

ENS Lyon et Université Claude Bernard

L3 - Sciences de la Matière

# Tutorats de Physique Statistique

- Tutorat 1. **Révisions de thermodynamique : équilibre liquide–vapeur**
- Tutorat 2. **Dénombrement et probabilités**
- Tutorat 3. **Densité d'états du gaz parfait**
- Tutorat 4. **Entropie du gaz parfait**
- Tutorat 5. **Oscillateur harmonique. Ergodicité. Élasticité du caoutchouc**
- Tutorat 6. **Sphères dures à une dimension. Cristal paramagnétique**
- Tutorat 7. **Glace à une dimension. Défauts de Frenkel**
- Tutorat 8. **Molécules diatomiques hétéronucléaires**
- Tutorat 9. **Molécules diatomiques homonucléaires**
- Tutorat 10. **Sublimation. Adsorption**
- Tutorat 11. **Isothermes B.E.T. Paramagnétisme de Pauli**
- Tutorat 12. **Les naines blanches**
- Tutorat 13. **Gaz de Bose à deux dimensions**
- Tutorat 14. **Chaleur spécifique des solides**
- Tutorat 15. **Révisions**

## Tutorat 1 - Révisions de thermodynamique

### Équilibre liquide–vapeur

Considérons une enceinte de volume  $V$  et fermée par un piston pouvant coulisser librement. Cette enceinte, en contact avec l'atmosphère où règne une pression  $P_0$  et une température  $T_0$ , renferme un système thermodynamique considéré comme fermé.

1. On s'intéresse tout d'abord aux propriétés générales d'un corps pur sous une seule phase (gazeuse ou liquide). On note  $U(S, V, n)$  l'énergie interne et  $G(T, P, n)$  l'enthalpie libre de ce corps, où  $S$  est l'entropie et  $n$  le nombre de moles de cette phase.
  - a) Rappeler la relation existant entre l'enthalpie libre  $G$ , l'énergie interne  $U$ , la pression  $P$ , la température  $T$ , le volume  $V$  et l'entropie  $S$ . Exprimer, pour un système fermé, les différentielles  $dU$  et  $dG$ .
  - b) En utilisant la propriété d'extensivité de  $G$ , montrer que l'on peut écrire :

$$G = n\mu(T, P) \quad \text{avec:} \quad \mu(T, P) = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P}$$

$\mu(T, P)$  est l'enthalpie libre molaire, aussi appelée potentiel chimique.

- c) Exprimer, pour un système ouvert, la différentielle  $dG$  en fonction de  $V$ ,  $P$ ,  $T$ ,  $S$ ,  $\mu$  et  $n$ . En déduire la différentielle  $dU$  pour un système ouvert.
  - d) Montrer que:

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{n}$$

- e) On note  $\mu_v(T_v, P_v)$  l'enthalpie libre molaire de la phase gazeuse à la pression  $P_v$  et à la température  $T_v$ . Déterminer, pour cette phase assimilée à un gaz parfait, l'expression de la différence :

$$\mu_v(T_v, P_v) - \mu_v(T_v, P_{sat}(T_v))$$

où  $P_{sat}(T_v)$  est la pression de vapeur saturante à la température  $T_v$ .

- f) On note  $\mu_\ell(T_\ell, P_\ell)$  l'enthalpie libre molaire de la phase liquide à la pression  $P_\ell$  et la température  $T_\ell$ . Déterminer, pour un liquide incompressible dont le volume molaire est noté  $v_\ell$ , l'expression de la différence :

$$\mu_\ell(T_\ell, P_\ell) - \mu_\ell(T_\ell, P_{sat}(T_\ell))$$

2. On suppose qu'une goutte de liquide sphérique de rayon  $r$  s'est formée dans l'enceinte et se trouve à l'équilibre thermodynamique avec le reste du corps pur sous phase gazeuse. La pression de la phase gazeuse est notée  $P_v$  et sa température  $T_v$ . Pour des raisons qui apparaîtront plus claires dans la suite,  $P_v$  n'est pas forcément égale à la pression de vapeur saturante  $P_{sat}(T_v)$ . La pression de la phase liquide est notée  $P_\ell$  et sa température  $T_\ell$ . On note  $U_v$ ,  $S_v$  et  $V_v$  l'énergie interne, l'entropie et le volume de la phase gazeuse. On note les mêmes grandeurs  $U_\ell$ ,  $S_\ell$  et  $V_\ell$  pour le liquide. On admet que l'énergie interne totale du système comprend une contribution supplémentaire  $U_A = \gamma A_\ell$ , où  $\gamma$  est une grandeur positive et  $A_\ell$  l'aire de la goutte.

- a) Préciser la dimension de  $\gamma$ . Comment s'appelle ce coefficient? Indiquer des grandeurs physiques qui ont la même dimension.
- b) Pour un système fermé en contact avec un milieu extérieur de température  $T_0$  et de pression  $P_0$  fixées, on définit la fonction  $G^* = U + P_0V - T_0S$ , où  $U$  et  $S$  sont l'énergie interne et l'entropie du système. Montrer que  $G^*$  est minimum à l'équilibre.
- c) Donner l'expression de  $G^*$  en fonction de  $U_\ell$ ,  $U_v$ ,  $U_A$ ,  $V_v$ ,  $V_\ell$ ,  $S_v$ ,  $S_\ell$ ,  $P_0$  et  $T_0$ .
- d) En déduire la différentielle  $dG^*$  en fonction des différentielles  $dV_v$ ,  $dr$ ,  $dS_v$ ,  $dS_\ell$  et  $dn_\ell$ . On remarque que les grandeurs  $V_v$ ,  $V_\ell$ ,  $S_v$ ,  $S_\ell$  et  $n_\ell$  peuvent varier indépendamment les unes des autres. Trouver les conditions d'équilibre mécanique et thermique du système. Discuter notamment la relation obtenue entre la pression de la phase vapeur et celle de la phase liquide.
- e) Dans toute la suite du problème, on suppose que l'équilibre mécanique et thermique est réalisé. Donner alors l'expression correspondante de  $dG^*$ , que l'on notera  $dG^0$ . Donner la condition d'équilibre des quantités de matière des phases liquide et gazeuse. Déterminer le sens d'évolution du système lorsque cette condition d'équilibre n'est pas satisfaite.
- f) La phase liquide est supposée incompressible. La pression de vapeur saturante,  $P_{sat}(T_0)$ , représente la pression d'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur lorsque leur interface est plane ( $r \rightarrow \infty$ ). Montrer que l'équilibre des quantités de matière entre la phase gazeuse et la phase liquide sous une pression  $P_0 \neq P_{sat}$  détermine un rayon d'équilibre  $r_e$  de la goutte liquide qui vérifie la relation de Kelvin :

$$\ln x = \beta \left( x - 1 + \frac{\delta}{r_e} \right)$$

où  $x = P_0/P_{sat}(T_0)$ . On exprimera  $\beta$  et  $\delta$  en fonction des paramètres  $T_0$ ,  $P_{sat}(T_0)$ ,  $\gamma$ ,  $v_\ell$  et de la constante des gaz parfaits  $R$ .

- g) Pour l'eau,  $P_{sat} = 10^5$  Pa à la température de  $100^\circ\text{C}$ . Montrer qu'à cette température  $\beta \ll 1$  et préciser à quelle condition il existe une goutte d'eau. Pour cela, on aura avantage à s'appuyer sur une représentation graphique. Ces résultats restent-ils valables pour de hautes températures?

**3.** Pour mieux comprendre ce que représente le rayon d'équilibre  $r_e$  obtenu précédemment, on s'intéresse au potentiel thermodynamique  $G^0(r)$ , fonction du rayon de la goutte de liquide.

a) Montrer que ce potentiel peut s'écrire :

$$G^0 = -\Delta\mu^0 n_\ell + \gamma A_\ell + \text{Cste}$$

où on a posé  $\Delta\mu^0 = \mu_v(T_0, P_0) - \mu_\ell(T_0, P_0)$ .

- b) Déterminer la dépendance en  $r$  de  $\Delta G^0(r) = G^0(r) - G^0(r=0)$ .
- c) Représenter graphiquement  $\Delta G^0(r)$  dans les deux cas :  $P_0 < P_{sat}(T_0)$  et  $P_0 > P_{sat}(T_0)$ . Dans chaque cas, et en fonction des valeurs de  $r$ , déterminer le sens d'évolution spontanée de  $r$ . Dans le cas où  $\Delta G^0(r)$  passe par un maximum, déterminer le rayon  $r_c$  pour lequel la valeur maximale est atteinte et déterminer  $\Delta G^0(r_c)$ . Comparer  $r_c$  à  $r_e$ . À quoi peut-on comparer  $\Delta G^0(r_c)$ ?
- d) Calculer numériquement  $\Delta\mu^0$ ,  $r_c$  et  $\Delta G^0(r_c)$  à 100°C pour  $P_0/P_{sat} = 1,001$ ;  $P_0/P_{sat} = 1,01$ ;  $P_0/P_{sat} = 1,1$ . Pour l'eau, on donne  $\gamma = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$  et  $P_{sat} = 10^5 \text{ Pa}$  pour une température de 100°C. Commenter ces résultats.
- e) Expliquer pourquoi il est possible de trouver de la vapeur d'eau sans phase liquide à la température  $T_0$  pour des pressions  $P_0 > P_{sat}(T_0)$ . Proposer au moins un mécanisme physique susceptible de faire apparaître la phase liquide.

## Tutorat 2 - Dénombrement et probabilités

### Exercice 1. Nombres d'états possibles et indiscernabilité

**I) Cas sans dégénérescence.** On se donne un ensemble de  $N$  particules identiques susceptibles chacune d'occuper  $p$  niveaux d'énergies respectives  $E_1, E_2, \dots, E_p$ . On va considérer à chaque fois les deux cas suivants: Cas ①: les particules sont indiscernables; Cas ②: les particules sont indiscernables mais elles sont disposées sur des sites qui sont discernables (par exemple sur les noeuds d'un réseau cristallin).

**I-1) Exemples simples** Prenons le cas particulier  $p = 2$  (par exemple pour des particules identiques dont les niveaux d'énergie sont déterminés par l'état de spin  $s = \pm 1/2$ ).

**a)** Compter (et éventuellement dessiner) le nombre d'états différents que peut occuper une assemblée de  $N = 2$  puis  $N = 3$  particules dans le cas ② puis dans le cas ①.

**b)** Dans le cas ① et  $N = 2$ , on propose de représenter les trois états possibles comme suit (méthode d'Ehrenfest):

$$|\bullet\bullet \quad \bullet|\bullet \quad \bullet\bullet| \tag{1}$$

Que représentent  $\bullet$  et  $|$ ? Représenter ainsi les états possibles pour  $N = 3$ . La méthode d'Ehrenfest consiste alors à compter le nombre de façons de positionner les  $|$  par rapport aux  $\bullet$  dans cette représentation.

**I-2)** Donner de façon générale le nombre  $W$  d'états possibles d'un système à  $p$  niveaux lorsque les  $N$  particules sont associées à des *sites discernables* (cas ②). Plus précisément, indiquer dans un premier temps comment calculer ce nombre d'états en raisonnant par site. On peut aussi compter ce nombre d'états en raisonnant par niveau d'énergie. Pour cela, on décrit un état du système par la donnée des nombres d'occupation de chaque niveau d'énergie: ainsi, la configuration  $\{n_i\}$  avec  $i = 1, \dots, p$  et  $\sum_{i=1}^p n_i = N$  correspond à  $n_1$  particules dans l'état d'énergie  $E_1$ ,  $n_2$  particules dans l'état d'énergie  $E_2$ , etc. Montrer que l'on peut calculer  $W$  ainsi.

**I-3) a)** Donner de même le nombre d'états possibles d'un système de  $N$  particules à  $p$  niveaux dans le cas ①. On pourra utiliser ici la méthode d'Ehrenfest.

**b)** Toujours dans le cas ①, exprimer l'occupation moyenne  $\langle n_i \rangle$  de chaque niveau d'énergie (en moyennant sur l'ensemble des états accessibles). Donner la solution pour le cas  $p = 2$ .

**II) Cas avec dégénérescence.** On se donne maintenant une suite discrète de niveaux d'énergie  $E_1, E_2, \dots, E_p$  de *dégénérescences* respectives  $g_1, g_2, \dots, g_p$ . Et on répartit les  $N$  particules sur ces niveaux avec  $n_1$  particules d'énergie  $E_1$ ,  $n_2$  particules d'énergie  $E_2$ , etc.

**II-1)** Calculer le nombre  $W$  de cas possibles correspondant à une telle répartition dans le cas **②**. On pourra commencer par faire un dessin illustrant, par exemple, la répartition de  $N = 2$  particules discernables, A et B, sur  $p = 2$  niveaux d'énergie de dégénérescences respectives  $g_1 = 1$  et  $g_2 = 2$ .

**II-2)** Dans toute cette question on se place dans le cas **①**.

**a)** Calculer le nombre  $W$  de cas possibles. On donnera directement le résultat  $W$ . On pourra aussi écrire le nombre  $W$  de cas possibles comme

$$W = \sum_{\substack{\{n_i\} \\ n_1 + \dots + n_p = N}} W_{BE}(\{n_i\}) \quad (2)$$

où la somme porte sur l'ensemble des configurations  $\{n_i\}$  telles que  $\sum_i n_i = N$  et où le suffixe  $BE$  pour Bose-Einstein sera justifié plus loin dans le cours. Donner  $W_{BE}(\{n_i\})$ .

