Université Lyon I / ENS Lyon
Magistère de Sciences de la Matière

# TRAVAUX DIRIGES
# DE
# THERMODYNAMIQUE ET PHYSIQUE STATISTIQUE
# ($1^{er}$ semestre)

J.L. Barrat[a], H. Xu[b], A. Tanguy[c], H. Gayvallet[d], D. Davesne[e]

(a) Jean-Louis Barrat; Dép. Phys. Matériaux (DPM); 04 72 44 85 65; barrat@dpm.univ-lyon1.fr ; http://dpm.univ-lyon1.fr/~barrat
(b) Hong Xu; DPM, Univ.Lyon1; 04 72 43 15 65; hxu@dpm.univ-lyon1.fr; http://dpm.univ-lyon1.fr/~hxu
(c) Anne Tanguy; DPM, Univ.Lyon1
(d) Hervé Gayvallet; Lab. Physique; ENS-Lyon
(e) Dany Davesne; Inst. Phys. Nucl., UCB-Lyon1

# Magistère de Physique

## TD°1 Calcul de Probabilités

**I. Analyse Combinatoire. Probabilités. Distribution Binomiale**

1/ Une classe de 50 élèves comporte 15 filles et 20 internes qui ne sont que des garçons. Ce groupe doit élire un bureau de 5 membres : le président doit être un interne et il doit y avoir nécessairement 2 filles. Combien y-a-t-il de solutions possibles ?

2/ Une assemblée de 20 femmes et 25 hommes constitue un bureau composé de 3 femmes et 4 hommes. Combien y-a-t-il de solutions possibles sachant que Madame X refuse de siéger avec Monsieur Y ?

3/ Le chlore existe sous la forme de 2 isotopes stables à raison de 75 % de $^{35}_{17}Cl$ et de 25 % de $^{37}_{17}Cl$. Quelles sont les formes isomères du chloroforme $^{12}C\,^{1}HCl_3$ et quelle est la probabilité de chacune ?

4/ On fait des tirages avec 2 dés. Calculer la probabilité pour avoir 1 fois 7 en 5 tirages, en 10 tirages.

5/ Calculer la probabilité pour qu'une famille de 6 enfants soit composée de 3 filles et 3 garçons.

6/ On dispose d'un jeu de $N$ cartes contenant $n$ as. Quelle est la probabilité de tirer un as au **deuxième** tirage **avec** remise en jeu de la première carte tirée ? Même question **sans** remise en jeu de la première carte tirée.

7/ Un tirage consiste à prélever $r$ boules parmi $N$ boules numérotées On note l'ordre de sortie des boules. Quelle est la probabilité de trouver $r$ boules données dans un ordre donné si on effectue 1 tirage ? Quelle est la probabilité de trouver une fois $r$ boules données dans un ordre donné si on effectue 2 tirages ? Quelle est la probabilité de trouver $k$ fois $r$ boules données dans un ordre donné si on effectue $n$ tirages ? $(r \leq N, k \leq n)$.

8/ On distribue au hasard $n$ bonbons à $n$ enfants. Calculer la probabilité pour que chaque enfant ait un bonbon.

9/ On distribue au hasard $r$ objets dans $n$ récipients $(r \leq n)$. Calculer la probabilité pour qu'il n'y ait qu'un objet par récipient servi.

10/ Dans une expérience (hypothétique) de physique, on sait créer, mais sans les contrôler, 6 évènements par minute. Pour des raisons techniques, on ne sait enregistrer les évènements que toutes les 10 secondes. Calculer la probabilité pour qu'il y ait un évènement par pèriode d'échantillonnage et quelle est la pèriode moyenne à laquelle le phénomène se reproduit ?

11/ On améliore les conditions d'enregistrement de l'expérience précédente en réduisant la résolution temporelle de 10 à 6 secondes. Calculer la probabilité pour qu'il y ait également 1 évènement par périodes d'échantillonnage non vides.

12/ Toujours sans les contrôler, on sait créer $r$ évènements et on dispose de $n$ périodes d'échantillonnage. Calculer le probabilité pour qu'il y ait $k$ évènements $k \leq r$ dans une période d'observation donnée. Quelle est cette distribution ?

13/ $n$ objets forment $p$ classes de $q$ éléments ordonnés, c.a.d. numérotés de 1 à $q$ $(n = pq)$. On mélange ces objets et on reforme $p$ groupes. Quelle est la probabilité pour qu'un seul de ces nouveaux groupes soit formé de $q$ éléments de numérotation différente indépendamment de leur classe d'origine ?

14/ On mélange $n$ molécules $p$-fois atomiques. On dissocie ces molécules puis on prélève $n$ atomes. Calculer la probabilité pour qu'une molécule d'origine, mais dissociée, contribue au prélèvement ainsi que la probabilité pour que toutes y contribuent.

15/ On distribue les 52 cartes d'un jeu de bridge à 4 joueurs. Calculer la probabilité pour que chaque joueur ait un as. On calculera dans un premier temps, le nombre de possibilités de division d'une collection de $n$ objets en $k$ sous collections contenant : la $1^{ere}$ $r_1$, la $2^{eme}$ $r_2$, ..., la $k^{eme}$ $r_k$ objets.

16/ Dans une ville 7 accidents se produisent par semaine. Quelle est la probabilité pour qu'il y en ait un par jour ? Quelle est la période moyenne avec laquelle le phénomène se reproduit ?

17/ Un ascenseur démarre du RdC avec 7 personnes. Il s'arrête à chacun des 10 étages. Quelle es la probabilité pour que 2 personnes ne se retrouvent pas sur le même palier ?

**Physique Statistique**

*$TD^\circ$ 2*

# RÉVISIONS DE THERMODYNAMIQUE-I

## I. Rappels de cours: Potentiels Thermodynamiques.

1) **Variables et fonctions d'état:** Donner le nom des variables intensives associées à l'entropie $S$, le volume $V$, le nombre de moles $N$ d'un gaz homogène. Donner aussi leur expression en fonction des dérivées partielles de l'énergie interne d'un gaz. Déduire de l'extensivité de $U$ l'expression d'Euler de l'énergie interne. Retrouver de façon analogue la relation de Gibbs-Duhem.

