

Rappel de cours

- Probabilité de trouver le système dans un état microscopique (énergie discrète):

$$p_{\{i\}} = \frac{\exp[-\beta E_{\{i\}}]}{Z^{(c)}[T, V, N]} \quad (1)$$

où $E_{\{i\}}$ est l'énergie du système, $\beta = 1/(k_b T)$ et $Z^{(c)}$ est la fonction de partition canonique, elle est définie par:

$$Z^{(c)}[T, V, N] = \sum_{\{i\}} \exp[-\beta E_i] \quad (2)$$

On note que, dans ce cas, l'énergie dépend de l'ensemble des paramètres discrets $\{i\}$ (qui peuvent être des nombres quantiques en mécanique quantique par exemple).

- Densité de probabilité de trouver le système dans un état microscopique (énergie continue):

$$\rho^{(c)}(q, p) = \frac{\exp[-\beta H(q, p)]}{Z^{(c)}[T, V, N]} \quad (3)$$

où H est l'hamiltonien du système et $Z^{(c)}$ est la fonction de partition canonique, elle est définie par:

$$Z^{(c)}[T, V, N] = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp[-\beta H(q, p)] \quad (4)$$

avec

$$\begin{cases} d^{3N}q = dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N \\ d^{3N}p = dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} \cdots dp_{x_N} dp_{y_N} dp_{z_N} \end{cases} \quad (5)$$

- Si les particules du système sont indiscernables (comme dans le cas des gaz), on doit diviser la fonction de partition par le facteur de Gibbs $N!$,

$$\begin{cases} Z^{(c)}[T, V, N] = \frac{1}{N!} \sum_{\{i\}} \exp[-\beta E_i] \\ Z^{(c)}[T, V, N] = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp[-\beta H(q, p)] \end{cases} \quad (6)$$

- Propriétés physiques d'un système:

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} \quad (7)$$

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} \quad (8)$$

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} \quad (9)$$

où F est l'énergie libre, elle est définie par:

$$F[T, V, N] = -k_b T \ln(Z^{(c)}[T, V, N]) \quad (10)$$

- Valeur moyenne d'une observable physique f :

$$\langle f \rangle = \begin{cases} \sum_{\{i\}} f_{\{i\}} p_{\{i\}} & \text{si l'énergie est discrète} \\ \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p f(q, p) \rho^{(c)}(q, p) & \text{si l'énergie est continue} \end{cases} \quad (11)$$

- Énergie interne:

$$U = F + TS \quad (12)$$

- Énergie moyenne:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln(Z^{(c)}[T, V, N])}{\partial \beta} \quad (13)$$

on note que l'énergie moyenne correspond à l'énergie interne ($\langle E \rangle = U$).

- Écart-type:

$$\begin{aligned} \sigma_E &= \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} \\ &= \sqrt{\frac{\partial^2 \ln(Z^{(c)}[T, V, N])}{\partial \beta^2}} \end{aligned} \quad (14)$$

Exercice 1: Gaz parfait dans un champ gravitationnel

Considérons une colonne d'air au dessus de la surface de la terre de surface de base A . L'air est considéré comme un gaz parfait sous l'effet de la gravitation (la gravitation est uniforme), à température donnée T . L'hamiltonien de ce gaz dans le champ gravitationnel est donné par:

$$H(q_\nu, p_\nu) = \sum_{\nu=1}^N \left(\frac{|\vec{p}_\nu|^2}{2m} + mgz_\nu \right) \quad (15)$$

- (1) Calculer la fonction de partition canonique $Z^{(c)}$, en déduire l'expression de l'énergie libre F .
- (2) Calculer l'entropie S et le potentiel chimique μ .
- (3) Calculer la densité de distribution des particules et déduire la pression du gaz.
- (4) Comparer ces résultats avec le cas d'un gaz parfait sans champ gravitationnel.

Exercice 2: Particules libres dans une boîte cubique

L'énergie totale de N particules libres dans une boîte cubique de côté L est

$$E_{n_i} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \sum_{i=1}^{3N} n_i^2, \quad n_i = 1, 2, \dots \quad (16)$$

- (1) Lorsque la température n'est pas proche du zéro absolu, les niveaux d'énergie seraient très proches. Calculer $Z^{(c)}$ dans cette configuration.
- (2) Calculer F , U , S , p et C_V .

Exercice 3: Oscillateurs harmoniques classiques

On considère un système d'oscillateurs harmoniques classiques de masse m , indépendants, en trois dimensions, maintenu à la température T .