**b)** Mêmes questions si on s'interdit de mettre plus d'une particule par état. Que vaut  $W_{FD}(\{n_i\})$ ? (distribution de *Fermi-Dirac*)

**II-3)** Montrer que si  $n_i \ll g_i$ , les situations II-2) (de type Bose-Einstein) et II-3) (Fermi-Dirac) conduisent au même résultat pour  $W(\{n_i\})$ . Relier aussi dans ce cas le nombre d'états obtenu dans la situation où les particules sont indiscernables au nombre d'états obtenu lorsque les particules sont discernables.

### Exercice 2. Loi binômiale

Une enceinte de volume  $V$  contient  $N$  particules sans interaction mutuelle. Soit  $n$  le nombre de particules contenues dans une partie de volume  $v$  de l'enceinte. Les particules sont supposées microscopiquement discernables. On étudie une situation d'équilibre pour laquelle la probabilité pour une particule donnée d'être dans  $v$  est  $v/V$ .

**1)** Quelle est la probabilité d'avoir  $n$  particules d'"identité" donnée dans le volume  $v$ ?

**2)** On s'intéresse maintenant aux "*macro-états*" qui sont uniquement définis par la seule donnée du nombre  $n$  de particules présentes dans  $v$ . Quelle est la probabilité  $f(n)$  du macro-état caractérisé par  $n$ ?

**3)** Calculer la valeur moyenne  $\bar{n}$  et l'écart type  $\Delta n$  relatif à  $n$ . Pour ces calculs, on pourra éventuellement partir de l'expression de la fonction génératrice  $F(x) = \sum_0^N f(n) x^n$ .

**4)** Donner l'allure de  $f(n)$  lorsque  $N \rightarrow \infty$ . En supposant  $N \gg 1$ ,  $n \gg 1$  et  $N \gg n$  et en les assimilant à des variables continues, montrer que la moyenne  $\bar{n}$  précédemment

trouvée coïncide avec la valeur la plus probable et qu'au voisinage de cette valeur,  $f(n)$  peut s'écrire sous une forme gaussienne :

$$f(n) = f(\bar{n}) \exp\left(-\frac{(n - \bar{n})^2}{2(\Delta n)^2}\right).$$

Quelle est la signification de  $\Delta n$  ?

5) Montrer que lorsque  $\frac{v}{V} \rightarrow 0$  (avec  $V \rightarrow \infty$  et  $\frac{N}{V} = \text{cste}$ ),  $f(n)$  prend la forme d'une distribution de Poisson :

$$f(n) \simeq \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}.$$

6) On recouvre par évaporation sous vide une surface par une couche métallique d'épaisseur moyenne de 5 atomes de métal. Calculer le pourcentage de la surface effectivement recouverte par 0, 1, 2, ..., 10 atomes.

### Appendice

**Rappels sur la formule de Stirling :**

$$n! = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} e^{\varepsilon_n}$$

$$\varepsilon_n = \frac{B_1}{1 \cdot 2n} - \frac{B_2}{3 \cdot 4n^3} + \frac{B_3}{5 \cdot 6n^5} - \frac{B_4}{7 \cdot 8n^7} + \dots$$

avec pour les nombres de Bernoulli :

$$B_n = \frac{2n!}{2^{2n-1}\pi^{2n}} \sum_{p=1}^{\infty} p^{-2n}, \quad B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad \dots$$

Dans la pratique  $n! = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}$  donne un résultat à mieux que 1% près dès que  $n \geq 10$  et on emploie le plus souvent pour  $n$  grand :  $\ln n! = n \ln n - n$ .

## Tutorat 3 - Densité d'états du gaz parfait

On considère un gaz parfait classique constitué de  $N$  particules identiques de masse  $m$  dans un volume  $V$ . On se place dans l'ensemble microcanonique. L'énergie du gaz est notée  $E_0$ . Dans toute la suite,  $\Gamma$  désigne l'espace des phases de ce gaz et  $d\Gamma$  un volume infinitésimal dans cet espace des phases i.e.  $d\Gamma = \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i$  où  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{p}_i$  désignent respectivement la position et l'impulsion de la particule  $i$  de telle sorte que le Hamiltonien de ce gaz vaut :

$$H(\mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}. \quad (1)$$

Le but de ce tutorat est de montrer, à partir de la mécanique quantique, que la densité d'états du gaz parfait classique dans l'espace des phases  $\Gamma$  est constante et vaut  $\frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}}$ .

**1.** Dans cette question, on étudie une seule particule quantique dans une boîte cubique de volume  $V = L^3$ . On considère dans un premier temps des conditions aux limites périodiques sur le bord de la boîte, ce qui signifie que la fonction d'onde  $\psi$  vérifie :

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z), \quad \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z), \quad \psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z), \quad (2)$$

la discussion sur le choix de ces conditions aux limites et la comparaison par rapport à des conditions aux limites rigides étant l'objet de la question **A.2**.

**1.a.** Rappeler pourquoi les états d'énergie de cette particule sont décrits par trois entiers  $n_x, n_y$  et  $n_z$ . On indiquera en particulier la fonction d'onde, l'énergie  $E(n_x, n_y, n_z)$  et l'impulsion  $(p_{n_x}, p_{n_y}, p_{n_z})$  correspondantes. En déduire que les  $(p_{n_x}, p_{n_y}, p_{n_z})$  forment un réseau cubique de maille élémentaire ayant un volume  $\frac{h^3}{V}$ .

**1.b.** Effectuer une application numérique pour déterminer si la taille de cette maille élémentaire est "grande" ou "petite." Dans la suite, on va en plus considérer pour la physique statistique la limite thermodynamique  $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$  à  $N/V$  fixé. Est-il légitime de passer à la limite continue? Montrer alors que la densité d'états propres  $D(\mathbf{p})$  définie par :

$$D(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \text{Nombre d'états propres d'impulsion } \mathbf{p} \text{ à } d\mathbf{p} \text{ près}, \quad (3)$$

vaut :

$$D(\mathbf{p}) = \frac{V}{h^3}. \quad (4)$$



2. Dans cette question, on discute le rôle des conditions aux limites. Calculer la densité d'états propres  $D(\mathbf{p})$  pour des conditions aux limites rigides, c'est-à-dire pour lesquelles la fonction d'onde s'annule sur le bord de la boîte. Commenter votre résultat.

3. Rappeler la définition de la densité d'états en énergie  $\mathcal{D}(E)$ . À partir du résultat (4), montrer que :

$$\mathcal{D}(E) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (5)$$

4. Le résultat (4) montre que le nombre d'états d'une particule libre dans l'élément de volume  $dr d\mathbf{p}$  de l'espace des phases vaut  $\frac{1}{h^3} dr d\mathbf{p}$ . Pour  $N$  particules, pouvez-vous justifier pourquoi le nombre d'états dans  $d\Gamma$  vaut  $\frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} d\Gamma$  ?

5. En vous aidant de l'appendice, montrer que le nombre d'états microscopiques  $\Phi(E_0, V, N)$  dont l'énergie est inférieure à  $E_0$  est donné par :

$$\Phi(E_0, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{V^N (2\pi m E_0)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}. \quad (6)$$

### Appendice

Le volume  $V_D$  d'une boule de rayon  $R$  à  $D$  dimensions vaut :

$$V_D(R) = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(\frac{D}{2} + 1)} R^D, \quad (7)$$

où la fonction  $\Gamma$  est définie par  $\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} dt$ .

## Tutorat 4 - Entropie du gaz parfait

Le but de ce tutorat est de calculer l'entropie microcanonique  $S(E_0, V, N)$  d'un gaz parfait classique. Pour cela, on reprend les notations et les résultats du tutorat précédent. En particulier, on a vu que le nombre d'états microscopiques  $\Phi(E_0, V, N)$  dont l'énergie est inférieure à  $E_0$  vaut :

$$\Phi(E_0, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{V^N (2\pi m E_0)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}. \quad (1)$$

1. Montrer que le nombre d'états microscopiques dont l'énergie est comprise entre  $E_0$  et  $E_0 + \Delta E$  avec  $\frac{\Delta E}{E_0} \ll 1$  vaut  $\rho(E_0, V, N) \Delta E$  avec :

$$\frac{\rho(E_0, V, N)}{\Phi(E_0, V, N)} = \frac{3N}{2E_0}. \quad (2)$$

En déduire qu'à la limite thermodynamique, le logarithme du nombre d'états dont l'énergie est comprise entre  $E_0$  et  $E_0 + \Delta E$  avec  $\frac{\Delta E}{E_0} \ll 1$  est à peu près égal au logarithme du nombre d'états dont l'énergie est inférieure à  $E_0$ .

2. En utilisant l'appendice, établir alors la formule de Sackur et Tetrode pour l'entropie microcanonique du gaz parfait :

$$S(E, V, N) = Nk \left\{ \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\}. \quad (3)$$

### 3. Distribution de l'énergie d'un sous-système

On propose comme application de la formule (1) d'étudier le système  $\Sigma$  formé par deux gaz parfaits, que l'on appellera systèmes  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$ , placés dans deux compartiments séparés par une paroi uniquement conductrice de l'énergie. Le système total  $\Sigma$  forme un système microcanonique d'énergie  $E$ . Initialement, les deux gaz parfaits sont dans les états  $(E_1, V_1, N_1)$  et  $(E - E_1, V_2, N_2)$  et on cherche à déterminer les énergies finales de  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$ .

**3.a.** Justifier que la probabilité  $P(E_1)$  pour que le système  $\Sigma_1$  ait l'énergie  $E_1$  est proportionnelle à :

$$\rho(E_1, V_1, N_1) \rho(E - E_1, V_2, N_2). \quad (4)$$

Dans la suite, on raisonnera sur  $\ln P(E_1)$  plutôt que sur  $P(E_1)$ . Déduire de la question 1 que :

$$\ln P(E_1) \simeq \ln [\alpha \Phi(E_1, V_1, N_1) \Phi(E - E_1, V_2, N_2)], \quad (5)$$

où  $\alpha$  ne dépend pas de  $E_1$ . Enfin, on note  $\Phi(E_1, V_1, N_1) = C_1 E_1^{3N_1/2}$  et de même  $\Phi(E - E_1, V_2, N_2) = C_2 (E - E_1)^{3N_2/2}$ .

**3.b.** Représenter sur un même diagramme les allures de  $\Phi(E_1, V_1, N_1)$ , de  $\Phi(E - E_1, V_2, N_2)$  puis de  $P(E_1)$  en fonction de  $E_1$ . Justifier qualitativement que la valeur moyenne  $\overline{E_1}$  de  $E_1$  est environ égale à la valeur la plus probable  $\widetilde{E_1}$ . Montrer alors que  $\widetilde{E_1} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} E$ .

**3.c.** Montrer, par un développement de Taylor de  $\ln P(E_1)$ , que

$$P(E_1) \simeq P(\widetilde{E_1}) e^{-\frac{(E_1 - \widetilde{E_1})^2}{2\sigma^2}}. \quad (6)$$

En déduire que l'écart quadratique relatif de l'énergie est de l'ordre de  $\frac{1}{N}$ . Commenter.

## Appendice

**Propriétés de la fonction  $\Gamma$  :**

$$\begin{aligned} \Gamma(1) &= 1, \\ \Gamma(1/2) &= \sqrt{\pi}, \\ \Gamma(x+1) &= x\Gamma(x), \end{aligned}$$

$$\text{Pour } x \rightarrow \infty, \Gamma(x+1) = x^x e^{-x} \sqrt{2\pi x} \left(1 + O\left(\frac{1}{x}\right)\right).$$

**Conséquence<sup>1</sup> :** pour  $N \in \mathbb{N}$ ,

$$\begin{aligned} \Gamma(N) &= (N-1)!, \\ N! &\simeq N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}, \\ \ln(N!) &\simeq N \ln N - N. \end{aligned}$$

---

1. Voir aussi le tutorat 2 pour la formule de Stirling.

## Tutorat 5

### Exercice 1. Oscillateur harmonique

On considère un ensemble de  $N$  oscillateurs harmoniques unidimensionnels de même masse  $m$  et pulsation  $\omega$ . Ces oscillateurs sont supposés discernables et indépendants. Le Hamiltonien du système vaut donc :

$$H(\{x_i, p_i\}) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x_i^2 \right). \quad (1)$$

Le but de cet exercice est d'étudier l'ensemble microcanonique correspondant à ce système d'énergie  $E$  et constitué de  $N$  oscillateurs.

**1.** Justifier que la densité d'états en énergie d'un seul oscillateur harmonique vaut  $\rho(E) = 1/\hbar\omega$ .

**2.** On cherche ensuite à calculer la densité d'états  $\rho(x, p)$  d'un seul oscillateur harmonique dans l'espace des phases. Pour cela, on passe aux coordonnées  $X = \sqrt{m\omega^2/2} x$  et  $P = p/\sqrt{2m}$ , telles que  $X^2 + P^2 = E$  définit la région circulaire de l'espace des phases accessible à un oscillateur harmonique d'énergie  $E$ . Justifier que le nombre d'états compris dans une couronne circulaire de rayon  $R = \sqrt{E}$  et d'épaisseur  $dR$  vaut :

$$dN(R, dR) = \frac{2\sqrt{E}}{\hbar\omega} dR. \quad (2)$$

En déduire que la densité d'états dans l'espace  $(X, P)$  s'écrit  $\rho(X, P) = \frac{2}{\hbar\omega}$ . En conclure que la densité d'états dans l'espace des phases est uniforme et vaut  $\rho(x, p) = \frac{1}{h}$ .

**3.** Montrer que pour le système de  $N$  oscillateurs harmoniques, le nombre d'états microscopiques dont l'énergie est inférieure à  $E$  s'écrit :

$$\Phi(E, N) = \frac{1}{h^N} \int d\Gamma, \quad (3)$$

où l'intégrale porte sur le domaine de l'espace des phases défini par  $H(\{x_i, p_i\}) \leq E$ .