2) **Conditions d'équilibre thermodynamique:**

2-a) Justifier, à l'aide du second principe de la thermodynamique, l'expression des potentiels thermodynamiques d'un gaz

- isolé
- à entropie $S$ fixée
- dont la pression $P$ est imposée
- dont la température $T$ est fixée
- tel que $P$ et $T$ restent constantes
- dont la température $T$, le volume $V$ et le potentiel chimique sont fixés.

Dans chaque cas, on précisera les variables dont dépendent ces potentiels et on donnera les conditions de l'*équilibre thermodynamique*. On justifiera l'appellation de "potentiel thermodynamique" en comparant par exemple le travail fourni à l'extérieur et l'énergie perdue par le gaz lors d'une transformation quelconque.

2-b) Dans le cas où le système évolue sans travail $\delta W = 0$, montrer que la stabilité de l'équilibre impose à la capacité calorifique à volume constant $C_v$ d'être positive.

2-c) Dans le cas ($P$,$T$), donner le signe de $(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2})_T$ et en déduire l'allure des graphes $G(P)$ et $V(P)$ à $T$ constante.
Cas particulier d'une transition de phase de première espèce.

## II. Exercice: Equilibre d'un ballon de caoutchouc.

<u>A. Feuille de Caoutchouc.</u>

Une feuille de caoutchouc , homogène, d'épaisseur uniforme, est soumise à des contraintes uniformément réparties dans toutes les directions de sa surface. On suppose que la feuille ne présente aucune hystérésis de déformation, de sorte que son état est parfaitement défini par sa surface $\sigma$ et sa température $T$. Le travail qu'elle reçoit lorsque sa surface varie de $d\sigma$ est:

$$\delta W = A d\sigma$$

Dans tout ce qui suit, la feuille présente une extension notable avec une surface entre 3 et 10 fois sa surface au repos. L'expérience montre que, dans ces conditions,

$$A = aT$$

où $a$ est une constante positive.

Dans une transformation infinitésimale ($dT$,$d\sigma$) la feuille reçoit de l'extérieur la quantité de chaleur

$$\delta Q = C_\sigma dT + L d\sigma$$

Que représentent $C_\sigma$ et $L$?

Que vaut l'énergie interne $U$?

Quel sens physique donner au signe de $a$?

<u>B. Ballon sphérique.</u>

L'enveloppe d'un ballon sphérique est constituée par une feuille de caouthouc identique à celle étudiée dans la partie A/. Le ballon est gonflé par de l'argon. A $T = 300K$, sous une pression extérieure $p_e = 10^5 Pa$, il atteint un rayon $r = 1m$. On notera $C_v$ la capacité calorifique du gaz, supposé *parfait*, contenu dans le ballon et $p_i$ sa pression.

1) Quelles sont les variables indépendantes pouvant décrire le système ($\Sigma$) constitué par l'enveloppe de caoutchouc *et* le gaz intérieur? Exprimer la variation d'énergie interne $dU_\Sigma$ du système ($\Sigma$), compte tenu des résultats du A/.

2) Ecrire la quantité de chaleur reçue de l'extérieur, dans une transformation infinitésimale, par

-l'enveloppe de Caoutchouc

-le gaz situé à l'intérieur du ballon.

-le système $(\Sigma)$.

3) Donner le travail mécanique $\delta W_\Sigma$ reçu de l'éxtérieur par $(\Sigma)$, dans une transformation infinitésimale et en déduire la relation de Laplace donnant la surpression à l'intérieur du ballon.

A.N.: L'argon a une masse atomique de $40g$. On donne $T = 300K$, $a = 3MKS$. Calculer la surpression $\Delta p$ et la masse $m$ d'argon contenue dans le ballon.

*TD*° 3

**RÉVISIONS DE THERMODYNAMIQUE-II**

# 1 Gaz parfait de photons.

Considérons une enceinte vide, indéformable, siège d'un rayonnement électromagnétique. Ses parois sont supposées parfaitement conductrices et par conséquent imperméables aux ondes électromagnétiques. Le rayonnement peut être interprété comme étant formé d'un gaz de photons en équilibre thermodynamique avec l'enceinte, à la température $T$. Nous notons $V$ le volume de la cavité, et $u(T)$ la densité volumique d'énergie du gaz de photon qu'elle contient. Cette densité est reliée à la pression du gaz selon l'équation d'état:

$$p = \frac{1}{3}\,u(T) \quad . \tag{1}$$

1. Rappeler comment $u$ dépend de la température.
2. Exprimer la capacité calorifique, l'entropie, l'énergie libre et l'enthalpie libre du rayonnement, ramenées à l'unité de volume.
3. En recherchant les constantes physiques susceptibles d'intervenir dans l'expression de $u$, déterminer le préfacteur $a$ (à une constante multiplicative près).
4. L'une des parois de l'enceinte, supposée de faible épaisseur, est percée d'un orifice dont la surface $\delta S$ est suffisamment petite pour que l'on puisse considérer que l'équilibre thermodynamique du corps noir n'est pas perturbé. Exprimer la puissance totale rayonnée par l'élément $\delta S$. On notera $\sigma$ (constante de Stefan) le coefficient intervenant dans cette relation.
5. *Application :* Température de la surface terrestre. La puissance surfacique $p_s$ reçue normalement aux rayons du Soleil est, hors atmosphère terrestre, égale à $1,35 \cdot 10^3$ Wm$^{-2}$. Estimer la valeur de la constante de Stefan sachant que la température de surface du Soleil est de 5700 K et que l'angle sous lequel on voit le Soleil depuis la Terre vaut $2\alpha_s = 32$'. En déduire la température d'équilibre de la surface terrestre sous l'action du rayonnement solaire. On négligera l'absorption de l'atmosphère et on assimilera la Terre à un corps noir sphérique de température uniforme $T_0\,'$.
6. On souhaite maintenant tenir compte de l'influence de l'atmosphère dans la détermination de la température $T_0$ du sol terrestre. On assimile alors l'atmosphère à un écran d'épaisseur négligeable devant le rayon terrestre, de température uniforme $T_a$, caractérisé par un facteur de transmission $\tau_{UV}$ des radiations émises par un corps "chaud" et par un facteur de transmission $\tau_{IR}$ des radiations émises par un corps "froid". Calculer les températures $T_0$ et $T_a$ pour $\tau_{UV} = 0,5$ et $\tau_{IR} = 0,1$. Critiquer les hypothèses adoptées dans ce dernier calcul faisant intervenir l'atmosphère terrestre.

