_e(\beta)}$$

On peut borner supérieurement z_e en utilisant le résultat de la question précédente :

$$p_e \leq \frac{z_e(\beta)}{2e^{\beta E_0}} \leq \frac{V}{3a_B^3} e^{-\frac{3\beta E_0}{4}}$$

Cette borne supérieure est égale à 1 lorsque

$$\frac{V}{3a_B^3} e^{-\frac{3\beta E_0}{4}} = 1 \quad \text{soit encore} \quad \beta = -\frac{4}{3E_0} \ln\left(\frac{3a_B^3}{V}\right)$$

On peut réécrire cette égalité sous la forme

$$\frac{1}{T_0} = -\frac{4k_B}{3E_0} \left(3 \ln\left(\frac{a_B}{L}\right) + \ln(3) \right)$$

Si $L = 100$ km, alors a_B/L est de l'ordre de 10^{-15} . Le premier terme de la parenthèse est donc clairement le terme prédominant. On a alors

$$T_0 \approx \frac{E_0}{4k_B \ln\left(\frac{L}{a_B}\right)}.$$

$$\text{A.N. : } T \approx \frac{13,6 \text{ eV} \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{4 \times 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln(2 \cdot 10^{15})} = \frac{13,6 \times 1,6 \times 10^4}{4 \times 1,38 \times 15 \times 2,5} \approx 10^3 \text{ K}$$

On voit donc qu'il faut atteindre des températures supérieures au millier de Kelvin pour commencer à explorer de façon significative des états autres que l'état fondamental, même pour un atome d'hydrogène isolé dans un cube de 100 km de côté !

8. Tous les états de l'électron lié au proton sont des états d'énergie négative. Dans le volume V , on doit en fait également tenir compte des états d'énergie positive. Montrer alors, en justifiant votre raisonnement, qu'on peut écrire la fonction de partition sous la forme

$$z(\beta) = 2e^{\beta E_0} + z_e(\beta) + 2V \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

En supposant qu'on se place à la température obtenue à la question 7, exprimer les termes respectifs correspondant aux états liés et aux états libres en fonction du rapport L/a_B (on négligera les termes correspondant à $n \geq 2$ dans la partie des états liés). Que vaut alors le rapport R du second terme sur le premier ? Quelle conclusion en tirer, en regard du résultat de la question 5 ?

Réponse :

Il faut maintenant ajouter aux termes des états liés les termes correspondant aux états libres dans le volume V . Or, par définition, ceci est exactement la fonction de partition à une particule du gaz parfait vue dans le cours :

$$z_{GP}(\beta) = 2V \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}},$$

le 2 venant de la dégénérescence de spin. Au total, on a donc

$$z(\beta) = z_{\text{liés}}(\beta) + z_{GP}(\beta) = 2e^{\beta E_0} + z_e(\beta) + 2V \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

À la température trouvée à la question précédente, le terme prédominant pour la partie de la fonction de partition liée est $2e^{\beta E_0}$. Ce terme vaut

$$2e^{\beta E_0} = 2 \exp\left(4 \ln\left(\frac{L}{a_B}\right)\right) = 2 \left(\frac{L}{a_B}\right)^4,$$

tandis que le terme correspondant aux états libres vaut

$$\begin{aligned} 2V \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} &= 2V \left(\frac{m_e E_0}{8\pi\hbar^2 \ln\left(\frac{L}{a_B}\right)} \right)^{\frac{3}{2}} = 2V \left(\frac{m_e \times \frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2}{8\pi\hbar^2 \ln\left(\frac{L}{a_B}\right)} \right)^{\frac{3}{2}} = 2V \left(\frac{\alpha m_e c}{4\hbar} \right)^3 \left(\pi \ln\left(\frac{L}{a_B}\right) \right)^{-\frac{3}{2}} \\ &= 2 \left(\frac{L}{4a_B} \right)^3 \left(\pi \ln\left(\frac{L}{a_B}\right) \right)^{-\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

Le rapport du premier sur le second terme est :

$$R = \frac{1}{64} \frac{a_B}{L} \left(\pi \ln \left(\frac{L}{a_B} \right) \right)^{-\frac{3}{2}}$$

Nous avons déjà vu que L/a_B est de l'ordre de 10^{15} . Ce rapport R est donc extrêmement faible, même à la température vue précédemment. Par conséquent, aux températures courantes, l'électron dans l'atome d'hydrogène isolé à l'équilibre est quasiment tout le temps dans l'état fondamental. En revanche, bien évidemment, il peut se ioniser en présence d'autres espèces chimiques. Le paradoxe de la question 5 n'est qu'apparent, l'atome d'hydrogène existe bien !

2 Exercice court : l'énergie du rayonnement électromagnétique hautes fréquences

Dans une pièce grande comme un amphi (de volume $V = 10 \text{ m} \times 10 \text{ m} \times 4 \text{ m}$), où l'on suppose le rayonnement électromagnétique en équilibre avec la matière à la température ambiante, quelle est l'énergie électromagnétique stockée dans le spectre ultraviolet et au-delà ? Donner une expression analytique en fonction de V , de la longueur d'onde λ_0 maximale du spectre ultraviolet et de T , puis une valeur numérique (en eV). (Pour cette dernière, on pourra vérifier d'abord qu'on peut utiliser l'approximation $e^x - 1 \approx e^x$).

On donne : $\int_x^{+\infty} y^3 e^{-y} dy \underset{x \rightarrow +\infty}{\sim} x^3 e^{-x}$ et $e^{-100} \approx 3.10^{-44}$.