**4.** Montrer que :

$$\Phi(E, N) = \frac{1}{h^N} \left( \frac{2}{\omega} \right)^N V_{2N}(\sqrt{E}), \quad (4)$$

où  $V_D(R)$  désigne le volume d'une boule de rayon  $R$  à  $D$  dimensions. Achever alors le calcul de  $\Phi(E, N)$  grâce aux tutorats précédents.

5. En déduire l'entropie microcanonique  $S(E,N)$  puis la température microcanonique  $T(E,N)$  du système de  $N$  oscillateurs harmoniques.

## Exercice 2. Tests de l'hypothèse d'ergodicité

I. On considère un oscillateur harmonique classique  $\mathcal{O}$  à une dimension de masse  $m$ , de pulsation  $\omega$  et d'énergie  $E$ . Le Hamiltonien de  $\mathcal{O}$  vaut donc :

$$H(x,p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2. \quad (5)$$

On cherche alors à déterminer si ce système est ergodique ou non.

### I.1. Discussion qualitative

Comparer dans l'espace des phases  $(x,p)$  la trajectoire temporelle de  $\mathcal{O}$ , obtenue à partir des équations du mouvement, et la surface d'énergie  $E$  i.e. d'équation  $H(x,p) = E$ .

### I.2. Discussion quantitative

a) Calculer les valeurs moyennes temporelles  $\langle x \rangle_T$  et  $\langle x^2 \rangle_T$  respectivement de la position  $x(t)$  et de son carré  $x^2(t)$ .

b) Pour tester l'hypothèse d'ergodicité, il faut calculer ces mêmes valeurs moyennes pour un ensemble statistique doté de la distribution de probabilité :

$$\rho(x,p) = \alpha \delta(H(x,p) - E), \quad (6)$$

où  $\alpha$  est une constante de normalisation. On rappelle que cette distribution correspond à dire que tous les états d'énergie  $E$  sont équiprobables et que  $\rho(x,p) dx dp$  donne le nombre d'états microscopiques autour de  $(x,p)$  dans l'espace des phases. Ainsi, la valeur moyenne statistique  $\langle x \rangle_S$  de la position vaut :

$$\langle x \rangle_S = \int x \rho(x,p) dx dp. \quad (7)$$

Pour faire tous les calculs, on propose le changement de variables  $(x,p) \rightarrow (\phi,J)$  suivant :

$$x(\phi,J) = \sqrt{\frac{2J}{m\omega}} \sin \phi, \quad p(\phi,J) = \sqrt{2m\omega J} \cos \phi. \quad (8)$$

- Montrer que, par ce changement de variable, on a :

$$\delta(H(x,p) - E) dx dp = \delta(\omega J - E) d\phi dJ. \quad (9)$$

- Pourquoi peut-on en déduire qu'il y a équiprobabilité de la phase  $\phi$ ?

- Montrer alors que  $\alpha = \frac{\omega}{2\pi}$ .

- Calculer enfin les valeurs moyennes statistiques  $\langle x \rangle_S$  et  $\langle x^2 \rangle_S$ . L'hypothèse d'ergodicité est-elle vérifiée?

II. On considère maintenant un système formé de deux oscillateurs d'énergie totale  $E$  pour lequel on se limitera à une discussion qualitative. Quelle conclusion peut-on tirer *a priori* de la comparaison entre la trajectoire temporelle de ce système dans l'espace des phases et la surface d'énergie  $E$ ?

### Exercice 3. Élasticité du caoutchouc

On modélise une chaîne de polymère par une chaîne unidimensionnelle constituée de  $n$  segments articulés de longueur  $a$ . Les orientations  $\rightarrow$  et  $\leftarrow$  de ces segments sont équivalentes du point de vue énergétique. La distance séparant les deux extrémités de la chaîne est notée  $L$ . Enfin, cette chaîne est maintenue à  $L$  et énergie fixées. La chaîne est représentée schématiquement sur la figure 1.

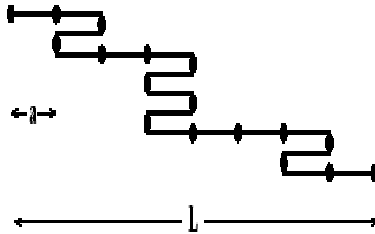


FIG. 1 – *Modèle de chaîne de polymère.*

1. Soit une configuration avec  $n_+$  segments  $\rightarrow$  et  $n_-$  segments  $\leftarrow$ . Écrire les deux équations satisfaites par  $n_+$  et  $n_-$ .
2. Déterminer l'entropie  $S(L, n)$  de la chaîne.
3. Montrer alors que la tension  $F$  de cette chaîne vaut :

$$\frac{F}{T} = \frac{k_B}{2a} \ln \left( \frac{1 + L/(na)}{1 - L/(na)} \right). \quad (10)$$

4. Que donne cette expression dans la limite  $L \ll na$ ? Montrer que, dans cette limite, on a :

$$\frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_F = -\frac{1}{T}. \quad (11)$$

Commenter ce résultat. Pourquoi peut-on parler de “ressort entropique”?

## Tutorat 6

### Exercice 1. Gaz de “sphères dures” à une dimension

Le gaz de “sphères dures” est un modèle simplifié de gaz non parfait classique constitué de particules infiniment dures, qui n’interagissent que lorsqu’elles sont en contact. Nous en examinons ici une version à une dimension schématisée sur la figure 1.

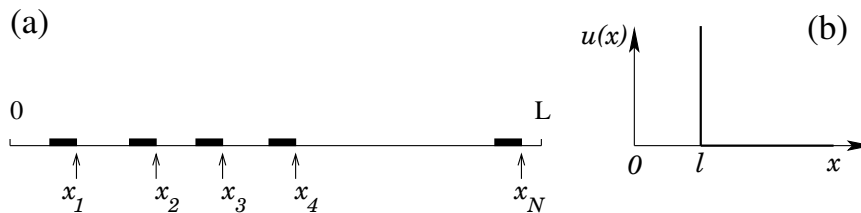


FIG. 1 – (a) Représentation schématique du gaz unidimensionnel de sphères dures. Les particules sont mobiles sur le segment  $[0, L]$ . (b) Potentiel d’interaction entre particules. Il est infini pour  $x \leq \ell$  et nul pour  $x > \ell$ .

Un segment de longueur  $L$ , qui constitue le “volume” de ce système unidimensionnel, contient  $N$  particules qui sont des bâtons rigides, de longueur  $\ell$ , repérés par l’abscisse  $x_i$  de l’une de leurs extrémités. Deux particules voisines dont les abscisses diffèrent de  $x$  interagissent avec le potentiel  $u(x)$  représenté sur la figure 1(b) :

$$u(x) = +\infty \quad \text{pour } x \leq \ell \quad \text{et} \quad u(x) = 0 \quad \text{pour } x > \ell.$$

#### A. Étude dans l’ensemble canonique

**A.1.** Donner l’expression de la fonction de partition canonique de ce gaz unidimensionnel et montrer qu’elle se factorise en  $Z = Z_K \cdot Z_U$  où  $Z_U$  est la partie associée à l’énergie potentielle des particules. Calculer  $Z_K$ . On considérera ici le cas de particules discernables : l’indiscernabilité des particules sera prise en compte dans le calcul de la partie associée à l’énergie potentielle.

**A.2.** Justifier simplement que la partie potentielle vaut <sup>1</sup> :

$$Z_U = \frac{1}{N!} (L - N\ell)^N.$$

**A.3.** Exprimer l’énergie libre du gaz et sa pression  $P$ . Donner l’équation d’état de ce gaz non parfait. Commenter le résultat. Aurait-on pu le prévoir sans calcul ?

---

1. Une estimation plus rigoureuse du volume exclu sera discutée en cours.

**A.4.** Calculer l'énergie moyenne  $\overline{E}$  du gaz et sa chaleur spécifique à "volume" constant  $C_L$ . Commenter le résultat.

**A.5.** Calculer le potentiel chimique du gaz et le comparer à celui d'un gaz parfait (unidimensionnel) à la même température. Commenter le résultat.

## B. Étude dans l'ensemble microcanonique

**B.1.** Calculer le volume  $\Phi(E_0, L, N)$  de la portion d'espace des phases correspondant à tous les états du gaz dont l'énergie est inférieure à une valeur donnée  $E_0$ .

**B.2.** En déduire la température du gaz en fonction de son énergie  $E_0$  puis exprimer la pression  $p$ .

**B.3.** Comparer les résultats avec ceux obtenus dans l'ensemble canonique.

## Exercice 2. Modèle simple de cristal paramagnétique

On considère  $N$  ions de spin  $1/2$ , et de moment magnétique  $\mu$ , fixés aux noeuds d'un réseau cristallin. Les ions sont supposés discernables et le cristal est placé dans un champ magnétique uniforme  $B$ . La direction du champ détermine l'axe de quantification ( $Oz$ ). Si on désigne par  $\mu_i$  la composante du  $i^{\text{ème}}$  moment magnétique ( $1 \leq i \leq N$ ) suivant ( $Oz$ ), celle-ci ne peut prendre que les valeurs  $\pm\mu$  correspondant aux deux états de spin  $\pm 1/2$ . On suppose qu'il n'y a pas d'interaction mutuelle des moments magnétiques de telle sorte que l'énergie associée à une configuration  $\{\mu_i\}$  vaut :

$$E(\{\mu_i\}) = - \sum_{i=1}^N \mu_i B. \quad (1)$$

Le but de cet exercice est d'étudier les propriétés de ce cristal dans l'ensemble canonique. En particulier, en étudiant le comportement de la chaleur spécifique et de l'aimantation moyenne par site en fonction de la température et du champ magnétique, nous allons montrer que le cristal possède un comportement paramagnétique.

1. **Discussion qualitative.** Quel est *a priori* le paramètre sans dimension qui contrôle le comportement du cristal? Indiquer les comportements attendus en fonction de ce paramètre pour la chaleur spécifique  $C = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_N$  et pour l'aimantation moyenne par site  $\overline{M}$  définie par :

$$\overline{M} = \frac{1}{N} \sum_i \mu_i. \quad (2)$$

### 2. Discussion quantitative

- (a) Calculer la fonction de partition canonique du cristal à la température  $T$ . En déduire l'énergie libre  $F$ , l'énergie moyenne  $\overline{E}$  et la chaleur spécifique  $C$ . Discuter ces résultats.



- (b) Calculer  $\overline{M}$  ainsi que la susceptibilité  $\chi = \left(\frac{\partial \overline{M}}{\partial B}\right)_T$ . Discuter ces résultats. En particulier, justifier le caractère paramagnétique du cristal.
- (c) Calculer la fluctuation de l'aimantation  $(\Delta M)^2 = \overline{M^2} - \overline{M}^2$  et comparer à la susceptibilité.
- (d) Calculer finalement la susceptibilité en champ nul  $\chi_0 = \lim_{B \rightarrow 0} \chi$  en fonction de la température. Commenter. Comment s'appelle la loi obtenue?

### 3. Application à la désaimantation adiabatique

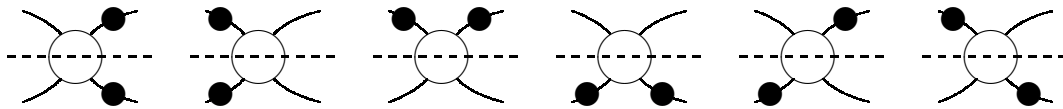
- (a) Calculer l'entropie  $S(N, T, B)$ .
- (b) Le principe de désaimantation adiabatique pour un système paramagnétique isolé thermiquement consiste à baisser très lentement le champ magnétique de telle sorte qu'à chaque instant le système se trouve dans un état d'équilibre pour obtenir une transformation adiabatique réversible (et donc à entropie constante). Pouvez vous justifier pourquoi cette technique est utilisée pour obtenir de très basses températures?

## Tutorat 7

### Exercice 1. Glace à une dimension

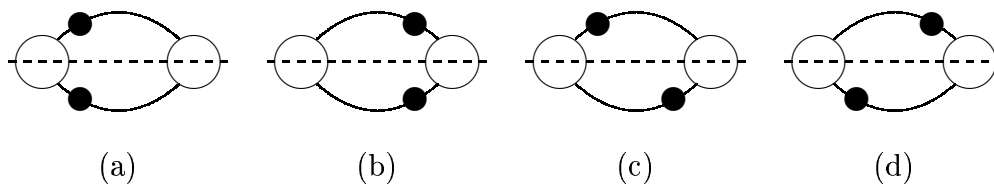
Lorsque deux atomes sont liés par une liaison hydrogène, l'atome d'hydrogène localisé entre les deux est fortement lié à l'un, appelé donneur, et faiblement à l'autre, appelé accepteur. De ce fait, la liaison n'est pas symétrique et l'atome d'hydrogène est plus proche du donneur.

Nous allons étudier un modèle caricatural du réseau de liaisons hydrogène dans la glace d'eau. Dans ce modèle à une dimension, les atomes d'oxygène sont alignés et équidistants. Chaque atome est impliqué dans exactement quatre liaisons hydrogène à raison de deux avec chacun de ses voisins. Il est donneur pour deux liaisons et accepteur pour les deux autres. Chacune de ces liaisons est supposée séparément identifiable. On a donc six arrangements possibles autour d'un atome d'oxygène (les cercles blancs représentent les atomes d'oxygène, les cercles noirs les atomes d'hydrogène, les lignes continues les liaisons hydrogène) :



On suppose toutes ces conformations équivalentes, c'est-à-dire que molécules linéaires et molécules coudées ne diffèrent pas en énergie.

Il résulte des hypothèses du modèle quatre possibilités pour lier deux voisins :



Les “doubles liaisons” de type (a) ou (b) correspondent à une énergie totale de liaison  $-\varepsilon_1$ , celles de type (c) ou (d) à une énergie totale de liaison  $-\varepsilon_2$ . On prend  $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 \geq 0$ .