# 2 Equilibre liquide-vapeur: Nucléation homogène - Relation de Kelvin.

Nous nous proposons d'étudier les conditions d'équilibre d'une goutte de liquide avec sa vapeur, lorsque l'on prend en compte les phénomènes interfaciaux. La température et la pression de la phase vapeur sont supposées contrôlées. Considérons une enceinte, de volume $V$, 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.

– Etablir, que dans ces conditions, la fonction d'état qui est extrêmale à l'équilibre est le potentiel thermodynamique $G^0$ défini par:

$$G^0 = U + P_0V - T_0S \quad . \tag{2}$$

**Equilibre d'une goutte liquide**

Cette enceinte renferme un corps pur susceptible de se trouver sous phase liquide ($l$) ou/et gazeuse ($v$), dans les conditions de l'expérience. Nous supposons, a priori, que les deux phases coexistent, et qu'il s'est formé une goutte de liquide de rayon $r$. Nous notons $\gamma$ la tension de surface de l'interface liquide-vapeur du corps pur considéré. $\gamma$ représente la force qu'il faut appliquer à l'unité de longueur d'interface, tangentiellement à cette dernière, pour la maintenir en équilibre.

– Etablir que l'énergie libre de l'interface ($i$), de surface $A$ et de température $T$ s'écrit:

$$F_i(T, A) = \gamma(T)A \quad . \tag{3}$$

– Traduire toutes les conditions d'équilibre du système liquide-vapeur-interface. Etablir, en particulier, la relation de Laplace:

$$P_l - P_v = \frac{2\gamma}{r} \quad . \tag{4}$$

– A partir de considérations d'extensivité, établir que $G = \mu N$. En déduire alors la différentielle d$\mu$ du potentiel chimique $\mu(P, T)$.

– En assimilant la phase liquide à un liquide incompressible (volume par atome = $v_l$) et la phase gazeuse à un gaz parfait, exprimer les potentiels chimiques $\mu_l(P_l, T)$ et $\mu_v(P_v, T)$ (on adoptera comme état de référence l'état $(P_0, T_0)$).

On appelle $P_{sat}(T_0)$ la pression de vapeur saturante du gaz à $T = T_0$. $P_{sat}$ est la pression à laquelle le liquide et le gaz *séparés par une interface plane* ($r \to \infty$) sont en équilibre à la température $T_0$.

– Etablir que le rayon $r$ de la goutte de liquide est solution de l'équation (dite relation de Kelvin):

$$\ln x = K\left(x - 1 + \frac{a}{r}\right) \quad , \tag{5}$$

où $\quad x = P_0/P_{sat}(T_0) \quad , \quad a = 2\gamma/P_{sat}(T_0) \quad$ et $\quad K = v_l P_{sat}(T_0)/RT_0$.

**Barrière de nucléation**

On s'intéresse maintenant à la stabilité de la situation décrite précédemment (goutte de rayon $r$ donné par l'équation 5, vapeur à la pression $P_0$ imposée).

Pour cela, on considère que les équilibres thermique et mécanique sont toujours réalisés, mais on s'intéresse à l'évolution de $G_0$ en fonction du nombre de particules contenues dans la goutte liquide, ou du rayon (les deux étant liés par $N_l v_l = 4\pi r^3/3$).

– Exprimer $\Delta G^0(r) \equiv G^0(r) - G^0(r = 0)$.

– Interpréter ce résultat en terme de barrière de potentiel de nucléation et de retard au changement d'état.

**Interprétation microscopique de $\gamma$**

En analysant la modification de l'environnement stérique d'une molécule lors de son passage du sein du liquide à l'interface, donner une interprétation microscopique de la tension de surface. En estimer un ordre de grandeur à la température ambiante.

**TD° 4**
**QUELQUES OUTILS ET MÉTHODES UTILES**

# 1 Probabilités.

1. Un vecteur $\vec{R}$, de norme constante, peut s'aligner aléatoirement, et de façon équiprobable, selon toutes les directions du plan.
   – Déterminer la probabilité élémentaire d$p$ que sa projection, sur un axe quelconque $(Ox)$, soit comprise entre $x$ et $x + \mathrm{d}x$.
   – Exprimer la densité linéique de probabilité $g_x(x) \equiv \mathrm{d}p/\mathrm{d}x$ correspondante.
   – Déterminer la probabilité angulaire conduisant à $g_x(x) = \text{Cte}$.

2. Le vecteur $\vec{R}$ a maintenant sa direction distribuée de façon aléatoire et isotrope dans tout l'espace.
   – Déterminer la probabilité élémentaire d$p$ que sa projection, sur un axe quelconque $(Ox)$, soit comprise entre $x$ et $x + \mathrm{d}x$.
   – Exprimer la densité linéique de probabilité $g_x(x) \equiv \mathrm{d}p/\mathrm{d}x$ correspondante.

3. Nous considérons une assemblée d'un grand nombre de vecteurs $\vec{J_i}$ indépendants, de norme identique et fixée, et présentant les mêmes propriétés. Nous supposons que la composante $J_z$, selon un axe $(Oz)$ arbitraire, d'un vecteur $\vec{J_i}$ ne peut prendre que l'ensemble discret de valeurs équiprobables:
   $$J_z = m \quad \text{avec} \quad -j \leq m \leq j \quad \text{où} \quad m \text{ et } j \text{ sont supposés entiers.}$$
   – Déterminer la moyenne $< J_z^2 >$ sur l'ensemble des vecteurs. En déduire la norme $< J^2 >$. A quelle grandeur le vecteur $\vec{J}$ fait-il référence ?

4. Une particule part d'un point $O$ pour effectuer une succession de $N$ pas de longueur $\ell$. Chaque pas est effectué selon une direction de l'espace distribuée aléatoirement et de façon isotrope. On note $M_N$ un point d'arrivée correspondant à une certaine réalisation, et $\overrightarrow{R}_N = \overrightarrow{OM}_N$.
   – Exprimer les moyennes $< \overrightarrow{R}_N >$ et $< \overrightarrow{R}_N^2 >$ sur un grand nombre de réalisations.
   – En supposant que chaque pas se fait en un temps $\tau$, préciser la dépendance de $< \overrightarrow{R}_N^2 >$ avec le temps $t$. Commenter ce résultat.