- (1) Calculer la fonction de partition $Z^{(c)}$.
- (2) Déduire l'énergie moyenne et la capacité calorifique.

Exercice 4: Centrifugation d'un gaz parfait

Un cylindre de rayon R et de hauteur H contient une mole d'un gaz parfait, maintenue à la température constante T . On fait tourner le cylindre autour de son axe à la vitesse angulaire ω . On admettra que chaque molécule située à une distance r de l'axe de rotation est soumise à une accélération radiale de module $\omega^2 r$.

- (1) Calculer la fonction de partition $Z^{(c)}$ et la pression $p(r)$ du gaz.
- (2) Calculer le rapport des pressions $p(r)/p(0)$ pour un cylindre de 25cm de rayon, tournant à 3000 tours minute, et rempli d'oxygène à la température $T = 300\text{K}$ (la masse molaire de l'oxygène est $M = 32 \times 10^{-3} \text{kg mole}^{-1}$).

Exercice 5: Balance ultrasensible

On peut utiliser, en guise de balance ultrasensible, un ressort de quartz suspendu à un support fixe. Si on allonge le ressort d'une faible longueur x , une force de rappel de la forme $-\alpha x$ se fait sentir. La balance baigne dans un milieu dont la température est constante et l'accélération de la pesanteur vaut g . On suspend au ressort un très petit objet de masse m .

- (1) Calculer la fonction Z , ainsi que la probabilité d'obtenir une éloignement donnée.
- (2) Calculer l'éloignement moyenne du ressort $\langle x \rangle$.
- (3) L'agitation thermique entraîne l'existence de fluctuations autour de cette valeur moyenne. Le pesée perd sa signification physique si les fluctuation atteignent la valeur de l'élargissement moyen. Calculer l'amplitude des fluctuations thermiques. Quelle est la masse minimale m que l'on peut peser avec cette balance.

Exercice 6: Équilibre vapeur-solide

On considère un solide tri-dimensionnel constitué d'atomes qui sont assimilés à des oscillateurs harmoniques quantiques indépendants ayant tous la même fréquence ν . On suppose que l'énergie nécessaire pour transformer un atome à la surface du solide en atome libre $\Phi (> 0)$. Le solide est maintenu à la température T . Sous l'action de T , un certain nombre d'atomes sont détachés du solide pour former un gaz (vapeur) supposé parfait à l'extérieur du solide.

- (1) Calculer la fonction de partition du solide Z_s en fonction de T , ν , Φ et N_s (atomes du solide).
- (2) Calculer la fonction de partition du solide Z_g en fonction de T et N_g (nombre d'atome du gaz).
- (3) Sachant que le système global comprenant le solide et la vapeur conserve le nombre total d'atomes, calculer N_g quand le système total est à l'équilibre à la température T .
- (4) Calculer la pression de la vapeur à l'équilibre.

Exercice 7: Théorème de viriel et le gaz parfait

Le théorème de viriel pour le gaz parfait

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_i N \vec{r} \cdot \vec{F} \right\rangle = \frac{3}{2} N k T. \quad (17)$$

utiliser ce théorème pour déduire la loi des gaz parfait.

Exercice 8: système de spin dans un champs magnétique

On considère un solide composé de N atomes discernables, sans interaction, de moment magnétique \vec{M}_i où $i = 1, 2, \dots, N$. Le solide est placé dans un champ magnétique \vec{B} parallèle à l'axe Oz , il se trouve à l'équilibre thermique à la température T . On suppose que la composante M_i^z du vecteur \vec{M}_i peut prendre les valeurs:

$$-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}.$$

L'énergie d'un atome (l'atome i par exemple) est

$$E_i = g \mu_B \vec{B} \cdot \vec{M}_i$$

où g et μ sont des constantes.

- (1) Calculer la fonction partition canonique Z , et montrer qu'elle peut se mettre sous la forme

$$Z = \frac{\sinh^N \left[\frac{2g\mu_B B}{kT} \right]}{\sinh^N \left[\frac{g\mu_B B}{2kT} \right]}, \quad \text{où } B = \|\vec{B}\|.$$

Rappelons que la somme d'une série géométrique est donnée par: $\sum_{l=0}^m q^l = \frac{1-q^{m+1}}{1-q}$

- (2) Calculer l'énergie libre F du solide.
- (3) Calculer l'énergie moyenne du solide.
- (4) Calculer la chaleur spécifique C_V du solide.
- (5) Calculer l'entropie du solide.
- (6) Calculer le moment magnétique moyen par atome et le moment magnétique totale du solide.