Réponse :

On considère le rayonnement à l'équilibre à la température $T = 300 \text{ K}$ telle que $k_B T \approx 1/40 \text{ eV}$. D'après le cours, la densité volumique d'énergie électromagnétique par bande de fréquence est :

$$\frac{1}{V} \frac{d\bar{U}}{d\omega} = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1}$$

Le spectre ultraviolet correspond à des fréquences $\omega \geq \omega_0$, où ω_0 est à l'extrémité du spectre visible, soit à une longueur d'onde $\lambda_0 = 0,4 \mu\text{m}$. Par conséquent, l'énergie cherchée s'exprime

$$U = V \int_{\omega_0}^{+\infty} \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \int_{\frac{\hbar \omega_0}{k_B T}}^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

La borne inférieure de l'intégrale est

$$x_0 = \frac{\hbar \omega_0}{k_B T} = \frac{2\pi \hbar c}{\lambda_0 k_B T} = \frac{6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3.10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{4.10^{-7} \text{ m} \times 1,38.10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}} \approx \frac{10^{-26}}{10^{-28}} = 100$$

On peut donc bien approximer $e^x - 1$ par e^x (car $x \geq 100$) d'où :

$$\int_{x_0}^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \approx \int_{x_0}^{+\infty} x^3 e^{-x} dx \approx x_0^3 e^{-x_0}$$

On en déduit une valeur approchée de l'énergie cherchée :

$$U \approx \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \left(\frac{\hbar \omega_0}{k_B T} \right)^3 e^{-x_0} = \frac{V (2\pi)^3 c^3}{\pi^2 c^3 \lambda_0^3} e^{-x_0} k_B T = \frac{8\pi V}{\lambda_0^3} e^{-x_0} k_B T$$

$$\text{A.N. : } U \approx \frac{8 \times 3 \times 400}{(4.10^{-7})^3} \times e^{-100} \times \frac{1}{40} \text{ eV} = \frac{8 \times 3 \times 10}{64.10^{-21}} \times 3.10^{-44} \text{ eV} \approx 10^{-22} \text{ eV}$$

3 Exercice court : le gaz parfait dans l'ensemble grand-canonique

Retrouver les lois d'états du gaz parfait classique mono-atomique ($U = \frac{3}{2}Nk_B T$, $PV = Nk_B T$) en vous plaçant dans l'ensemble grand-canonique (on se placera dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann et on pourra utiliser la fonction de partition canonique du gaz parfait classique mono-atomique comme un résultat de cours).

Réponse :

La grande fonction de partition s'obtient en fixant le potentiel chimique μ (en plus de la température T et du volume V), et en sommant sur tous les états possibles :

$$\Xi(\beta, \mu, V) = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha} + \beta \mu N_{\alpha}}$$

On peut regrouper dans cette somme tous les états de même nombre de particules :

$$\Xi = \sum_N \sum_{N_{\alpha}=N} e^{-\beta E_{\alpha} + \beta \mu N_{\alpha}} = \sum_N \left(e^{\beta \mu N} \sum_{N_{\alpha}=N} e^{-\beta E_{\alpha}} \right)$$

Or la somme apparaissant à l'intérieur de la parenthèse n'est rien d'autre que la fonction de partition canonique pour N fixé. On peut donc réécrire la grande fonction de partition comme :

$$\Xi(\beta, \mu, V) = \sum_N e^{\beta \mu N} Z_{GP}(\beta, N, V)$$

On utilise alors le résultat du cours, à savoir

$$Z_{GP}(\beta, N, V) = \frac{1}{N!} z_{GP}(\beta, V)^N \quad \text{avec} \quad z_{GP}(\beta, V) = V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}},$$

z_{GP} étant la fonction de partition à une particule. La grande fonction de partition est donc :

$$\Xi = \sum_N e^{\beta \mu N} \frac{1}{N!} z_{GP}(\beta, V)^N = e^{z_{GP}(\beta, V) e^{\beta \mu}} \quad \text{ou encore} \quad \ln(\Xi) = z_{GP}(\beta, V) e^{\beta \mu}$$

On écrit les trois relations d'état en grand canonique :

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \beta} + \mu \bar{N} \quad , \quad \bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \mu} \quad , \quad \beta P = \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial V}$$

ce qui donne

$$\begin{cases} \bar{U} &= -\frac{\partial z_{GP}(\beta, V)}{\partial \beta} e^{\beta \mu} - \mu z_{GP}(\beta, V) e^{\beta \mu} + \mu \bar{N} \\ \bar{N} &= z_{GP}(\beta, V) e^{\beta \mu} \\ \beta P &= \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta \mu} = \frac{z_{GP}(\beta, V) e^{\beta \mu}}{V} \end{cases}$$

En regroupant les lignes 2 et 3, on obtient $\beta P = \frac{\bar{N}}{V}$ soit $PV = \bar{N}k_B T$.

En reportant l'expression de \bar{N} dans la ligne 1, on obtient que $\bar{U} = -\frac{\partial z_{GP}(\beta, V)}{\partial \beta} e^{\beta \mu}$.

En utilisant que $\frac{\partial z_{GP}(\beta, V)}{\partial \beta} = -\frac{3}{2} \frac{z_{GP}(\beta, V)}{\beta}$ et en reportant dans la ligne 1, on obtient :

$$\bar{U} = \frac{3}{2} \frac{z_{GP}(\beta, V)}{\beta} e^{\beta \mu} = \frac{3}{2} \frac{\bar{N}}{\beta} = \frac{3}{2} \bar{N} k_B T$$