# 2 Variables gaussiennes

La plupart des systèmes d'exploitation informatiques fournissent une fonction 'ran' ou 'rand' qui produit une variable $x$ pseudo-aléatoire, distribuée uniformément entre 0 et 1. Soient $x_1$ et $x_2$ deux variables de ce type. Montrer que les variables

$$X_1 = \sqrt{-\ln(x_1)}\cos(2\pi x_2)$$
$$X_2 = \sqrt{-\ln(x_1)}\sin(2\pi x_2)$$

sont deux variables gaussiennes indépendantes dont on précisera la distribution.

On pourra étudier intermédiairement la distribution de probabilité du nombre complexe $X_1 + iX_2$

# 3 Multiplicateurs de Lagrange.

1. On recherche un extrémum, dans $IR^N$, de la fonction:
   $$f = f(x_1, \cdots, x_N) \quad , \tag{1}$$

tout en respectant une série de $p$ contraintes ($p < N$) de la forme:

$$g_k = g_k(x_1, \cdots, x_N) = A_k = \text{Cte}_k \quad \text{avec} \quad k \in \{1, \cdots, p\} \quad . \tag{2}$$

– Etablir que ceci revient à rechercher un extremum de la fonction:

$$\zeta(x_1, .., x_N, \lambda_1, ..., \lambda_p) \equiv f(x_1..x_N) - \sum_{k=1}^{p} \lambda_k g_k(x_1, ...x_N) \quad . \tag{3}$$

2. *sans contrainte imposée* Application directe:
   Supposons que $f = x^2 + y^2 + z^2$ et $g = x + y + z = 1$.
   – Déterminer le point rendant la fonction $f$ extrêmale. Interpréter graphiquement ce résultat.

3. Application en thermodynamique: Stratification atmosphérique.
   Considérons une enceinte close, thermalisée, contenant $N$ particules de masse $m$ formant un gaz supposé parfait. Ce gaz est soumis au champ de pesanteur $\vec{g} = -g\vec{z}$. Nous nous proposons de déterminer, dans ces conditions, la dépendance de la densité particulaire locale $\rho \equiv \delta N/\delta V$ du gaz avec l'altitude.
   – Dans quelle mesure les grandeurs thermodynamiques intensives demeurent-elles définies dans un tel système inhomogène ?
   – Justifier que, si l'on n'envisage que des situations à l'équilibre thermique, l'équilibre du système est caractérisé par le minimum de l'énergie libre totale $\mathcal{F}$ de l'ensemble du gaz.
   – Déduire la fonction $\rho(z)$ de l'extrêmalisation de $\mathcal{F}$.

**TD° 5 GRANDEURS ET COMPORTEMENTS STATISTIQUES**

# 1 Distributions de Gauss et de Poisson.

Une enceinte de volume $V$ contient un ensemble de $N$ particules à l'équilibre thermodynamique. Ces particules sont supposées sans interaction et discernables. L'espace est supposé homogène. Nous notons $n$ le nombre de particules contenues dans un domaine $\mathcal{D}_v$ fixé, de volume $v$, de l'enceinte.

1. Déterminer la loi de distribution $f(n)$ du nombre $n$, c'est-à-dire la probabilité que $n$ particules occupent le domaine $\mathcal{D}_v$.
2. Exprimer la moyenne $\overline{n}$, la variance $\sigma^2 \equiv \overline{(n-\overline{n})^2}$, et enfin le rapport $\tau \equiv \frac{\sigma}{\overline{n}}$ de cette distribution [1].
3. Pour $N \gg 1$ et $n \gg 1$, $v/V$ fixé, montrer que la distribution $f$ se comporte comme une gaussienne que l'on caractérisera.
4. Dans la limite $V \to +\infty$, mais pour $\rho = N/V$ et $v$ fixés, établir que $f$ prend la forme d'une distribution de Poisson:
$$f(n) = \mathrm{e}^{-\overline{n}} \, \frac{(\overline{n})^n}{n!} \quad . \tag{1}$$

# 2 Oscillateur harmonique quantique.

Nous considérons un ensemble de $N$ oscillateurs $(i)$, de pulsation propre $\omega$. Leurs niveaux d'énergie sont donnés par la relation de quantification:

$$\varepsilon_i = (n_i + \frac{1}{2})\,\varepsilon \quad \text{où} \qquad \varepsilon \equiv \hbar\omega \quad \text{et} \quad n_i \in I\!N \quad . \tag{2}$$

L'énergie totale:

$$E = (M + \frac{1}{2}N)\,\varepsilon \qquad \text{où} \qquad M \in I\!N \quad , \tag{3}$$

de cet ensemble d'oscillateurs est supposée fixée.

## 2.1 Première approche: Méthode de Ehrenfest.

1. Exprimer le poids statistique $W$ de l'état $(M)$, c'est-à-dire le nombre de microétats correspondant au macroétat d'énergie $E(M)$ (nous supposons les oscillateurs discernables).
*On considérera un ensemble de $M$ quanta (•) et de $N-1$ "séparateurs" (x). Un oscillateur est défini entre deux séparateurs consécutifs. Il suffit alors de dénombrer le nombre de façons de répartir les séparateurs.*
2. Etablir la relation liant l'énergie $E$ du système d'oscillateur à sa température $T$ (on supposera $M \gg 1$ et $N \gg 1$).
3. Représenter l'évolution de $E/N\varepsilon$ en fonction de $\varepsilon/kT$ (ou $kT/\varepsilon$). Commenter cette évolution.

[1] Pour ces calculs on pourra, par exemple, utiliser la fonction génératrice: $F(x) = \sum_{n=0}^{N} f(n)\, x^n$ .

### 2.2 Seconde approche: Répartition dominante.

Considérons la suite de niveaux accessibles $(j), j \in \{0, 1, \cdots, M\}$. Notons $\{n_j\}$ une distribution des $N$ oscillateurs sur ces $M+1$ niveaux. $n_j$ est le nombre d'oscillateurs dans l'état $j$. Soit $\Omega_{\{n_j\}}$ le poids statistique d'une telle situation.