On considère un système de  $N$  molécules. Pour simplifier les calculs, on impose des conditions aux limites périodiques, c'est-à-dire que la chaîne se referme sur elle-même, les molécules 1 et  $N$  étant voisines. Cela revient à disposer les molécules sur un cercle. On se place dans l'ensemble canonique et on note  $T$  la température. On pose  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

1. On suppose que la liaison entre les molécules 1 et 2 est de type (a) ou (b). Combien de configurations globales du système sont compatibles avec cette hypothèse? Quelle est leur énergie?
2. Mêmes questions lorsque la liaison est de type (c) ou (d).
3. En déduire que la fonction de partition canonique du système est donnée par :

$$Z(\beta, N) = 2 (e^{\beta\varepsilon_1})^N + (2e^{\beta\varepsilon_2})^N .$$

4. Donner l'expression de l'énergie libre du système  $F(\beta, N)$ .
5. On définit l'énergie libre par molécule  $f(\beta)$  par :

$$f(\beta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F(\beta, N)}{N} .$$

En cherchant à approcher  $Z(\beta, N)$  par son plus grand terme, montrer que  $f(\beta)$  prend une expression différente de part et d'autre d'une température  $T_0$  à calculer.

6. En déduire les expressions de  $e(\beta)$  et de  $s(\beta)$ , respectivement énergie interne et entropie par molécule, de part et d'autre de  $T_0$ .
7. Pour une grandeur moléculaire  $x(\beta)$ , on définit :

$$\Delta x = \lim_{\beta \rightarrow \beta_0^-} x(\beta) - \lim_{\beta \rightarrow \beta_0^+} x(\beta) ,$$

avec  $\beta_0 = (k_B T_0)^{-1}$ . Calculer  $\Delta f$ ,  $\Delta e$  et  $\Delta s$ . Quelle relation y a-t-il entre  $\Delta e$  et  $\Delta s$ ?

8. Tracer sur un même graphe  $f(\beta)$ ,  $e(\beta)$  et  $T \cdot s(\beta)$ .
9. À quel phénomène correspond la température  $T_0$ ? Commenter.

## Exercice 2. Défauts de Frenkel dans les cristaux

Dans son état fondamental, c'est-à-dire à température nulle, les  $N$  atomes d'un cristal sont disposés selon un réseau parfaitement régulier. Au niveau du site occupé par un atome, le potentiel créé par les  $(N - 1)$  autres atomes présente un minimum, mais il peut également présenter des minima secondaires en d'autres points appelés "sites interstitiels". En adoptant comme référence des énergies celle du niveau fondamental, ces sites correspondent à une énergie  $\varepsilon$  positive et sont inoccupés à température nulle. Au

prix de l'énergie  $\varepsilon$ , un atome peut migrer depuis un nœud du réseau vers un site interstitiel. Ainsi, lorsqu'on chauffe le cristal, le nombre de défauts augmente. Ce processus engendre du désordre et accroît l'énergie interne du cristal. Un modèle très simplifié consiste à considérer que l'énergie interne, associée à une configuration comportant  $n$  défauts, s'écrit  $E = n\varepsilon$ .

## A. Approche microcanonique

**A.1.** Déterminer le nombre de microétats correspondant à une répartition de  $(N-n)$  atomes sur les  $N$  sites du réseau et de  $n$  atomes sur les  $N'$  sites interstitiels (les sites sont discernables et les atomes indiscernables).

**A.2.** Déterminer l'expression de la température microcanonique. En déduire l'expression du nombre  $n$  de défauts en fonction de la température du cristal. Étudier le comportement asymptotique de  $n$  à basse et à haute température. Représenter et commenter l'évolution de  $n$  avec la température.

**A.3.** Exprimer le rapport  $n/N$  à température ambiante pour  $N' = N$  et  $\varepsilon = 0,5$  eV.

## B. Approche canonique

**B.1.** Exprimer la fonction de partition canonique  $Z$  du cristal à la température  $T$  à partir des niveaux d'énergie  $E_n$  accessibles et de leur facteur de dégénérescence  $g_n$ . La somme qui intervient ici n'est pas calculable explicitement, mais dans la limite  $N \gg 1$ , on admettra que l'on peut approcher le logarithme de cette somme par le logarithme de son terme dominant.

**B.2.** En l'identifiant au nombre le plus probable, déterminer le nombre moyen  $\bar{n}$  de défauts cristallins à la température  $T$ . On pourra utiliser le dénombrement effectué à la question A.1 et donner une expression approchée de  $\bar{n}$  lorsque  $\bar{n} \ll N$  et  $\bar{n} \ll N'$ .

**B.3.** Exprimer alors l'énergie libre, l'énergie interne et l'entropie du cristal dans le cas particulier  $N' = N$ . Déterminer la variance en énergie  $(\Delta E)^2$  puis le rapport de l'écart-type à l'énergie moyenne  $\Delta E/\bar{E}$ . Préciser un équivalent de ce rapport lorsque  $N$  tend vers l'infini.

**B.4.** Déterminer la capacité calorifique  $C_D$  associée aux défauts. Représenter et interpréter son évolution avec la température.

**B.5.** À partir des données numériques de la question A.3, calculer la contribution des défauts à la chaleur spécifique du cristal à température ambiante. Comparer cette contribution à celle des vibrations du réseau cristallin que l'on estimera à partir de la loi de Dulong et Petit.<sup>1</sup>

---

1. On rappelle que cette loi est obtenue en supposant que, dans le cristal idéal, chaque atome se trouve dans un puits de potentiel harmonique qui est traité dans le cadre de la statistique classique.

## Tutorat 8 - Molécules diatomiques hétéronucléaires

On considère un gaz parfait de  $N$  molécules diatomiques identiques à la température  $T$  dans le volume  $V$ . On suppose que la densité de ce gaz est suffisamment faible pour que la fonction de partition totale  $Z$  puisse s'écrire  $Z = z^N/N!$ , où  $z$  est la fonction de partition correspondant à une seule molécule.

Moyennant certaines approximations, le hamiltonien monomoléculaire peut s'écrire comme une somme de cinq termes,  $H = H_{\text{trans}} + H_{\text{élec}} + H_{\text{vib}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{nucl}}$ , correspondant aux degrés de liberté suivants :

- $H_{\text{trans}}$  : translation du centre de masse,
- $H_{\text{élec}}$  : mouvement des électrons dans le champ des noyaux,
- $H_{\text{vib}}$  : vibration de la molécule au voisinage de sa longueur d'équilibre,
- $H_{\text{rot}}$  : rotation d'ensemble autour du centre de masse,
- $H_{\text{nucl}}$  : mouvement des nucléons au sein des noyaux.

Il en résulte que, dans chaque état  $\alpha$  de la molécule, on peut écrire la fonction d'onde comme  $\Psi^\alpha = \psi_{\text{trans}}^\alpha \cdot \psi_{\text{élec}}^\alpha \cdot \psi_{\text{vib}}^\alpha \cdot \psi_{\text{rot}}^\alpha \cdot \psi_{\text{nucl}}^\alpha$ , et l'énergie vaut  $e^\alpha = e_{\text{trans}}^\alpha + e_{\text{élec}}^\alpha + e_{\text{vib}}^\alpha + e_{\text{rot}}^\alpha + e_{\text{nucl}}^\alpha$ .

Dans ce tutorat, on considère une molécule AB, où A et B sont deux atomes différents (éventuellement deux isotopes d'un même élément) de masses  $m_A$  et  $m_B$ . Dans ce cas, les cinq types de mouvements décrits plus hauts sont indépendants.

1. Montrer que, dans ces conditions, la fonction de partition monomoléculaire peut s'écrire  $z = z_{\text{trans}} \cdot z_{\text{élec}} \cdot z_{\text{vib}} \cdot z_{\text{rot}} \cdot z_{\text{nucl}}$ , en explicitant le sens de chaque terme.
2. Rappeler l'expression de  $z_{\text{trans}}$  dans le cadre d'un traitement classique.
3. On suppose que l'énergie de vibration est celle d'un oscillateur harmonique quantique de pulsation  $\omega$ . Donner l'expression de  $z_{\text{vib}}$ .
4. Les niveaux d'énergie d'une molécule en rotation considérée comme un rotateur rigide sont donnés par :

$$e_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad (1)$$

où  $J$  ( $0 \leq J \leq \infty$ ) est le nombre quantique de rotation et  $I$  le moment d'inertie de la molécule autour de son centre de masse. On rappelle qu'il y a  $2J+1$

états dégénérés ayant cette valeur de  $e_{\text{rot}}$ . Il est utile d'introduire la température caractéristique  $\theta_{\text{rot}} = \hbar^2/(2Ik_B)$  et le rapport  $x = \theta_{\text{rot}}/T$  pour alléger les notations.

- (a) En utilisant la formule d'Euler-Mac Laurin donnée en appendice, montrer que, lorsque la température est élevée ( $x \ll 1$ ),

$$z_{\text{rot}} = \frac{1}{x} \left[ 1 + \frac{x}{3} + \frac{x^2}{15} + o(x^2) \right]. \quad (2)$$

- (b) Dans ce régime de température, en déduire la contribution  $f_{\text{rot}}$  de la rotation à l'énergie libre par molécule, ainsi que l'énergie interne  $u_{\text{rot}}$  et la capacité calorifique  $c_{v,\text{rot}}$  associées.
- (c) Dans la limite opposée des basses températures ( $x \gg 1$ ), calculer  $f_{\text{rot}}$ ,  $u_{\text{rot}}$  et  $c_{v,\text{rot}}$  à l'ordre dominant en fonction de  $x$ .
- (d) En déduire l'allure de  $c_{v,\text{rot}}$  en fonction de  $T/\theta_{\text{rot}}$ .
- (e) Dans le cadre d'un traitement classique, la fonction de partition d'un rotateur rigide est donnée par :

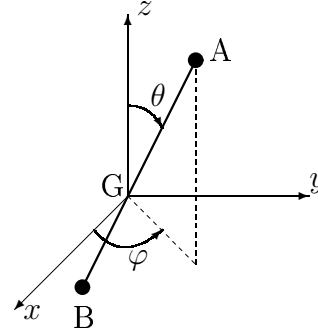
$$z_{\text{rot}}^{\text{class}} = \frac{1}{h^2} \int e^{-\frac{H_{\text{rot}}(p_\theta, p_\phi)}{k_B T}} d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi,$$

avec :

$$H_{\text{rot}}(p_\theta, p_\phi) = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right),$$

les angles  $\theta$  et  $\phi$  étant définis ci-contre.

Vérifier que cette expression permet bien de reproduire le terme dominant de  $z_{\text{rot}}$  dans la limite haute température.



5. S'agissant des deux facteurs restants  $z_{\text{elec}}$  et  $z_{\text{nucl}}$ , on suppose que seuls contribuent les états fondamentaux électronique et nucléaire dont on prend les énergies pour références. En déduire les expressions de  $z_{\text{elec}}$  et  $z_{\text{nucl}}$ , sachant que le terme spectroscopique fondamental a pour moment orbitaire  $L$  et pour spin  $S$ , et que les noyaux A et B ont pour spins nucléaires  $I_A$  et  $I_B$ .

### Appendice

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

**Formule de sommation d'Euler-Mac Laurin :**

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(u) du + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f^{(3)}(0) - \frac{1}{30240} f^{(5)}(0) \dots$$

## Tutorat 9 - Molécules diatomiques homonucléaires

### Exercice 1. Molécules de H<sub>2</sub> et D<sub>2</sub>

Le cas des molécules diatomiques homonucléaires A<sub>2</sub> n'est pas aussi direct que celui des molécules hétéronucléaires étudié au tutorat précédent. En effet, les noyaux étant alors des particules identiques, conformément au principe de Pauli, la fonction d'onde totale doit satisfaire à certains critères de symétrie par rapport à l'échange des deux noyaux. Si les noyaux ont un spin entier (cas des bosons), la fonction d'onde doit être symétrique. Si le spin nucléaire est demi-entier (cas des fermions), la fonction d'onde doit être antisymétrique. Ces contraintes de symétrie ne permettent plus de considérer les différents types de mouvements moléculaires comme complètement découplés.

Ces effets n'ont un impact mesurable sur la thermodynamique de la phase gazeuse que dans le cas des molécules les plus légères, à savoir H<sub>2</sub> (spin nucléaire  $I_H = 1/2$ ) et D<sub>2</sub> ( $I_D = 1$ ). Pour ces systèmes à couche électronique fermée, les seules fonctions d'onde potentiellement affectées par l'opération d'échange des noyaux sont les fonctions d'onde nucléaire et de rotation, si bien que la fonction de partition monomoléculaire doit désormais s'écrire  $z = z_{\text{trans}} \cdot z_{\text{élec}} \cdot z_{\text{vib}} \cdot z_{\text{rot-nucl}}$ .

On peut montrer que les fonctions d'onde de rotation sont symétriques pour les valeurs de  $J$  pair et antisymétriques pour les  $J$  impairs. En outre, si  $I_A$  est le nombre quantique de spin nucléaire, il existe  $(2I_A + 1)^2$  fonctions d'onde nucléaires dégénérées :  $I_A(2I_A + 1)$  de ces fonctions sont antisymétriques et  $(I_A + 1)(2I_A + 1)$  sont symétriques.

