

PHYSIQUE STATISTIQUE - TD 1

Ensembles statistiques

12 décembre 2006

L'objectif de ce TD-cours est de voir ou revoir l'utilisation des différents formalismes de la physique statistique. L'idée commune à tous ceux-ci consiste à comprendre que l'état macroscopique d'un système correspond à un ensemble d'états microscopiquement différents, qu'on appelle *états accessibles*, et qui sont affectés de probabilités. Les propriétés macroscopiques sont alors calculées comme des moyennes sur ces états accessibles.

► Le raisonnement microcanonique s'applique aux systèmes isolés. L'énergie totale E d'un tel système est alors fixée, comme le sont d'autres paramètres tels que le nombre de particules N , le volume V , etc... Les états accessibles $|l\rangle$ sont ceux dont l'énergie est E , éventuellement avec une incertitude de mesure δE . Le postulat fondamental de la physique statistique consiste à dire qu'à l'équilibre, tous ces états accessibles sont équiprobables. On note Ω leur nombre, et on définit l'entropie microcanonique par $S = k_B \ln \Omega$, qui est maximale à l'équilibre, et à partir de laquelle on peut calculer les différentes grandeurs thermodynamiques.

► Le raisonnement canonique s'applique aux systèmes \mathcal{S} en équilibre avec un thermostat \mathcal{T} qui impose la température T . L'énergie E d'un tel système est alors susceptible de varier, mais l'application du postulat fondamental au système isolé $\mathcal{S} \cup \mathcal{T}$ permet de montrer que la probabilité P_l d'un état $|l\rangle$ d'énergie E_l est proportionnelle à $\exp(-\beta E_l)$, avec $\beta = 1/k_B T$. La quantité fondamentale dans l'approche canonique est la fonction de partition $Z = \sum_{|l\rangle} \exp(-\beta E_l)$, qui dépend de la température T et des autres paramètres N , V , etc... On définit alors l'énergie libre $F = -k_B T \ln Z$, qui est minimale à l'équilibre, et d'où l'on dérive les autres grandeurs thermodynamiques.

► Le raisonnement grand-canonique s'applique aux systèmes \mathcal{S} en équilibre avec un réservoir de particules \mathcal{R} , agissant également comme thermostat. Ce réservoir impose donc une température T et un potentiel chimique μ . La probabilité d'un état microscopique $|l\rangle$ est alors proportionnelle à $\exp[-\beta(E_l - \mu N_l)]$. La grandeur fondamentale est la grande fonction de partition $\Xi = \sum_{|l\rangle} \exp[-\beta(E_l - \mu N_l)]$, qui est une fonction de T et μ , ainsi que des autres paramètres éventuels (volume, etc...). On définit alors le grand potentiel $J = -k_B T \ln \Xi$, qui est minimal à l'équilibre, et d'où l'on tire les autres grandeurs thermodynamiques.

Ces différentes approches séparent les variables en paramètres extérieurs fixés et en variables internes libres de fluctuer. Pour un système macroscopique, le grand nombre N de particules implique que la distribution d'une variable interne est une gaussienne, avec une valeur moyenne égale à la valeur la plus probable et un rapport écart-type/moyenne inversement proportionnel à \sqrt{N} . Dans des systèmes suffisamment grands pour que ces fluctuations puissent être négligées, tout se passe comme si les variables internes étaient *de facto* des paramètres extérieurs. Autrement dit, rien ne peut les distinguer à l'équilibre. Dans le cadre de cette *limite thermodynamique*, tous les formalismes ci-dessus deviennent équivalents.

Les exercices **I** et **II** concernent le formalisme microcanonique, les exercices **III** et **IV** traitent du formalisme canonique, et les exercices **V** et **VI** portent sur le formalisme grand-canonique.

I - Système à deux niveaux

On considère un système macroscopique Σ isolé, formé d'un nombre $N \gg 1$, fixé, de particules. On suppose celles-ci indépendantes et susceptibles de n'occuper que deux états, d'énergies respectives $-\epsilon_0$ et ϵ_0 . Il s'agit par exemple d'un ensemble de N spins 1/2 placés dans un champ magnétique extérieur \mathbf{B}_0 , auquel cas on a $\epsilon_0 = \mu_B B_0$ avec $\mu_B = e\hbar/2m_e$ le magnéton de Bohr et $B_0 = \|\mathbf{B}_0\|$ la norme du champ. On désigne par n_1 le nombre de particules d'énergie $-\epsilon_0$, par n_2 le nombre de particules d'énergie ϵ_0 , et par M la différence $n_2 - n_1$.