1. Préciser le lien qui existe entre $W$ et $\Omega_{\{n_j\}}$.
2. Déterminer, en tenant compte des contraintes microcanoniques, la distribution $\{n_j\}^*$ dont le poids statistique $\Omega^*$ est est le plus important.
3. Pour $N >> 1$ et $M >> 1$, nous admettrons que l'on peut assimiler $W$ à $\Omega^*$. Vérifier que l'on retrouve le résultat précédent.

## 3 Gaz parfait microcanonique.

1. Dans un espace de dimension $n$, établir que le volume $V_n$ d'une sphère de rayon $r$ s'exprime:

$$V_n(r) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)}\, r^n \quad \text{où} \quad \Gamma(m) = \int_0^{+\infty} x^{m-1}\, \mathrm{e}^{-x}\, \mathrm{d}x \quad . \tag{4}$$

   *On pourra partir du calcul de l'intégrale généralisée:*

$$I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{i=1}^{n} \mathrm{d}x_i\, \mathrm{e}^{-a\sum_{i=1}^{n} {x_i}^2} \quad , \tag{5}$$

   *afin d'obtenir la surface de la sphère unité en n dimensions ou bien envisager une transformée du volume $V_n$ de la forme:*

$$\tilde{V}_n(s) = \int_0^{+\infty} \mathrm{d}r\; r\; V_n(r)\; \mathrm{e}^{-sr^2} \quad . \tag{6}$$

2. Considérons une enceinte de volume $V$ contenant un gaz parfait formé de $N$ particules ponctuelles sans interaction.
   (a) Déterminer le volume $\Gamma(E, N, V)$ de l'espace des phases délimité par la surface d'énergie $E$. En déduire le nombre de microétats $\Omega(E, N, V)$ associé à ce volume.
   (b) Vérifier que $\log \Omega \simeq \log \delta\Omega$, où $\delta\Omega$ représente le nombre de microétats associé au volume de la coquille $\delta E$ de l'espace des phases (ensemble microcanonique).
   (c) Etablir l'équation d'état de ce gaz.
   (d) Exprimer son potentiel chimique $\mu$ en fonction de $P$ et $T$.
3. Retrouver ces résultats à partir des approches canonique puis grand canonique.

## 4 Modèle d'une chaîne de polymères: Ressort entropique.

Considérons une chaîne unidimensionnelle, constituée de $n$ segments articulés de longueur $a$, et notons $x$ la distance séparant ses deux extrémités. Cette chaîne est maintenue à longueur et énergie fixées. Nous supposons que les orientations $(+)$ et $(-)$ des segments sont équivalentes du point de vue énergétique (aucune énergie potentielle d'interaction entre segments).

1. Exprimer l'entropie $S$ de la chaîne en fonction de $x$.
2. Etablir la relation liant la température $T$ de la chaîne à la force $F$ qu'il est nécessaire de lui appliquer pour maintenir sa longueur égale à $x$. Commenter ce résultat.

## 5 Pression d'un gaz parfait.

La pression qu'exerce un gaz sur les parois d'une enceinte peut être déduite de la valeur moyenne des variations d'impulsion des particules de gaz lors de leurs collisions avec les parois.

1. Par cette approche, établir que la pression $p$ s'exprime selon la relation de Bernoulli :

$$p = \frac{2}{3}\, n\, \overline{\varepsilon} \quad , \tag{7}$$

   où $n$ représente le nombre moyen de particule par unité de volume, et $\overline{\varepsilon}$ la valeur moyenne de l'énergie cinétique particulaire.

**Physique Statistique**
**TD n$^o$ 6**
**Quelques exercices de dénombrements. Entropie.**

**I. Particules Discernables et Particules Indiscernables.**

I.A) On se donne un ensemble de $N$ particules identiques susceptibles chacune d'occuper $p$ niveaux d'énergie $\epsilon_1$, $\epsilon_2$, ..., $\epsilon_p$.

1) Calculer le nombre d'états possibles de ce système lorsque les particules sont placées sur des **sites discernables** (par exemple aux noeuds d'un réseau cristallin).

2) Calculer le nombre d'états possibles de ce système lorsque les particules sont **indiscernables** (par exemple dans un gaz).

3) Dans ce dernier cas, écrire l'occupation moyenne $< n_i >$ de chaque niveau d'énergie (en moyennant sur l'ensemble des états accessibles).

I.B) On se donne maintenant une suite discrète de niveaux d'énergie $E_1$, $E_2$, ...,$E_p$ de **dégénerescences** respectives $g_1$, $g_2$, ...$g_p$. Et on répartit les $N$ particules sur ces niveaux avec $N_1$ particules sur le niveau $E_1$, $N_2$ particules sur le niveau $E_2$ etc...

1) Calculer le nombre de cas possibles correspondant à une telle répartition si les $N$ particules sont **discernables**.

2) Même question si les particules sont **"indiscernables"**.

3) Même question si elles sont indiscernables et si l'on s'interdit de mettre plus d'une particule par état (distribution de *Fermi-Dirac*).

**II. Calcul statistique de nombres d'états possibles. Entropie.**

**exercice 1:** "Moyenne et variance".

Soit $S$ une population de taille $n$ composée de deux types d'éléments: $n_1$ éléments de type 1 et $n_2$ éléments de type 2 ($n_1 > 0, n_2 > 0, n_1 + n_2 = n$). On extrait au hasard de $S$ une sous population $s$ de taille $r$ ($0 < r < n$). Donner la loi de probabilité $p_r(X_1 = x)$ pour que le nombre $X_1$ d'éléments de type 1 contenus dans $s$ soit $x$. En déduire la valeur moyenne de $X_1$ ainsi que les fluctuations de $X_1$, en fontion de la taille $r$ de $s$.

**exercice 2:** " Sous-systèmes en interaction faible".

**a)** Calculer le nombre d'états $\Omega$ d'un système de taille $N$ associés à une configuration dans laquelle $n_i$ éléments (discernables) sont dans l'état d'énergie $\epsilon_i$ ($i = 1, ...p$) (*rmq* : il s'agit ici de $N$ sous-systèmes identiques en *interaction faible*, puisque les sous-systèmes ont les mêmes niveaux d'énergie que s'ils étaient isolés mais peuvent échanger entre eux de l'énergie).

b) Quelle est la distribution $n_i$ qui maximise $\ln(\Omega)$, compte tenu des contraintes $\Sigma_1^p n_i = N$ et $\Sigma_1^p n_i \epsilon_i = E$ (ensemble microcanonique)? On considère que c'est celle qui donne la contribution la plus importante à l'entropie.

c) En calculant le rapport $dS/dE$ lorsque cette distribution est réalisée, identifier le multiplicateur de Lagrange de l'énergie avec la température.