1. Dans le cas de fermions et de bosons, en déduire quels sont les états rotationnels et de spin nucléaire permis par le principe de Pauli ainsi que leur dégénérescence.
2. On considère la molécule H<sub>2</sub>. On désigne habituellement la fraction des molécules d'hydrogène dont la fonction de spin nucléaire est antisymétrique sous le nom de para-hydrogène et celle des molécules dont la fonction de spin nucléaire est symétrique sous le nom d'ortho-hydrogène. On peut donc écrire  $z_{\text{rot-nucl}} = z_p + z_o$ , où  $z_p$  et  $z_o$  peuvent être vues comme les fonctions de partition rotationnelles et de spin nucléaire du para-hydrogène et de l'ortho-hydrogène, respectivement. Comme dans le tutorat précédent, on note  $\theta_{\text{rot}} = \hbar^2 / (2Ik_B)$  et  $x = \theta_{\text{rot}} / T$ .

- (a) En utilisant les résultats du tutorat précédent, montrer que dans le domaine des hautes températures ( $x \ll 1$ ):

$$z_p = \frac{1}{2x} \left[ 1 + \frac{x}{3} + \frac{x^2}{15} + o(x^2) \right] \quad \text{et} \quad z_o = \frac{3}{2x} \left[ 1 + \frac{x}{3} + \frac{x^2}{15} + o(x^2) \right]. \quad (1)$$

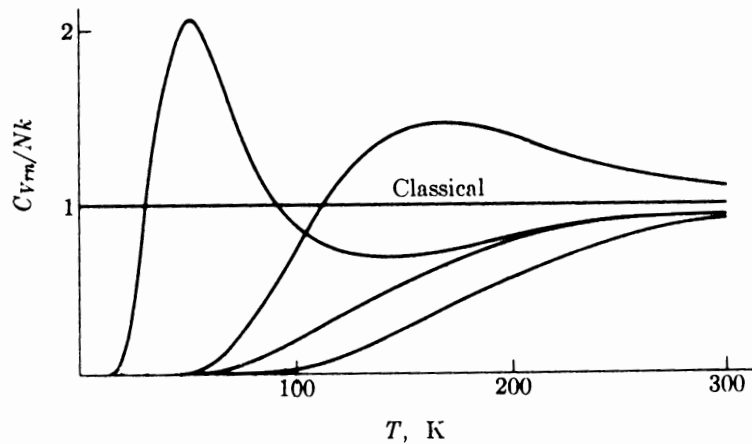
En déduire l'expression de  $z_{\text{rot-nucl}}$ .

- (b) Dans ce régime de température, en déduire la contribution  $f_{\text{rot-nucl}}$  de la rotation et du spin nucléaire à l'énergie libre par molécule, ainsi que l'énergie interne  $u_{\text{rot-nucl}}$  et la capacité calorifique  $c_{v,\text{rot-nucl}}$  associées.

- (c) Dans la limite opposée des basses températures ( $x \gg 1$ ), calculer  $f_{\text{rot-nucl}}$ ,  $u_{\text{rot-nucl}}$  et  $c_{v,\text{rot-nucl}}$  à l'ordre dominant en fonction de  $x$ .
- (d) On note  $r$  le rapport du nombre de molécules d'*ortho*-hydrogène sur le nombre de molécules de *para*-hydrogène à l'équilibre. Donner son expression. Quels sont les comportements limites de  $r$  pour les hautes et les basses températures? Les représenter schématiquement.

Le calcul précédent est valable si les deux formes du dihydrogène sont en équilibre mutuel. Or, en l'absence d'un catalyseur adapté, l'expérience montre que les transitions *ortho/para* sont négligeables, alors que les transitions entre niveaux rotationnels ont bien lieu au cours des collisions entre molécules. On est donc amené en pratique à considérer l'*ortho*- et le *para*-hydrogène comme deux espèces moléculaires distinctes, dont les proportions sont données par la valeur de  $r$  à la température à laquelle le système a été préparé.

- (e) Donner les expressions de  $c_{v,p}$  et  $c_{v,o}$ , capacités calorifiques des formes *para* et *ortho*, dans les limites hautes ( $x \ll 1$ ) et basses ( $x \gg 1$ ) températures.
- (f) Dans ces deux régimes, en déduire les expressions de  $c_{v,\text{méta}}$ , capacité calorifique moyenne par molécule d'un mélange métastable préparé à haute température (on prendra pour  $r$  sa valeur limite).
- (g) Sur la figure ci-dessous sont représentées  $c_{v,p}$ ,  $c_{v,o}$ ,  $c_{v,\text{rot-nucl}}$  et  $c_{v,\text{méta}}$  en fonction de la température, avec leur limite classique commune. Attribuer chaque courbe à l'une de ces fonctions.



3. On considère maintenant la molécule  $D_2$  pour laquelle on parle également de *para*- et d'*ortho*-deutérium suivant la symétrie de la fonction de spin nucléaire. Exprimer, pour les hautes températures, le terme dominant de  $z_{\text{rot-nucl}}$  en fonction de  $T$  et de  $\theta_{\text{rot}}$ .
4. Toujours à haute température, pour les deux molécules considérées, quelle relation y a-t-il entre  $z_{\text{rot-nucl}}$  et le produit  $z_{\text{rot}}^{\text{class}} z_{\text{nucl}}$  tel qu'il serait obtenu avec le calcul classique de la question 4(e) de la première partie?
5. Un entier habituellement noté  $\sigma$  apparaît. Proposer une interprétation simple de celui-ci. Pour information,  $\sigma$  vaut 2 pour l'eau, 3 pour l'ammoniac, 12 pour le méthane et le benzène.



## Exercice 2. Dissociation du dioxygène

On considère ici la molécule de dioxygène  $O_2$  et on néglige l'influence des degrés de liberté nucléaires. En reprenant les notations et les hypothèses du tutorat précédent, on écrit alors la fonction de partition monomoléculaire selon  $z = z_{\text{trans}} \cdot z_{\text{élec}} \cdot z_{\text{vib}} \cdot z_{\text{rot}}$ .

### 1. Contribution des termes d'excitation électronique

- À l'aide des données fournies en annexe, calculer  $z_{\text{élec}}$  pour l'atome d'oxygène en se limitant à la configuration électronique fondamentale. Comment se simplifie l'expression proposée pour des températures inférieures à 5000 K ?
- Mêmes questions pour la molécule de dioxygène.

### 2. Calcul de la constante de l'équilibre de dissociation du dioxygène

- Montrer que le potentiel chimique  $\mu$  d'une population de  $N$  particules de fonction de partition  $z$  s'écrit :

$$\mu = -kT \ln(z/N).$$

- Écrire la condition de l'existence de l'équilibre thermodynamique en terme de potentiel chimique.
- Montrer que la constante de l'équilibre de dissociation

$$K_p(T) = \frac{(P_O/P_{\text{ref}})^2}{P_{O_2}/P_{\text{ref}}}$$

s'écrit :

$$K_p(T) = \left( \frac{kT}{VP_{\text{ref}}} \right) \frac{[z_{\text{trans}}(O)z_{\text{élec}}(O)]^2}{z_{\text{trans}}(O_2)z_{\text{rot}}(O_2)z_{\text{vib}}(O_2)z_{\text{élec}}(O_2)} \exp(-\Delta e^0/kT).$$

Vérifier qu'elle ne dépend bien que de la température.

- En utilisant les données numériques fournies en annexe et l'ensemble des résultats établis ci-dessus et au tutorat précédent, donnez l'expression numérique de la constante de l'équilibre de dissociation du dioxygène gazeux en oxygène monoatomique.

### 3. Comparaison entre théorie et expérience

Expérimentalement, on mesure :

$T$ (K)	1000	2000	3000	4000
$\log K_T^0$	-19.44	-6.27	-1.85	0.38

L'analyse faite à l'aide des outils de la thermodynamique statistique et de la mécanique quantique permet-elle de rendre compte des constatations expérimentales ?

## Données

Masse atomique de l'oxygène : 16.00

Différence d'énergie à  $T = 0$  K (seuls les niveaux de plus basse énergie sont occupés) entre deux atomes d'oxygène et une molécule de dioxygène :  $\Delta e^0 = 5.044$  eV

Moment d'inertie de la molécule de dioxygène :  $I = 19.2 \cdot 10^{-47}$  kg.m<sup>2</sup>

Nombre d'onde de vibration de la liaison O-O :  $\sigma' = 1580.36$  cm<sup>-1</sup>

États électroniques de l'atome d'oxygène :

	terme spectroscopique	dégénérescence	énergie (eV)
fondamental	$^3P_2$	5	0
	$^3P_1$	3	0.0196
	$^3P_0$	1	0.0281
	$^1D_0$	5	1.96
	$^1S_0$	1	4.18

États électroniques de la molécule de dioxygène :

	terme spectroscopique	dégénérescence	énergie (eV)
fondamental	$^3\Sigma_g^-$	3	0
	$^1\Delta_g$	2	0.975
	$^1\Sigma_g^+$	1	1.594

## Tutorat 10

### Exercice 1. Sublimation

Cet exercice étudie la sublimation d'un solide cristallin à partir d'un modèle microscopique simplifié. Un gaz monoatomique et un solide cristallin, constitués des mêmes atomes de masse  $m$  et de spin nul (pas de dégénérescence due au spin), coexistent dans une enceinte de volume  $V$ , maintenue à la température  $T$  par un thermostat. On néglige le volume du cristal par rapport à celui du gaz. La vapeur est assimilée à un gaz parfait classique. Le nombre total d'atomes est  $N$ , dont  $N_g$  sont dans la phase gazeuse et  $N_s = N - N_g$  constituent le cristal.

#### 1. Propriétés thermodynamiques du gaz

Rappeler les expressions de la fonction de partition canonique du gaz  $Z_g(T, V, N_g)$ , de son énergie libre, de sa pression et de son entropie.

#### 2. Propriétés thermodynamiques du solide

Dans le solide, les atomes sont situés aux nœuds d'un réseau cristallin. Ils sont supposés indépendants les uns des autres, le mouvement de chacun d'eux étant celui d'un oscillateur harmonique à 3 dimensions (modèle d'Einstein, voir aussi tutorat 14). L'état d'un atome est alors caractérisé par 3 entiers positifs ou nuls  $n_x, n_y, n_z$  et son énergie est :

$$e_{n_x, n_y, n_z} = -\epsilon_0 + \hbar\omega \left( n_x + \frac{1}{2} + n_y + \frac{1}{2} + n_z + \frac{1}{2} \right),$$

où  $\epsilon_0$  ( $\epsilon_0 > 0$ ) et  $\omega$  sont des constantes caractéristiques du cristal.

(a) Que représentent l'énergie  $\epsilon_0$  et la pulsation  $\omega$ ? Donner des ordres de grandeur plausibles pour ces deux quantités.

(b) Exprimer la fonction de partition canonique du solide  $Z_s(T, N_s)$ . En déduire son énergie libre.

#### 3. Condition d'équilibre entre le solide et sa vapeur

A priori le nombre d'atomes sublimés  $N_g$  peut prendre toutes les valeurs entre 0 et  $N$ . On se propose de déterminer sa valeur à une température donnée.

(a) Comment s'écrit, en fonction de  $Z_g$  et  $Z_s$ , la fonction de partition canonique de l'ensemble solide-gaz en tenant compte de toutes les valeurs que  $N_g$  peut prendre?

(b) Quelle est la probabilité pour que  $N_g$  prenne une valeur particulière  $N_{g0}$ ?

(c) En déduire la valeur la plus probable  $\widetilde{N}_g$  du nombre d'atomes dans la vapeur. Montrer qu'elle correspond au cas où les potentiels chimiques des atomes dans le solide et dans le gaz sont égaux.

(d) À température  $T$  donnée, étudier les variations de  $\widetilde{N}_g$  avec  $V$ ? Montrer que pour  $T$  et  $N$  fixés, l'équilibre solide-vapeur n'est possible que si le volume  $V$  de l'enceinte est inférieur à une certaine valeur  $V_0$  que l'on déterminera. Que se passe-t-il si on impose au système un volume  $V$  supérieur à  $V_0$ ?

#### 4. Pression du système à l'équilibre

On suppose désormais que l'on reste toujours dans le domaine  $V < V_0$ .

(a) Calculer la pression dans l'enceinte de volume  $V$  et montrer qu'elle est proportionnelle au nombre moyen  $\overline{N}_g$  d'atomes sublimés à la température  $T$ .

(b) Sachant que, pour un grand système,  $\overline{N}_g$  et  $\widetilde{N}_g$  coïncident pratiquement, montrer que cette pression (appelée pression de vapeur saturante) est indépendante du volume  $V$  et ne dépend que de la température  $T$  et des paramètres caractérisant le solide.

### Exercice 2. Adsorption

On considère un gaz en contact avec la surface d'un solide qui présente  $M$  sites où les molécules de gaz peuvent s'adsorber. La quantité de gaz est assez grande pour que l'on puisse considérer que les propriétés du gaz ne sont pas modifiées par l'adsorption de certaines de ses molécules sur la surface.

On suppose dans un premier temps que chaque site peut adsorber au plus une molécule de gaz. L'énergie d'un site est  $\epsilon = 0$  s'il est vide (pas de molécule adsorbée sur ce site) ou  $\epsilon = -\epsilon_1$  ( $\epsilon_1 > 0$ ) si une molécule y est adsorbée. Les sites sont supposés assez distants les uns des autres pour que deux molécules adsorbées sur deux sites différents n'interagissent pas. Lorsqu'il y a  $n$  molécules adsorbées sur le solide, l'énergie d'adsorption est donc  $E = -n\epsilon_1$ .

#### 1. Potentiel chimique du gaz

On suppose que le gaz est un gaz parfait classique constitué de molécules de masse  $m$  sans degré de liberté interne et confiné dans un volume  $V$ .

(a) Calculer la fonction de partition grand-canonique et le grand-potentiel de ce gaz.

(b) Montrer comment on peut en déduire l'équation d'état  $PV = \overline{N}k_B T$  de ce gaz parfait.