1. Exprimer l'énergie E d'un état macroscopique du système. Déterminer le nombre Ω de configurations microscopiques correspondant à cette énergie, et calculer l'entropie microcanonique S du système. On posera $x = E/(N\epsilon_0)$ et l'on se placera dans l'hypothèse où $n_1 \gg 1$ et $n_2 \gg 1$, ce qui permettra d'utiliser la formule de Stirling,

$$N! \sim \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N}, \quad \text{valable dans la limite de } N \text{ grand.}$$

Que peut-on dire du système lorsque $|M| = N$? Que vaut alors l'entropie?

2. Définir la température microcanonique T et montrer qu'on peut l'exprimer sous la forme

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\epsilon_0} \ln \left(\frac{1-x}{1+x} \right).$$

En supposant que l'on puisse préparer le système dans un état d'énergie positive, quelle est sa température? À quoi correspond cette situation?

3. Déterminer la capacité calorifique C du système, en fonction de la température T .

4. Dans le cas d'un ensemble de spins 1/2, calculer l'aimantation. Dans quel domaine de champ magnétique peut-on considérer que l'aimantation est une fonction linéaire de B_0 ? Définir la susceptibilité magnétique χ . Comment varie-t-elle avec la température?

II - Gaz parfait classique

On considère un gaz parfait classique constitué de N atomes de masse m , discernables, sans structure interne et sans interaction à distance, isolés à l'intérieur d'une enceinte de volume V . L'hamiltonien de ce gaz s'écrit alors simplement

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad \text{avec } \mathbf{p}_i \text{ la quantité de mouvement de l'atome } i.$$

1. On se place dans le cas $N = 1$. Montrer que la quantité de mouvement est quantifiée, et justifier l'utilisation d'une densité d'états microscopiques $\rho(\epsilon)$ qu'on calculera. On pourra passer par le nombre $W(\epsilon)$ d'états dont l'énergie est inférieure ou égale à ϵ .

2. Traiter le cas N quelconque, en notant que le volume d'une boule de rayon r en dimension n est

$$\mathcal{V}_n = \frac{\pi^{n/2} r^n}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} \quad \text{où } \Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} dt \quad \text{est la fonction "gamma" d'Euler.}$$

On rappelle que cette fonction possède la propriété $\Gamma(n+1) = n!$

3. En déduire l'entropie microcanonique S . On justifiera à ce propos que pour $N \gg 1$, il revient au même de définir celle-ci comme $S = k_B \ln \Omega$, $S = k_B \ln \rho$ ou $S = k_B \ln W$. Toujours pour $N \gg 1$, déterminer l'énergie interne du gaz parfait en fonction de la température, puis retrouver l'équation d'état.

4. On suppose maintenant que les particules ont un spin s , et qu'elles sont indiscernables. Justifier les conditions de validité de l'approximation de Maxwell-Boltzmann, qui consiste à diviser le nombre d'états accessibles par $N!$, puis calculer la nouvelle entropie microcanonique (formule de Sackur-Tetrode).

III - Statistique sur un nombre fini d'états quantiques

On considère un système de deux particules identiques A et B , en contact avec un thermostat à la température T . Les états quantiques possibles de chacune des particules sont $|0\rangle$, $|1\rangle$ et $|2\rangle$, avec les énergies respectives $\epsilon_0 = 0$, $\epsilon_1 = \epsilon$ et $\epsilon_2 = 2\epsilon$.

1. Énumérer les états distincts accessibles au système dans chacune des statistiques suivantes: Particules discernables (D), Maxwell-Boltzmann (M), Bose-Einstein (B) et Fermi-Dirac (F).

2. Calculer les fonctions de partition canoniques associées Z_D , Z_M , Z_B et Z_F , ainsi que les énergies E_D , E_M , E_B et E_F . Discuter les limites à basse et haute température.

IV - Pression de sublimation d'un corps pur

La sublimation est le changement d'état qui correspond à la transformation directe d'un corps pur de sa forme solide à sa forme gazeuse. Afin de déterminer la relation qui existe à l'équilibre entre la température et la pression de vapeur, il convient de se donner un modèle microscopique du gaz ainsi que de la structure de la phase solide.

On considère que la vapeur est un gaz parfait classique, composé de particules de masse m et de spin s , indiscernables et sans structure interne.

Dans le solide, chaque particule, discernable des autres du fait de sa localisation au voisinage d'un site cristallin, sera assimilée à un oscillateur harmonique à trois dimensions, de pulsation ω identique pour toutes les particules et toutes les directions. De plus, pour chaque atome, on tiendra compte d'une énergie $-E_0$ avec $E_0 > 0$, traduisant l'effet des forces attractives assurant la cohésion globale du solide.

On considérera donc une enceinte fermée de volume V fixé, à la température T , contenant N_g atomes de gaz ainsi qu'une parcelle de solide de volume négligeable contenant N_s atomes. Enfin, on supposera que les deux sous-systèmes (gaz et solide) constituant le système complet sont faiblement couplés.