# TD° 7
# ENSEMBLE ISOTHERME ISOBARE

Il existe de nombreuses situations expérimentales où l'on étudie des systèmes fermés dont la température et la pression d'équilibre sont imposées. Pour décrire de façon statistique de telles situations, on considère un ensemble de systèmes de composition fixée, en contact avec un "réservoir de chaleur et de pression" imposant la température $T$ et la pression $P$ d'équilibre: c'est l'ensemble isotherme-isobare. Si les systèmes de cet ensemble ne contiennent que des atomes d'une seule espèce, les variables fixées dans l'ensemble isotherme-isobare sont $N$ (nombre d'atomes dans chacun des systèmes), $P$ et $T$. Le volume $V$ des systèmes est, lui, a priori libre de varier.

On va généraliser à cette situation la démarche utilisée pour introduire l'ensemble canonique.

**1.** Dans un premier temps, nous considérons que le système $\mathcal{S}$, formé par le système étudié $\mathcal{S}_1$ et le réservoir $\mathcal{S}_2$, est isolé. Les deux sous-systèmes $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$ étant libres d'échanger de la chaleur et du travail. Nous supposons de plus que le réservoir $\mathcal{S}_2$ est de taille beaucoup plus importante que celle du système $\mathcal{S}_1$.

A partir du postulat d'équiprobabilité d'occupation des cellules de l'espace des phases, et de la définition de l'entropie relatifs à l'ensemble microcanonique, exprimer la probabilité élémentaire de trouver un système $\mathcal{S}_1$ dans un état d'énergie $E_1$ et occupant un volume compris entre $V_1$.

Notons $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})$ où $i \in \{1, 2, \cdots, N_1\}$ le hamiltonien du système $\mathcal{S}_1$. Exprimer la densité de probabilité $\rho = \rho(V_1, \{\vec{r}_i, \vec{p}_i\})$.

La normalisation de cette densité fait apparaître la fonction de partition isotherme-isobare $\mathcal{Q}_N(P, T)$. Relier cette fonction de partition à la fonction de partition canonique $Z_N(V, T)$. Exprimer $< E_1 >$ et $< V_1 >$.

**2.** A partir du résultat précédent, déterminer la densité de probabilité $\mathcal{P}(V_1)$ de trouver un système $\mathcal{S}_1$ occupant un volume $V_1$ sous une pression $P$ et à une température $T$ imposées.

**3.** Nous omettons dès lors l'indice 1 faisant référence au système $\mathcal{S}_1$ étudié.

Pour un système macroscopique, nous admettrons que la densité de probabilité $\mathcal{P}(V)$ est très "piquée" autour de la valeur la plus probable $V^*$ du volume.

Ecrire l'équation qui fixe la valeur de $V^*$. Introduire la fonction enthalpie libre, et discuter sa relation avec $Q_N(P, T)$.

**4.** Exprimer $\sigma_V =< V^2 > - < V >$ à partir de $Q_N(P, T)$.

**5.** Exprimer l'enthalpie $H$ du système comme une moyenne sur l'ensemble isotherme-isobare.

En déduire l'expression de la chaleur spécifique à pression constante $C_P$, en terme de fluctuation de l'enthalpie. Vérifier que $C_P$ est positive.

**5.** De la même manière, relier les fluctuations de volume à la compressibilité du système.

**6.** Retrouver l'expression de la densité de probabilité $\mathcal{P}(V_1)$ en supposant maintenant que l'ensemble $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 \cup \mathcal{S}_2$ constitue un système fermé, de volume total $V$ fixé, en contact avec un thermostat de température $T$.

**7.** Application au gaz parfait:

Exprimer la fonction de partition $\mathcal{Q}_N(P, T)$ d'un gaz parfait classique. En déduire son équation d'état, puis les expressions de son énergie interne $U$, sa capacité calorifique à pression constante $C_P$ et son potentiel chimique $\mu$.

Formulaire:

$$I_n = \int_0^{+\infty} \mathrm{d}x\, x^n\, \mathrm{e}^{-ax} \;=\; \frac{n!}{a^{n+1}} \tag{1}$$

# TD° 8 DEFAUTS DANS LES CRISTAUX

Un cristal est formé d'un assemblage d'atomes disposés selon les nœuds d'un réseau régulier. Cependant, à température non nulle, certains atomes peuvent quitter ces nœuds pour aller occuper, soit des sites intersticiels, soit des sites localisés à la surface du cristal. Les défauts cristallins alors occasionnés sont dits, dans le premier cas, défauts de Frenkel, et dans le second cas, défauts de Schottky. Macroscopiquement, ces défauts se traduisent par un accroissement de l'énergie interne du cristal. Nous nous proposons ici d'étudier le nombre moyen de ces défauts dans un cristal à la température $T$.

## 1 Défauts de Frenkel.

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 peut également présenter des minima secondaires en d'autres points appelés “sites intersticiels”. 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 intersticiel. Ainsi, lorsque l'on chauffe le cristal, le nombre de défauts augmente (nous supposerons cependant qu'il reste toujours très inférieur à $N$). 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 $E = n\varepsilon$.

### 1.1 Approche microcanonique.

**1.1.1.** 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 intersticiels (les sites sont discernables et les atomes indiscernables).
**1.1.2.** Etablir le lien entre le nombre $n$ de défauts et la température $T$ du cristal (on se placera dans le cas où $n \ll N$ et $n \ll N'$). Représenter et commenter l'évolution de $n$ avec la température. Etudier le comportement asymptotique de $n$ à haute température.
**1.1.3.** Exprimer le rapport $\frac{n}{N}$ à température ambiante pour $N' = N$ et $\varepsilon = 0,5$ eV.