(c) Montrer que le potentiel chimique d'une molécule dans le gaz peut s'écrire sous la forme :

$$\mu = \mu_0(T) + k_B T \ln \left( \frac{P}{P_0} \right), \quad (1)$$

où  $P$  est la pression du gaz et  $P_0$  une pression de référence conventionnellement fixée à 1 bar.  $\mu_0(T)$  est appelé potentiel chimique standard. Montrer qu'on a :  $\mu_0(T) = -k_B T \ln [f(T)]$  où  $f(T)$  est une fonction de la température que l'on explicitera.

## 2. Propriétés du solide

On étudie maintenant le solide susceptible d'adsorber les molécules de gaz. La température  $T$  est imposée et le potentiel chimique  $\mu'$  des molécules adsorbées est fixé par la présence du gaz en contact avec la surface.

(a) Que peut-on dire de  $\mu'$ ?

(b) On considère un site d'adsorption particulier sur la surface. Exprimer la fonction de partition grand-canonique correspondante.

(c) En déduire la fonction de partition grand-canonique pour les  $M$  sites d'adsorption et le grand-potentiel correspondant.

3. Calculer le nombre moyen  $\bar{n}$  de molécules adsorbées sur le solide et le taux de couverture de la surface  $\tau = \bar{n}/M$  en fonction de  $\epsilon_1$ ,  $T$  et  $\mu'$ .

4. En tenant compte de l'expression (1) du potentiel chimique des molécules dans le gaz, déterminer l'expression du taux de couverture  $\tau(T,P)$  en fonction de la température et de la pression dans le gaz. Représenter qualitativement la variation de  $\tau$  en fonction de  $P$  à deux températures différentes et discuter le résultat obtenu. Ces courbes sont connues sous le nom d'isothermes de Langmuir.

## Tutorat 11

### Exercice 1. Isothermes d'adsorption B.E.T. (Brunauer–Emmett–Teller)

On reprend ici le problème de l'adsorption abordé au tutorat précédent mais on considère maintenant le cas où chaque site d'adsorption peut recevoir plusieurs molécules (formation de plusieurs couches adsorbées). L'énergie d'adsorption de la première molécule est toujours égale à  $-\epsilon_1$ . Les énergies d'adsorption des molécules suivantes sont égales et valent  $-\epsilon_2$  ( $\epsilon_2 > 0$ ,  $\epsilon_2 < \epsilon_1$ ). Par exemple, quand il y a 3 molécules adsorbées sur un site, l'énergie d'adsorption pour ce site est  $-\epsilon_1 - 2\epsilon_2$ . On suppose que le nombre de molécules qui peuvent s'adsorber sur un site n'est pas limité. Comme précédemment, le potentiel chimique des molécules adsorbées est fixé par la présence du gaz en contact avec le solide.

1) Calculer la fonction de partition grand-canonique pour le solide.

2) Calculer le taux de couverture  $\tau = \bar{n}/M$  en fonction de la température et de la pression  $P$  dans le gaz.

On pourra poser  $c = \exp[\beta(\epsilon_1 - \epsilon_2)]$ ,  $P_1(T) = P_0 \exp[-\beta(\epsilon_2 + \mu_0(T))]$  et  $x = P/P_1(T)$ . On montrera que l'on doit avoir  $x < 1$  (préciser dans le calcul où cette condition s'introduit) et on vérifiera que le résultat se met sous la forme :

$$\tau = \frac{cx}{(1-x+cx)(1-x)}. \quad (1)$$

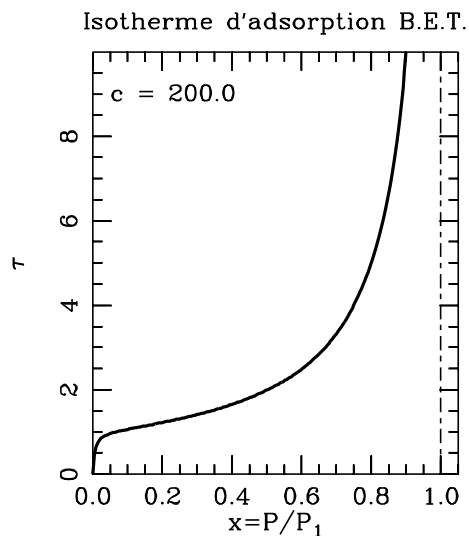


FIG. 1 – Isotherme d'adsorption B.E.T. pour  $c = 200$ .

3) Pour  $c \gg 1$ , la courbe a l'allure représentée sur la figure 1. Quelle est la signification du "coude" observé dans la courbe pour les faibles valeurs de  $P/P_1$ ? Expliquer qualitativement ce comportement dans ce cas.

Remarque : Les isothermes d'adsorption B.E.T. sont souvent utilisées en physico-chimie pour mesurer la surface effective d'un solide divisé (par exemple une poudre) par l'adsorption d'un gaz sur cette surface.

## Exercice 2. Paramagnétisme de Pauli

Les électrons possèdent un moment magnétique  $\vec{\mu}_B$ , quantifié dans la direction  $\hat{z}$  selon  $\vec{\mu}_B = \pm\mu_B\hat{z}$  où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr. En présence d'un champ magnétique  $\vec{B} = B\hat{z}$ , les électrons acquièrent une énergie magnétique  $\mp\mu_B B$  correspondant au moment aligné parallèlement ou anti-parallèlement au champ. Un électron possède donc une énergie totale :

$$E = \epsilon \mp \mu_B B, \quad (2)$$

où  $\epsilon$  désigne son énergie cinétique.

Dans l'approximation des électrons libres, et en absence de champ, la densité d'états en énergie s'écrit  $g(\epsilon) = \alpha \epsilon^{1/2}$ . Chaque état de translation est doublement dégénéré et contient les 2 états quantiques ( $\pm\mu_B\hat{z}$ ). Les électrons obéissent au principe d'exclusion de Pauli et suivent donc la statistique de Fermi-Dirac.

1) Justifier que l'énergie totale d'un système de  $N$  électrons à  $T = 0$  n'est pas nulle. Définir l'énergie de Fermi  $\epsilon_F$  et exprimer  $\alpha(N, \epsilon_F)$ . Estimer cette énergie pour un métal alcalin.

2) En présence du champ  $B$  la dégénérescence entre  $\pm\mu_B\hat{z}$  est levée. Tracer alors la densité d'états  $g^\pm(E)$  pour les électrons avec spin parallèle et antiparallèle au champ.

3) À température nulle, donner les expressions des nombres  $N^+$  et  $N^-$  d'électrons de spin parallèle et antiparallèle (on fera une approximation utilisant la valeur numérique  $\mu_B B/k_B \sim 1$  K).

4) Trouver une expression approximative du moment magnétique  $M$  et de la susceptibilité  $\chi$  des électrons à  $T = 0$ . Comparer au résultat  $\chi = N\mu_B^2/k_B T$  obtenu à haute température pour un ensemble de moments magnétiques indépendants. Expliquer qualitativement la différence entre les deux expressions.

5) Reprendre les deux questions précédentes lorsque la température du système est non nulle, mais faible par rapport à  $\epsilon_F/k_B$ .

## Tutorat 12 - Les naines blanches

*Rappel : en relativité restreinte, on a la relation  $E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$  entre l'énergie  $E$ , l'impulsion  $p$ , la masse  $m$  et la vitesse de la lumière  $c$ . Par ailleurs, pour des particules relativistes telles que  $p > mc$ , on a  $E = pc$ .*

### I. Considérations préliminaires

Les naines blanches sont le stade de fin de vie des étoiles de type solaire. Ces astres sont “petits” : leur rayon typique  $R$  est de l'ordre de celui de la Terre soit environ 5000 km, à comparer aux 700 000 km de rayon du Soleil. Pourtant, ils ont une masse  $M$  quasiment égale à celle du Soleil  $M_S \simeq 2.10^{30}$  kg. Les régions centrales d'une naine blanche sont composées principalement de C et O (isotopes 12 et 16 respectivement), éléments que l'étoile trop peu massive ne peut pas brûler (il existe en effet des étoiles dans lesquelles les conditions physiques permettent de faire démarrer des réactions nucléaires avec C et O). La température des régions centrales est estimée à  $10^7$  K.

#### 1. Densité d'une naine blanche

a) Estimez la densité d'une naine blanche, en  $\text{kg}/\text{m}^3$  puis en nombre de noyaux par  $\text{m}^3$ . Calculez le volume disponible par noyau.

b) Que pouvez-vous dire de l'état de la matière dans les régions centrales d'une naine blanche : gaz neutre, ions, plasma dissocié d'électrons d'un côté et de noyaux d'un autre ?

#### 2. Propriétés du gaz de noyaux

a) Estimez la température de dégénérescence des noyaux (c'est-à-dire la température en dessous de laquelle les effets quantiques deviennent importants). On rappelle que la température de Bose  $T_B$  est donnée par :

$$T_B = \frac{2\pi\hbar^2}{mk} \left( \frac{N}{V} \frac{1}{2s+1} \frac{1}{I} \right)^{2/3}, \quad (1)$$

où  $m$  désigne la masse des bosons,  $N$  leur nombre total,  $s$  leur spin,  $V$  le volume et  $I$  l'intégrale  $I = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx \simeq 2,612$ . Peut-on appliquer la statistique de Maxwell-Boltzmann aux noyaux ?

b) Estimez l'ordre de grandeur de la pression due aux noyaux.



### 3. Propriétés du gaz d'électrons

a) Calculez la valeur de l'impulsion  $p_F$  correspondant au niveau de Fermi des électrons dans l'hypothèse où la température du système est nulle. En déduire que les électrons qui se trouvent au niveau de Fermi sont relativistes, c'est-à-dire que  $p_F \sim m_e c$  (avec  $m_e$  la masse d'un électron). Calculez la position du niveau de Fermi pour  $T = 0$  K (on prendra pour zéro des énergies, l'énergie au repos des particules).

b) Justifiez a posteriori la validité de l'approximation  $T = 0$  K. On admettra que les corrections relativistes nécessaires d'après la question précédente ne modifient pas l'ordre de grandeur de  $T_F$ . Quelle est l'origine de la pression due aux électrons? Estimez son ordre de grandeur.

## II. Équilibre de la naine blanche

On s'intéresse à présent à l'équilibre de la naine blanche. Les questions précédentes ont montré que l'on pouvait considérer le milieu comme un mélange de deux gaz non liés: un gaz d'électrons et un gaz de noyaux. L'énergie cinétique des électrons est suffisamment grande pour que l'on puisse négliger l'énergie cinétique des noyaux et les interactions électrostatiques entre les particules chargées. L'influence des noyaux, négligeable du point de vue cinétique, est toutefois prépondérante quand on s'intéresse aux forces gravitationnelles.

*Dans toute la suite, on se place dans l'approximation où la température du système est nulle.*

### 1. Densité volumique d'énergie

a) Donnez l'expression relativiste de la densité d'énergie cinétique  $E/V$  sous la forme d'une intégrale dépendant de la variable  $x = p/m_e c$  avec  $p$  l'impulsion des électrons de masse  $m_e$  et  $c$  la vitesse de la lumière. On ne cherchera pas à expliciter cette expression dans le cas général.

b) Que deviennent ces expressions dans le cas ultra-relativiste, c'est-à-dire pour  $x \gg 1$ ? On calculera les deux premiers termes dominants du développement limité de  $E/V$  en fonction de  $x$ .<sup>1</sup>

---

1. Dans le cas non relativiste ( $x \ll 1$ ), on peut montrer que:  $\frac{E}{V} = \frac{\hbar^2}{10\pi^2 m_e} \left( 3\pi^2 \frac{N_e}{V} \right)^{5/3}$ . Les équations d'état obtenues dans le cas non relativiste et dans le cas relativiste sont alors respectivement  $E = \frac{3}{2}PV$  et  $E = 3PV$ .

## 2. Rayon d'équilibre de la naine blanche

La pression de gravitation permet de contrecarrer les effets de la pression de dégénérescence des électrons. Les forces gravitationnelles se manifestent par une énergie  $-\frac{3}{5}\frac{GM^2}{R}$  où  $G$  désigne la constante de gravitation. On suppose de plus que la naine blanche est homogène.

a) Comment s'écrit la condition d'équilibre de la naine blanche?

b) Déterminez le rayon d'équilibre  $R_0$  en fonction de la masse  $M$  dans le cas ultra-relativiste.

c) Dans le cas non relativiste et en faisant l'approximation que la masse du neutron et celle du proton sont égales, on admet que l'on aboutit à :

$$R_0 = \frac{4\hbar^2}{9\pi G m_e} \left( \frac{9\pi}{4m_p} \right)^{5/3} \frac{1}{M^{1/3}}. \quad (2)$$

Discuter les résultats obtenus. Montrez en particulier l'existence d'une masse limite  $M_0$  dans le cas ultra-relativiste. Comparez  $M_0$  à la masse du Soleil.

## Tutorat 13 - Gaz de Bose à deux dimensions

Certains films d'atomes adsorbés sur une surface se comportent comme des gaz parfaits de bosons à deux dimensions: c'est le cas lorsque les atomes, de spin nul et de masse  $m$ , se déplacent librement dans le plan de la surface, sans interagir.

### I. Propriétés thermodynamiques du gaz parfait de bosons à 2D

On considère le mouvement des atomes dans un carré de côté  $L$ . On choisit des conditions aux limites périodiques.

**I.1.** Le mouvement des atomes étant décrit dans le cadre de la mécanique quantique, quelles sont les valeurs permises de la quantité de mouvement  $\vec{p} = (p_x, p_y)$ ? En déduire la densité d'états en énergie  $\rho(\epsilon)$  (c'est-à-dire le nombre d'états d'énergie égale à  $\epsilon$  à  $d\epsilon$  près).