1. Déterminer la fonction de partition z d'une particule de gaz, en utilisant la densité d'états $\rho(\epsilon)$ calculée au II. On posera $\rho(\epsilon) = AV\epsilon^{1/2}$ pour simplifier les notations. On mettra la fonction de partition sous la forme $z = (2s + 1)V/\Lambda^3$, en explicitant la longueur d'onde thermique de de Broglie Λ . On donne

$$\int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4}.$$

2. Calculer la fonction de partition $Z_g(T, V, N_g)$ du gaz, et en déduire son énergie libre F_g et son potentiel chimique μ_g . On utilisera l'approximation de Maxwell-Boltzmann, dont on justifiera la validité *a posteriori* à faible densité et à haute température.

3. Écrire l'énergie associée à un oscillateur harmonique de pulsation ω en mécanique quantique, et en déduire l'énergie E_s du solide seul. Déterminer la fonction de partition $Z_s(T, N_s)$ du solide, et en déduire son énergie libre F_s et son potentiel chimique μ_s .

4. Déterminer l'énergie libre F du système total, et en déduire la condition d'équilibre solide-gaz. Calculer la pression d'équilibre $P(T)$ et déterminer la chaleur latente molaire de sublimation, donnée par $L(T) = T(s_g - s_s)$, où s_g et s_s désignent les entropies molaires du gaz et du solide, respectivement.

V - Système de particules identiques

1. Le système étudié est un ensemble de particules identiques, indépendantes et indiscernables, en contact avec un thermostat et un réservoir de particules, qui fixent la température T et le potentiel chimique μ . Établir une relation entre la grande fonction de partition et la fonction de partition canonique Z , puis les relations donnant le nombre moyen de particules et l'énergie moyenne, en fonction de Ξ , puis en fonction du grand potentiel $J = -k_B T \ln \Xi$. On pourra introduire la fugacité $\varphi = \exp(\beta\mu)$.

2. Les états microscopiques individuels des particules sont notés $|\lambda\rangle$, et les énergies correspondantes sont désignées par ϵ_λ . Montrer que la grande fonction de partition peut se factoriser suivant ces états individuels. Commenter par rapport au traitement canonique d'un système de particules discernables.

3. Calculer le nombre d'occupation moyen de l'état $|\lambda\rangle$ en faisant l'hypothèse que les particules sont des fermions. Discuter du comportement de ce nombre avec l'énergie de l'état, en fonction du potentiel chimique μ et de la température T .

4. Même chose lorsque les particules sont des bosons. On indiquera une condition d'existence de l'équilibre portant sur le potentiel chimique imposé par le réservoir de particules.

5. À quelle condition les distributions de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac tendent-elles toutes deux vers la distribution de Maxwell-Boltzmann? En calculant la grande fonction de partition sous cette condition, et en identifiant les coefficients, montrer que cette limite correspond effectivement à l'approximation de Maxwell-Boltzmann.

VI - Gaz parfaits quantiques

1. Dans l'approximation de la limite thermodynamique, montrer comment on peut utiliser le formalisme grand-canonique pour résoudre exactement, du moins en théorie, le problème de dénombrement posé par les gaz parfaits quantiques en canonique. Donner la relation donnant implicitement le potentiel chimique lorsque T et N sont fixées, dans le cas des fermions et dans le cas des bosons.

2. On suppose que l'on a affaire à un gaz parfait de fermions à température nulle. Calculer le potentiel chimique μ_0 , appelé "niveau de Fermi", et en déduire la température de Fermi T_F définie par $\mu_0 = k_B T_F$. Calculer l'énergie E du système, puis définir et calculer la pression du gaz, qui est donnée en grand-canonique par

$$P = -\frac{\partial J}{\partial V} = -\frac{J}{V}.$$

Justifier cette dernière égalité pour un fluide simple, c'est-à-dire pour lequel J ne dépend que de T , V et μ . Interpréter les résultats obtenus.

3. On suppose désormais que le gaz parfait est constitué de bosons. Déterminer l'équation donnant implicitement le potentiel chimique μ dans le cadre canonique. Montrer qu'il existe une température T_B , dite température de Bose, en deçà de laquelle la condition d'équilibre écrite à la question 4 de l'exercice **V** ne peut pas être remplie.

4. On se place à $T \lesssim T_B$. Soit un réel α , inférieur à 1 mais tel que αN représente encore une quantité macroscopique de particules. Calculer le potentiel chimique μ d'un système tel que le nombre moyen de particules dans l'état fondamental soit αN . En considérant l'énergie du premier état excité, montrer que celui-ci est largement sous-peuplé par rapport au fondamental. Ce phénomène est appelé "condensation de Bose-Einstein".

5. En déduire la relation remplaçant celle obtenue à la première question. Quelle est la contrainte expérimentale nécessaire pour obtenir la condensation de Bose? Peut-on observer ce phénomène dans un gaz de photons? Calculer le nombre de particules condensées en fonction de la température.