### 1.2 Approche canonique.

**1.2.1.** Exprimer la fonction de partition $Q$ 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 où $N$ devient très supérieur à l'unité, on admettra que l'on peut approximer le logarithme de cette somme par le logarithme de son terme dominant.
**1.2.2.** En l'identifiant au nombre le plus probable, déterminer le nombre moyen $< n >$ de défauts cristallins à la température $T$.
**1.2.3.**. Exprimer l'énergie libre, l'énergie interne et l'entropie du cristal. On pourra considérer en particulier le cas $N' = N$, et pour le cas général supposer $n \ll N, N'$. Déterminer la variance en énergie $\sigma_E$ puis le rapport de cette grandeur à l'énergie moyenne $\dfrac{\sigma_E}{< E >}$. Préciser la limite de ce rapport lorsque $< n >$ tend vers l'infini.
**1.2.4.** Déterminer la capacité calorifique $C_D$ associée aux défauts. Représenter et interpréter son évolution avec la température.
A partir des données numériques du paragraphe précédent, calculer, à la température ambiante, la contribution des défauts à la chaleur spécifique du cristal. Comparer cette contribution à celle des vibrations du réseau cristallin que l'on estimera à partir de la loi de Dulong et Petit.

## 2 Défauts de Schottky, Anomalie de Schottky dans la chaleur spécifique.

Energétiquement, dans certains cas, il peut être plus avantageux aux atomes de ne pas migrer vers les sites intersticiels mais plutôt de venir se placer à la surface du cristal. Dans ces conditions, le cristal, toujours constitué de $N$ atomes, présente alors $n'$ ($n' \ll N$) lacunes d'énergie lacunaire $\varepsilon'$ ($\varepsilon' < \varepsilon$). On négligera toute évaporation.

**2.1.** Etablir le lien entre $n'$ et la température $T$ du cristal.

**2.2.** Calculer, à $T = 300$ K puis $T = 1200$ K, le nombre relatif de défauts dans un cristal de silicium ($\frac{N}{V} = 10^{24}$ cm$^{-3}$ et $\varepsilon' = 1$ eV).

**Physique Statistique**
**TD n$^o$9**
**Modèle simple de cristal paramagnétique: Températures négatives**

On considère $N$ ions de spin 1/2, et de moment magnétique $\mu$, fixés aux noeuds d'un réseau critallin. 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 $O_z$. Si on désigne par $\mu_{iz}$ la composante du $i$ème moment magnétique ($1 \leq i \leq N$) suivant $O_z$, celle-ci ne peut prendre que les valeurs $\mu$ correspondant aux deux états de spin $\pm 1/2$. On négligera l'interaction mutuelle des moments magnétiques.

**1)** On désigne par $N_+$ et $N_-$ le nombre de moments magnétiques parallèles et antiparallèles au champ $B$. Donner l'expression de l'énergie totale $E$ du cristal paramagnétique plongé dans le champ $B$ (on négligera tous les degrés de liberté du système, comme par exemple les vibrations des ions autour des noeuds du réseau). Donner le nombre total d'états microscopiques distincts $W_t$ du système de $N$ spins.

**2)** On se place dans l'ensemble microcanonique, c'est à dire que l'on suppose le cristal isolé. Calculer le nombre $W$ d'états accessibles pour une énergie donnée $E$.

3) Dans l'ensemble microcanonique, donner l'expression de l'entropie $S$ du cristal en fonction de $N$, $E$ et $\mathbf{B}$. $N$ étant de l'ordre du nombre d'Avogadro, utiliser la formule de Stirling pour simplifier cette expression. L'entropie calculée est-elle bien une grandeur extensive? Montrer que pour $N$ et $\mathbf{B}$ fixés, la fonction $S(E)$ présente un maximum; tracer la fonction $S(E)$.

4) Calculer la température $T$ du système en fonction de l'énergie $E$, pour $\mathbf{B}$ et $N$ fixés. En déduire l'expression des fractions de spins dans l'état parallèle, $n_+ = N_+/N$, et dans l'état antiparallèle, $n_- = N_-/N$, en fonction de $T$.

5) Tracer l'inverse de la température $1/T$ calculée au paragraphe précédent, en fonction de l'énergie totale $E$, sur tout le domaine de variation de $E$. La température peut prendre des valeurs *négatives*. Préciser l'intervalle d'énergie $E$ où $T$ est négative. Quelle est l'origine physique de ces températures négatives? Expliquer les raisons pour lesquelles la température du cristal est positive lorsque **tous** les degrés de liberté du système sont à l'équilibre thermodynamique.

Montrer que lorsque l'on met en contact thermique un cristal à température négative avec un corps "normal" (dont la température est positive), jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, c'est le cristal (de température négative) qui cède de l'énergie à l'autre corps et apparait donc comme étant le corps le plus "chaud".

6) On se place maintenant dans l'ensemble canonique: le cristal paramagnétique est supposé en contact thermique avec un thermostat à la température $T$. L'énergie $\epsilon_i$ de l'ion $i$ ($1 \leq i \leq N$) peut prendre les deux valeurs d'énergie correspondant aux deux états de spin $\pm 1/2$. Rappeler l'expression de ces niveaux d'énergie. Calculer la fonction de partition du cristal à la température $T$. En déduire l'énergie libre $F$, l'énergie interne $E$ et la chaleur spécifique $C_V$. Montrer que le résultat pour $E$ est compatible avec celui obtenu pour l'ensemble microcanonique. Tracer schématiquement la variation de $E$ et $C$ avec $T$.

7) Calculer la valeur moyenne de l'aimantation du cristal, $< M >$, et en déduire la susceptibilité $\chi \equiv (\partial < M > /\partial B)_T$; tracer schématiquement la variation de $< M >$ et de $\chi$ avec $B$ à $T$ constante. Montrer que la susceptibilité est proportionnelle à la fluctuation de l'aimantation $\Delta M^2 \equiv < M^2 > - < M >^2$ (théorème de fluctuation-dissipation).

Calculer la susceptibilité en champ nul, $\chi_o \equiv \lim_{(B\to 0)}\chi$, en fonction de la température. Commenter.

## Magistère de Physique

### TD° 10 Polarisation électrique d'un gaz de molécules polaires

On considère un gaz classique composé de $N$ molécules HCl, considérées comme rigides (on néglige les vibrations) dans une enceinte de volume $V$. Soit $m$ la masse et $I$ le moment d'inertie d'une molécule, et soit $\vec{\mu}$ le moment dipolaire électrique ($|\vec{\mu}| = 0,36.10^{-19}$ C.m).