**I.2.** Exprimer le nombre moyen  $n$  de particules par unité de surface en fonction du facteur d'occupation pour des bosons et de la densité d'énergie. En déduire l'expression du potentiel chimique  $\mu$  en fonction du nombre moyen de particules par unité de surface  $n$  et de la température  $T$ . On pourra passer par une expression de la forme :

$$n\lambda^2 = g(f) \text{ avec } f = e^{\beta\mu} \text{ et } \beta = 1/k_B T,$$

où  $\lambda$  est une longueur que l'on définira.  $f$  est par définition la fugacité du gaz et  $g(f)$  est une intégrale que l'on peut calculer.

**I.3.** Tracer  $\mu(n)$  à  $T$  fixée puis  $\mu(T)$  à  $n$  fixé. Existe-t-il une condensation de Bose-Einstein dans ce modèle?

**I.4.** Exprimer l'énergie interne  $E$  de ce gaz de bosons et sa chaleur spécifique à surface constante  $C_s$ . Calculer ces quantités dans les limites de basses températures ( $n\lambda^2 \gg 1$ ) et des températures élevées ( $n\lambda^2 \ll 1$ ). Quelle est la relation entre l'énergie interne et la pression pour ce gaz de bosons à deux dimensions?

### II. Superfluidité des films d'hélium 4

Dans la réalité, on observe que les films d'hélium 4 présentent une transition superfluide à une température  $T_c$ . Pour expliquer l'existence de cette transition, on écrit l'énergie de chaque atome sous la forme :

$$\epsilon = \Delta + \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} \text{ pour } p \neq 0 \text{ et } \epsilon = 0 \text{ pour } p = 0,$$

où  $\Delta$  représente une énergie quantique finie qui sépare l'état de base du premier état excité.

**II.1.** À  $n$  et  $T$  fixés, écrire comme précédemment l'équation donnant le potentiel chimique  $\mu$ . Montrer qu'il existe une température critique  $T_c$  pour laquelle  $\mu = 0$ .

**II.2.** Évaluer  $T_c$  dans le cas de l'hélium en linéarisant la relation implicite trouvée précédemment. On donne  $m = 0,66 \cdot 10^{-26}$  kg,  $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$  J.s,  $n = 1,5 \cdot 10^{18}$  m<sup>-2</sup> et  $\Delta/k_B = 0,2$  K.

**II.3.** Pour  $T < T_c$ , on ne peut plus supposer que le nombre  $n_0$  de particules par unité de surface dans l'état fondamental  $\epsilon = 0$  reste microscopique. Exprimer  $n_0$  en fonction de  $n$  en supposant  $\mu \approx 0$ . En déduire la limite basse température de  $n_0$  puis comparer avec l'expression de  $n_0$  obtenue directement à partir du facteur d'occupation. Conclure.

### Appendice

$$\int_0^\infty \frac{x dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}$$

## Tutorat 14 - Chaleur spécifique des solides

### I. Modèle d'Einstein (1907) : oscillateurs indépendants

Nous nous proposons ici d'analyser les vibrations du réseau cristallin, qui fournissent la contribution dominante à la chaleur spécifique  $C_v$  du solide. On observe, expérimentalement qu'à *haute température*, la capacité calorifique obéit à la loi de Dulong et Petit ( $C_v$  indépendante de  $T$ ) alors qu'à *basse température* (en-dessous d'une dizaine de Kelvin),  $C_v$  se comporte en  $T^3$ . Bien que n'ayant pas réussi à retrouver la loi en  $T^3$ , Einstein a montré à l'aide du modèle simple ci-dessous que la décroissance de la chaleur spécifique à basse température est un phénomène d'origine quantique.

Le modèle d'Einstein *suppose* que chaque atome du solide vibre autour de sa position d'équilibre de façon indépendante des autres atomes (ce qui revient à négliger les interactions entre particules!).

**I.1.** Exprimer l'énergie quantifiée de chaque atome, sachant qu'il peut vibrer avec la pulsation  $\omega$  autour de sa position d'équilibre, dans les trois directions de l'espace.

**I.2.** Calculer la fonction de partition canonique  $Z$  d'un tel système de  $N$  atomes dont la température  $T$  est fixée.

**I.3.** En déduire la capacité calorifique  $C_v$  (à volume constant). A votre avis, qu'appelle-t-on la "température d'Einstein"? Commenter.

### II. Modèle de Debye (1912) : oscillateurs couplés

#### II.1. Modes propres de vibration de deux oscillateurs couplés

Afin de bien comprendre la notion de "mode propre de vibration" ou "mode normal", considérons d'abord un système de deux particules de masse  $m$  interagissant via un ressort de raideur  $K$  et liées chacune par un ressort de même raideur à un support fixe. On note  $u_1$  et  $u_2$  le déplacement des particules par rapport à leur position d'équilibre.

a) Montrer que les équations (classiques) du mouvement de ces deux particules peuvent s'écrire sous la forme de deux équations décrivant des oscillateurs harmoniques indépendants :

$$\ddot{X} = -\omega_1^2 X, \quad (1)$$

$$\ddot{Y} = -\omega_2^2 Y. \quad (2)$$

où  $X = u_1 + u_2$  et  $Y = u_1 - u_2$  sont appelés modes propres du système.

b) Considérant maintenant les modes propres  $X$  et  $Y$  comme des oscillateurs quantiques indépendants de pulsations  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , donner l'expression de la capacité calorifique  $C_v$  en utilisant les résultats de la partie I. Tracer  $C_v$  en fonction de la température  $T$ .

## II.2. Le cristal à une dimension

On considère désormais une chaîne bouclée constituée de  $N$  atomes connectés les uns aux autres par des ressorts de raideur  $K$ . La séparation entre les atomes au repos est  $d$ . On note  $x_n = nd + u_n$  la position du  $n^{\text{ième}}$  atome.

a) Montrer que les équations du mouvement s'écrivent :

$$m\ddot{u}_n = -K(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}).$$

b) On décompose alors le mouvement des atomes de la chaîne en une superposition d'ondes progressives de vecteur d'onde  $q$  (positif ou négatif) et de pulsation  $\omega$  (positive). Pour chacune des ces ondes, le déplacement de l'atome  $n$  s'écrit :

$$u_n = \tilde{u}_q \cdot e^{i(qnd - \omega t)}.$$

Vérifier que cette expression est solution des équations du mouvement à condition que  $\omega$  et  $q$  vérifient la relation de dispersion :

$$\omega(q) = 2 \cdot \omega_0 \cdot |\sin(q \cdot d/2)|.$$

c) On rappelle que, comme la chaîne est bouclée, les conditions au bord sont périodiques :  $u_{N+1} = u_1$ . En déduire les valeurs admissibles du vecteur d'onde  $q$ .

d) Montrer que les modes  $\xi_q(t) = \sum_{n=1}^N u_n(t) \cdot e^{-iqnd}$  constituent les modes propres de vibration du système, c'est-à-dire qu'ils suivent l'équation du mouvement d'un oscillateur harmonique indépendant :

$$\frac{d^2}{dt^2} \xi_q(t) = -\omega(q)^2 \xi_q(t).$$

Comparer  $\xi_q(t)$  à  $\tilde{u}_q$ . Montrer qu'il y a  $N$  modes propres indépendants et que la longueur d'onde minimale est égale à  $2d$ .

e) Tracer la courbe de dispersion  $\omega(q)$  en fonction de  $q$  et exprimer la densité d'états  $g(\omega)$ . Quelle est la fréquence maximale  $\omega_{\max}/2\pi$  ?

f) Par analogie avec la question II.1, donner l'expression de la capacité calorifique  $C_v$  de ce système de  $N$  atomes. Montrer que dans la limite  $T \rightarrow 0$ , seuls les modes de basse fréquence contribuent à la capacité calorifique.

g) Lorsque  $N$  est grand, le système ressemble à un milieu continu, le "jellium". Donner l'expression de la nouvelle densité d'états  $g(\omega)$  pour le "jellium", obtenue en remplaçant la véritable relation de dispersion par une dispersion linéaire. En déduire la nouvelle fréquence maximale  $\omega_D/2\pi$  (fréquence de Debye) et la comparer à  $\omega_{\max}$ .

h) Dans l'approximation ci-dessus, montrer que  $C_v$  s'écrit :

$$C_v = \frac{Nk_B}{x_D} \int_0^{x_D} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{avec} \quad x_D = \frac{h\omega_D}{k_B T}.$$

Calculer  $C_v$  dans des limites haute et basse température que l'on définira. Commenter.

Remarque: il est intéressant de généraliser le calcul à un cristal en dimension  $D \neq 1$ .

### Appendice

$$\int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}$$

## Tutorat 15 - Révisions

*Les exercices qui suivent sont tirés de textes d'examens d'années antérieures et font appel à l'ensemble du cours. En tutorat, on traitera deux exercices au choix dans cette liste. Les autres exercices pourront servir à s'entraîner en vue de l'examen.*

### Exercice 1. Système d'atomes à deux états

On considère un système de  $N$  atomes identiques qui peuvent être traités comme des systèmes indépendants et discernables à deux états, l'état fondamental d'énergie 0 et un état excité d'énergie  $\epsilon$  ( $\epsilon > 0$ ). On ne prend pas en compte la quantité de mouvement des atomes et l'énergie de leurs autres états est si élevée que l'on peut considérer qu'ils n'interviennent pas dans la physique du système.

#### 1. Étude microcanonique

L'énergie du système de  $N$  atomes est fixée à  $E = n\epsilon$  ( $n < N$ ).

- Quel est le nombre de façons  $\Omega$  de réaliser ce macro-état?
- En déduire l'entropie  $S$  du système et sa température  $T$ .
- Exprimer la relation liant l'énergie et la température du système et en déduire l'expression de sa chaleur spécifique en fonction de la température.
- En étudiant les limites  $T \rightarrow 0$  et  $T \rightarrow \infty$ , montrer que la chaleur spécifique présente un maximum pour une température intermédiaire.<sup>1</sup>

#### 2. Étude canonique

On considère maintenant ce même système de  $N$  atomes en équilibre thermique à la température  $T$ .

- Exprimer la fonction de partition canonique du système et son énergie libre.
- En déduire l'énergie moyenne du système à la température  $T$  et vérifier que le résultat est en accord avec l'expression obtenue en 1-c.

#### 3. Défauts de Schottky

Dans un cristal, le modèle à deux états étudié précédemment peut correspondre à une description approchée de la formation de lacunes par migration d'atomes vers la surface. Ces lacunes sont appelées défauts de Schottky.

Le système considéré est un ensemble de  $N$  atomes placés sur un réseau cristallin dont le volume de la maille élémentaire est  $v_m$  (Figure 1).

---

1. Un tel maximum est souvent appelé "anomalie de Schottky" et son observation dans une expérience conduit à suspecter que la physique du système étudié est dominée par deux états.



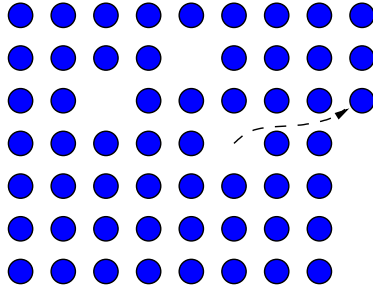


FIG. 1 – Représentation schématique d'un cristal comportant des défauts de Schottky.

Quand un atome migre vers la surface en créant une lacune, le coût énergétique est de  $\epsilon$  mais le volume du système augmente de  $v_m$ . Quand on a créé  $n$  lacunes, le volume est donc passé de  $N v_m$  à  $(N + n)v_m$ .

Contrairement à l'étude précédente dans laquelle le volume n'intervenait pas, les variables pertinentes pour ce système à volume variable sont la température  $T$  mais aussi la pression  $P$ . De plus, le nombre de macro-états pour un cristal de volume  $(N + n)v_m$  est le nombre de façons de placer  $n$  lacunes sur  $N + n$  sites.

(a) Quelle est la fonction thermodynamique (potentiel thermodynamique) adaptée à ces variables?

(b) Donner sa valeur pour un cristal de volume  $(N + n)v_m$  comportant  $n$  lacunes en adaptant à ce cas les expressions de l'énergie et de l'entropie obtenues par le calcul microcanonique de la question 1.

(c) On cherche la valeur de  $n$  à l'équilibre thermodynamique. Quelle est la condition que doit vérifier le potentiel thermodynamique à l'équilibre? En déduire  $n$  en fonction de  $T$ ,  $P$  et  $\epsilon$  puis discuter son comportement en fonction de la température et de la pression dans le cas  $n \ll N$  qui correspond aux situations réelles.

## Exercice 2. Gaz parfait de fermions à deux dimensions

Dans certains cas, les électrons très fortement confinés par un champ électrique se comportent comme un gaz parfait de fermions à 2 dimensions. Cet exercice examine quelques propriétés d'un tel gaz.

On considère  $N$  électrons (particules de spin  $\frac{1}{2}$  et de masse  $m$ ) qui se déplacent librement dans un plan, en étant astreints à rester à l'intérieur d'un carré de côté  $L$ . On néglige les interactions entre les particules, qui forment donc un gaz parfait de fermions.

1. Le mouvement des électrons est décrit dans le cadre de la mécanique quantique. On utilise des conditions aux limites périodiques. Montrer que la densité d'états en énergie des électrons est donnée par :

$$\rho(\epsilon) = \frac{mL^2}{\pi\hbar^2}. \quad (1)$$

2. Rappeler l'expression de la probabilité  $f(\epsilon)$  qu'un état d'énergie  $\epsilon$  d'un fermion soit occupé à la température  $T$  pour un potentiel chimique  $\mu$  donné.

3. Déterminer la relation liant le potentiel chimique  $\mu$ , le nombre d'électrons par unité de surface  $n = N/L^2$  et la température  $T$ . Il n'est pas demandé d'extraire une expression du potentiel chimique à partir de cette relation.

