

Thermodynamique et Mécanique Statistique
Mercredi 19 janvier 2000

1 Équilibre thermodynamique.

a) Définir la fonction de partition d'un système formé de N éléments à l'équilibre thermique avec un thermostat de température T .

Pour un gaz parfait, la fonction de partition Z_N d'un ensemble de N particules s'exprime en fonction de celle relative à une particule, Z_1 , selon la relation:

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N.$$

– Expliquer brièvement la présence du terme $N!$.

b) On considère un système formé de N particules confinées dans une boîte de volume $V = L^3$. Z_1 est l'intégrale sur l'espace de phase suivante:

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int d\vec{r} \int d\vec{p} \exp\left(-\frac{p^2}{2k_B T m}\right) = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \exp\left(-\frac{p^2}{2k_B T m}\right).$$

L'intégrale multiple exprimant Z_N se transforme facilement en (ce calcul n'est pas demandé !):

$$Z_N = \frac{A}{N!} \int_0^{\infty} dP P^{3N-1} \exp\left(-\frac{P^2}{2k_B T m}\right),$$

où $P^2 = p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_N^2$, p_i représentant la quantité de mouvement de la particule i .

– Établir que:

$$Z_N \sim \frac{1}{N!} \int_0^{\infty} dE E^{3N/2-1} \exp(-\beta E),$$

où E est l'énergie cinétique total des particules du gaz.

– Exprimer alors la probabilité $P(E)$ d'observer le système dans un état d'énergie E .

– Discuter qualitativement la forme de $P(E)$, puis caractériser l'état d'équilibre.

– Définir l'entropie S du système d'énergie E et montrer que l'état d'équilibre correspond au minimum de l'énergie libre de Helmholtz $F = E - ST$.

c) Calculer les valeurs moyennes \overline{E} et $\overline{E^2}$ puis montrer que:

$$\frac{\sqrt{\overline{E^2} - \overline{E}^2}}{\overline{E}} = \left(\frac{2}{3N}\right)^{1/2}.$$

– Quelle remarque peut-on formuler vis-à-vis d'un système de taille macroscopique.

Vous aurez besoin de:

- $\int_0^\infty dt \exp(-\beta t)t^{x-1} = \beta^{-x}\Gamma(x)$
- $\Gamma(x) = (x-1)\Gamma(x-1)$

2 Les Molécules Diatomiques.

L'énergie d'une molécule diatomique confinée dans une boîte de volume L^3 comporte trois participations indépendantes: l'énergie cinétique translationnelle ϵ_{tran} de son centre de masse, l'énergie de vibration ϵ_{vib} des deux atomes de la molécule, et enfin l'énergie cinétique de rotation ϵ_{rot} associée aux degrés de liberté de rotation de la molécule (par rapport à des axes fixes dans l'espace). L'énergie totale ϵ s'écrit donc:

$$\epsilon = \epsilon_{tran} + \epsilon_{vib} + \epsilon_{rot}$$

La boîte est mise en contact avec un réservoir à la température T .

a) Montrer que la fonction de partition moléculaire Z_1 s'écrit comme le produit de trois parties indépendantes: $Z_1 = Z_{trans}Z_{vib}Z_{rot}$.

b) Les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique quantique, de pulsation propre ω , vérifient:

$$\epsilon_{vib} = (r + 1/2)\hbar\omega, \quad r = 0, 1, 2, \dots$$

– Calculer Z_{vib} et définir une température caractéristique θ_{vib} , frontière entre les régimes de comportement quantique et classique.

– Calculer la valeur moyenne $\overline{\epsilon_{vib}}$ de ϵ_{vib} .

– Montrer que, pour $T \ll \theta_{vib}$, $\overline{\epsilon} \sim (1/2)\hbar\omega$. Commenter brièvement ce résultat.

c) Selon la mécanique quantique, la norme du moment angulaire $|\vec{L}|$ prend des valeurs discrètes données par:

$$|\vec{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

L'énergie cinétique rotationnelle s'exprime $\epsilon_{rot} = L^2/2I$. I désigne le moment d'inertie, il s'écrit $I = (1/2)md^2$, m représentant la masse atomique et d la distance inter-atomique. À chaque valeur de l est associée la dégénérescence $g = 2l + 1$.

L_z peut prendre en effet toutes les valeurs $L_z = \hbar l, \hbar(l-1), \dots, -\hbar(l-1), -\hbar l$ (dans cette question on ne tient pas compte des effets d'indiscernabilité des deux atomes formant la molécule).

– Écrire (sans l'expliciter) une expression de Z_{rot} et en déduire une température caractéristique θ_{rot} . Estimer θ_{rot} pour N_2 . Quel comportement, quantique ou classique, peut-on atteindre à la température ambiante.

– Pour $T \gg \theta_{rot}$ la somme sur l peut être remplacé par une intégrale. Dans cette limite, évaluer Z_{rot} et montrer que $\overline{\epsilon_{rot}} = k_B T$ conformément à la propriété d'équipartition de l'énergie.

– Pour $T \ll \theta_{rot}$, faites une approximation, en la justifiant, qui vous permette de calculer Z_{rot} . Calculer la contribution des degrés de liberté "rot" à la chaleur spécifique à volume constant.

d) La courbe de la Figure 1 représente l'évolution de C_V/Nk_B pour un gaz de N molécules d'hydrogène H_2 en fonction de la température.

– Commenter le comportement observé.

Vous aurez besoin de:

- $m(N) = 2.3 \times 10^{-26}$ kg.
- $m(H) = 1.7 \times 10^{-27}$ kg.
- Distance inter-atomique pour $N_2 = 1.1 \times 10^{-10}$ m.
- Distance inter-atomique pour $H_2 = 0.74 \times 10^{-10}$ m.
- Pulsation vibrationnelle ω pour $H_2 = 8.4 \times 10^{14}$ rad sec⁻¹.
- $\hbar = h/2\pi = 10^{-34}$ Js.

3 C_V , entropie et le Troisième principe.

Nous avons commenté, dans le cours, le comportement de la chaleur spécifique à basse température de plusieurs systèmes idéalisés à N corps:

- Solide de Debye: $C_V = 3Nk_B(T/T_D)^3$.
- Système de Bosons $C_V \sim 2Nk_B(T/T_C)^{3/2}$.
- Système de Fermions $C_V \sim (9/2)Nk_B(T/T_F)$.
- Solide d'Einstein $C_V \sim 3Nk_B(T_E/T)^2 \exp(-T_E/T)$.

a) Trois systèmes exhibent une dépendance en température de leur capacité calorifique selon une loi de puissance, soit $C_V \sim T^\alpha$, le quatrième une dépendance exponentielle.

– Discuter brièvement cette différence du point de vue du spectre d'excitation au dessous de l'état fondamental.

b) Exprimer l'entropie de chacun de ces systèmes.

– Montrer qu'ils satisfont tous au troisième principe.

– Écrire une expression pour l'entropie d'un échantillon de cuivre à basse température.