#### 4. Étude de l'état fondamental ( $T = 0$ )

(a) Déterminer la quantité de mouvement maximale et le potentiel chimique  $\mu_0$  des électrons à température nulle.

(b) On admet qu'une étude non relativiste est valable si la vitesse maximale des électrons est inférieure à  $c/10$ , où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide. Quelle condition doit satisfaire  $n$  pour que l'étude non relativiste soit valable.

(c) Donner alors un *ordre de grandeur* de la valeur limite de  $n$  (exprimé en électrons par  $\text{\AA}^2$ ). Que pensez vous de ce résultat? Quel est l'*ordre de grandeur* de la température de Fermi  $T_F$  dans ce cas? Si le système était à la température de 300 K, une étude dans la limite classique serait-elle valable? Pourquoi?

(d) Calculer l'énergie  $E_0$  du gaz de fermions à température nulle. Soit  $T_{\text{class}}$  la température d'un gaz parfait classique de  $N$  atomes à deux dimensions qui aurait cette même énergie  $E_0$ . Evaluer  $T_{\text{class}}/T_F$ .

### Exercice 3. Moments dipolaires sous champ électrique

On considère un cristal constitué de  $N$  atomes placés sur un réseau cubique. Chaque atome porte un moment dipolaire électrique noté  $\vec{p}$ . On suppose que ces moments dipolaires ne peuvent prendre que 6 directions différentes correspondant aux axes principaux du cristal (voir figure 2). En l'absence de champ électrique extérieur, ces 6 états sont équiprobables. On prendra leur énergie comme origine des énergies. On négligera de plus toute interaction entre les différents moments dipolaires. Enfin, on rappelle que l'énergie d'un moment dipolaire placé dans un champ électrique extérieur  $\vec{E}$  vaut  $-\vec{p} \cdot \vec{E}$ .

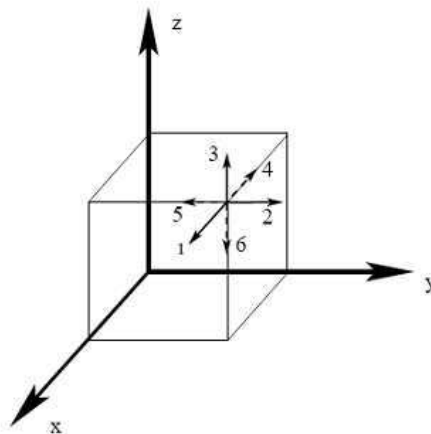


FIG. 2 – États accessibles à un dipôle électrique du cristal.

## I. Système en champ nul

Que vaut l'entropie du système en absence de champ électrique extérieur?

## II. Champ électrique selon $(Oz)$

Dans cette partie, le cristal est mis en contact avec un thermostat à la température  $T$  et plongé dans un champ électrique extérieur dirigé selon l'axe  $(Oz)$  du cristal :  $\vec{E} = E \vec{e}_z$ .

1. Donner l'expression des énergies individuelles  $\epsilon_i$  ( $i = 1 \dots 6$ ) de chacun des 6 états représentés sur la figure 2.
2. Que vaut la fonction de partition  $Z$  du système de  $N$  dipôles en fonction de la fonction de partition individuelle  $z$ ? Justifier.
3. Donner l'expression de la fonction de partition individuelle  $z$ .
4. Calculer l'énergie moyenne  $\bar{E}$  du système et étudier ses limites pour  $T \rightarrow 0$  et  $T \rightarrow \infty$ .
5. Quelle est l'énergie libre  $F$  du système? Quelles sont ses limites haute et basse température?
6. Dédire des deux questions précédentes les valeurs de l'entropie du système dans les limites  $T \rightarrow 0$  et  $T \rightarrow \infty$ . Commenter.
7. Dans les questions ci-dessus, les limites ont été prises au sens mathématique du terme. D'un point de vue plus physique, quelles est la quantité pertinente à considérer?

## III. Champ électrique selon la direction $(1,1,1)$

On reprend les questions ci-dessus dans le cas où le champ électrique est appliqué selon la diagonale du réseau cubique c'est-à-dire selon la direction  $(1,1,1)$ .

1. Calculer la fonction de partition individuelle  $z$  à la température  $T$ .
2. Calculer l'énergie moyenne  $\bar{E}$  du système de  $N$  dipôles. Étudier ses limites pour  $T \rightarrow 0$  et  $T \rightarrow \infty$ .
3. Donner l'expression de l'énergie libre  $F$  du système et sa limite pour  $T \rightarrow 0$ ?
4. Dédire des deux questions précédentes les valeurs de l'entropie du système pour  $T \rightarrow 0$ . Commenter et comparer au cas où le champ électrique est dirigé selon  $(Oz)$ .

## Exercice 4. Modèle simple sur réseau

Pour étudier le comportement des fluides, les simulations numériques font fréquemment intervenir des “modèles sur réseau.” Dans ce type de modèle, le volume macroscopique  $V$  accessible aux particules est découpé en  $N_0$  petits cubes microscopiques élémentaires de volume  $v_0$ . On suppose que chaque cube élémentaire peut être occupé par au plus une particule. On considère ici des particules de spin nul et sans structure interne et on néglige toute interaction entre les particules. On note  $N$  le nombre de particules dans le système. Pour que le modèle sur réseau soit pertinent, on a nécessairement  $N_0 \geq N$ .

### I. Analyse microcanonique

1. Exprimer  $N_0$  en fonction des volumes introduits ci-dessus. Pourquoi peut-on considérer que  $N_0 \gg 1$ ?
2. Dans l’approche microcanonique, quels sont les paramètres fixés dont dépend *a priori* l’entropie microcanonique  $S$  du système? Si on note  $\varepsilon_0$  l’énergie d’une particule sur un site ( $\varepsilon_0$  est supposée indépendante du site), que vaut l’énergie totale  $E$  du système? En déduire que  $S$  ne dépend que de  $N$  et  $V$ .
3. Exprimer le nombre  $\Omega$  de microétats accessibles en fonction de  $N$  et  $N_0$ .
4. En déduire l’entropie microcanonique du système en fonction de  $N$  et  $V$  (ainsi que du paramètre  $v_0$  du modèle). On utilisera la formule de Stirling pour donner une approximation de  $S$  valable pour  $N \gg 1$ .
5. Déduire de ce qui précède l’équation d’état du système, c’est-à-dire la relation entre le rapport  $p/T$  de la pression à la température du système et les paramètres extérieurs  $V$  et  $N$  (ainsi que le paramètre  $v_0$  du modèle).
6. Que devient l’équation d’état pour  $N_0 \gg N$ ? Proposer une interprétation du volume  $v_0$ .
7. Dans le cas général, tracer l’allure d’une isotherme  $p = f(V)$  à  $T$  et  $N$  fixés.

### II. Analyse grand-canonique

1. On se place désormais dans l’ensemble grand-canonique. À quelle situation expérimentale cet ensemble correspond-il? Quels sont ici les paramètres fixés?
2. Définir et calculer la grande fonction de partition individuelle  $q$  d’un site du réseau. En déduire la grande fonction de partition  $Q$  des  $N_0$  sites.
3. Exprimer le grand potentiel  $J$  du système.
4. Quel est le nombre moyen  $\bar{N}$  d’atomes sur les  $N_0$  sites?
5. Exprimer la pression  $p$  dans le système en fonction des paramètres fixés?
6. En déduire l’équation d’état reliant  $p$ ,  $T$ ,  $V$  et  $\bar{N}$  (ainsi que le paramètre  $v_0$  du modèle). Comparer au résultat de la question I.5.

## Exercice 5. Gaz parfait de molécules polaires

On considère un gaz composé de  $N$  molécules diatomiques hétéronucléaires (HCl par exemple) placées dans une enceinte de volume  $V$  en contact avec un thermostat à la température  $T$ . Les molécules sont supposées rigides, c'est-à-dire qu'on ne prend pas en compte les degrés de liberté de vibration mais uniquement ceux de rotation. On note  $m$  la masse d'une molécule et  $I$  son moment d'inertie. Enfin, on suppose que ces molécules sont polaires de moment dipolaire  $\vec{p}$  dirigé selon leur axe et on néglige toute interaction entre les molécules.

### I. Degrés de liberté de translation

1. À quelle(s) condition(s) les degrés de liberté de translation peuvent-ils être traités à la limite classique ?
2. Montrer que la fonction de partition canonique individuelle associée aux degrés de liberté de translation s'écrit  $z_{\text{transl}} = V/\lambda^3$  où  $\lambda$  est une longueur caractéristique que l'on exprimera en fonction des données du problème et dont on rappellera le nom.

### II. Degrés de liberté de rotation

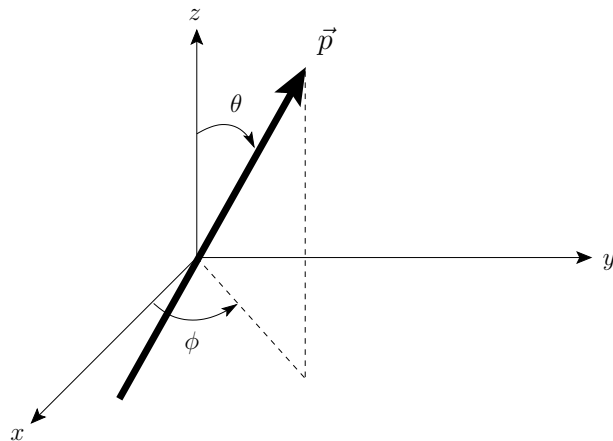


FIG. 3 – Définition des angles d'Euler.

1. Rappeler l'expression de la température caractéristique de la rotation  $T_{\text{rot}}$  en fonction de  $I$ ,  $k$  et  $\hbar$ .
2. On donne ici  $T_{\text{rot}} = 15$  K. À quelle condition les degrés de liberté de rotation peuvent-ils être traités à la limite classique ?
3. Dans toute la suite, on supposera le traitement classique vérifié. On rappelle que l'énergie cinétique de rotation d'une molécule est donnée par  $\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{I}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta)$  où  $\theta \in [0, \pi[$  et  $\phi \in [0, 2\pi[$  sont les deux angles d'Euler repérant l'axe de la molécule (voir figure 3). Donner sans calcul l'expression de l'énergie moyenne  $\overline{E}_{\text{rot}}$  associée à la rotation. Justifier cette expression.

4. En déduire la capacité calorifique  $C_V$  du gaz en incluant les degrés de liberté de translation.

### III. Polarisation électrique du gaz

Le gaz est désormais plongé dans un champ électrique uniforme  $\vec{E} = E\vec{e}_z$ . On rappelle que l'énergie d'un dipôle  $\vec{p}$  dans  $\vec{E}$  s'écrit  $\varepsilon = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -pE \cos \theta$ , où  $\theta$  est l'angle entre  $\vec{p}$  et  $\vec{e}_z$  introduit plus haut (voir figure 3).

1. Exprimer la probabilité  $p(\theta, \phi)d\Omega$  pour que le moment dipolaire d'une molécule pointe dans l'angle solide  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$  autour de la direction  $(\theta, \phi)$ . On n'oubliera pas le facteur de normalisation.
2. En déduire la polarisation du gaz  $\vec{P} = \frac{N}{V} \overline{\vec{p}}$ , c'est-à-dire le moment dipolaire moyen par unité de volume. On montrera que  $P_x = P_y = 0$  et on exprimera  $P_z$  à l'aide de la fonction de Langevin  $\mathcal{L}$  définie dans l'appendice.
3. Étudier et commenter les deux limites  $pE \gg kT$  et  $pE \ll kT$ .
4. Pourquoi  $p \simeq 10^{-29}$  C.m est-il un bon ordre de grandeur de  $p$ ? Dans quel domaine de  $pE/kT$  se situe-t-on en pratique? Justifier.
5. Exprimer la permittivité diélectrique relative du gaz  $\epsilon_r = \lim_{E \rightarrow 0} \left( 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} \right)$  en fonction des données du problème.
6. Calculer un ordre de grandeur de  $\epsilon_r - 1$  dans les conditions normales de température et de pression.
7. En reprenant la question III.1, calculer la contribution  $F_{\text{pol}}$  des moments dipolaires à l'énergie libre du gaz. Montrer alors que  $P = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial F_{\text{pol}}}{\partial E} \right)_{T, V, N}$ .

## Appendice

Nombre de façons de choisir  $p$  objets parmi un ensemble de  $n$  objets identiques :

$$\binom{n}{p} = \frac{n!}{p!(n-p)!}$$

Formule de Stirling :  $\ln N! \simeq N \ln N - N$  pour  $N \gg 1$

Constante de Boltzmann :  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  joule/K

Constante de Planck réduite :  $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 10^{-34}$  J.s

Masse de l'électron :  $m = 0,9 \cdot 10^{-30}$  kg

Vitesse de la lumière dans le vide :  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s

Magnéton de Bohr :  $\mu_B = 9 \cdot 10^{-24}$  J.T<sup>-1</sup>

Charge élémentaire :  $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$  C

Permittivité diélectrique du vide :  $\epsilon_0 = 9 \cdot 10^{-12}$  SI

Fonction de Langevin :  $\mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x}$

Développement limité :  $\coth x = \frac{\cosh x}{\sinh x} = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots$  pour  $|x| \ll 1$ .

Primitives :  $\int \sin \theta e^{\alpha \cos \theta} d\theta = -\frac{e^{\alpha \cos \theta}}{\alpha}$

$$\int \sin \theta \cos \theta e^{\alpha \cos \theta} d\theta = \frac{e^{\alpha \cos \theta}}{\alpha^2} (1 - \alpha \cos \theta)$$