1/ La température caractéristique de rotation étant de 15 K, expliquer dans quelles conditions les rotations peuvent être traitées classiquement.

2/ Dans le cas où le traitement classique est justifié, la position et l'orientation d'une molécule sont déterminées par 5 coordonnées : les 3 coordonnées cartésiennes du centre de masse et les angles $\theta$ et $\phi$ qui définissent l'orientation du vecteur $\vec{\mu}$. Si $\vec{p}_\theta$ et $\vec{p}_\phi$ désignent les quantités de mouvement conjuguées, l'énergie cinétique de rotation d'une molécule s'écrit :

$$K_{rot} = \frac{\vec{p}_\theta^2}{2I} + \frac{\vec{p}_\phi^2}{2I\sin^2\theta}$$

Calculer la fonction de partition canonique du gaz de $N$ molécules (supposées sans interaction), l'énergie libre $F$ et la chaleur spécifique $C_V$ à la température $T$.

3/ Le gaz est ensuite plongé dans un champ électrique extérieur uniforme $\vec{E}$ ($\vec{\mu}$ fait un angle $\theta$ avec $\vec{E}$). Ecrire le hamiltonien correspondant et calculer la fonction de partition canonique du gaz à température $T$. En déduire l'énergie libre $F$ et la chaleur spécifique $C_V$ du gaz.

4/ Calculer la polarisation électrique par unité de volume de ce gaz, définie par :

$$\vec{P} = \frac{N}{V} < \vec{\mu} >$$

où $< \vec{\mu} >$ désigne le moment dipolaire moyen d'une molécule en présence du champ $\vec{E}$ dont on choisira la direction comme axe polaire. Pour faire ce calcul, on exprimera d'abord la probabilité $\mathcal{P}(\Omega)d\Omega$ de trouver le dipôle d'un atome avec une orientation comprise dans l'élément d'angle solide $d\Omega$ autour de $\Omega$. Montrer que le module de $\vec{P}$ est donné par :

$$P = |\vec{P}| = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial F}{\partial E}\right)_{V,T}$$

5/ Montrer que dans la limite des faibles champs, $\vec{P}$ est proportionnel à $\vec{E}$. En déduire l'expression de la permittivité relative $\epsilon$, définie par :

$$\epsilon = \lim_{E\to 0}\left[1 + \frac{P}{\epsilon_0 E}\right]$$

6/ Calculer explicitement $\epsilon_r$ dans des conditions normales de température (T = 300 K) et de pression (pression atmosphérique).

## Magistère des Sciences de la Matière

**Physique Statistique**
**TD n$^o$11**
**L'oscillateur harmonique dans tous ses états.**

**I. L'oscillateur harmonique (classique) en Physique Statistique CLASSIQUE: espace des phases.**

**IA) Probabilité de présence:** On considère un système constitué par un oscillateur harmonique classique à une dimension, d'énergie fixée comprise entre $E$ et $E + \delta E$. On rappelle que le Hamiltonien $H$ de l'oscillateur harmonique, de masse m et de raideur $k$, s'écrit:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

où $x$ est la coordonnée de position de l'oscillateur et $p$ le moment conjugué (qui correspond ici à l'impulsion de l'oscillateur).

1) Donner les solutions $(x(t), p(t))$ des équations du mouvement correspondant à une énergie $E$ et tracer la trajectoire dans l'espace des phases.

2) Dessiner, dans l'espace des phases, la surface où se situent les états accessibles à ce système (lorsque l'énergie est comprise entre $E$ et $E + \delta E$).

3) Calculer la probabilité pour que l'oscillateur (d'énergie $E$ à $\delta E$ près) se trouve en un point d'abscisse comprise entre $x$ et $x + dx$.

**IB) Ergodicité:** On considère un oscillateur harmonique classique à une dimension. Sa position en fonction du temps est donnée par

$$x(t) = A.\cos(\omega t + \phi)$$

1) On suppose l'amplitude $A$ fixée tandis que **la phase $\phi$ est aléatoire**, toutes les valeurs entre 0 et $2\pi$ étant également probables. Trouver la probabilité $P(x)dx$ pour que, à l'instant $t$, l'oscillateur se trouve en un point d'abscisse comprise entre $x$ et $x + dx$. Tracer la courbe $P(x)$ en fonction de $x$. Comparer avec le résultat du IA.3).

2) Mêmes questions si, au lieu des valeurs de la phase $\phi$, ce sont celles de **l'abscisse** $x$ qui sont également probables (entre $-A$ et $+A$).

**IC)** On considère maintenant un système constitué de $N$ **oscillateurs harmoniques** à une dimension *indépendants*, dont les propriétés peuvent être décrites par la mécanique *classique*. Chaque oscillateur est caractérisé par une masse $m_i$ et une pulsation $\omega_i$ $(i = 1, 2...n)$. L'état de l'oscillateur $(i)$ est défini par la donnée de sa coordonnée de position $q_i$ et de son moment conjugué $p_i$, de sorte que la fonction de Hamilton du système s'écrit

$$H = \Sigma_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2.$$

1) Soit $\phi(E)$ le volume occupé dans l'espace des phases (à $2N$ dimensions) par les états du système dont l'énergie totale est inférieure à $E$. Donner l'*expression intégrale* de $\phi(E)$. Montrer que, par un changement de variable, le calcul de $\phi(E)$ se ramène à celui du volume de la sphère de rayon $\sqrt{E}$ dans un espace à $2N$ dimensions. Calculer $\phi(E)$.

2) Le système étant **isolé**, avec l'énergie $E$ (à $\delta E$ près), calculer son entropie et sa température micro-canoniques (*On rappelle qu'un "état" correspond ici à une cellule élémentaire d'aire h - constante de Planck - de l'espace des phases*).

3) Comment les résultats seraient-ils modifiés si la **température** $T$ du système était imposée par un thermostat (on donnera l'expression de la fonction de partition $Z$).

**II. Oscillateurs Quantiques** faiblement couplés.

On considère une assemblée de $N$ oscillateurs (discernables), dont chacun a des niveaux d'énergie quantifiée $(p+1/2).\epsilon$ $(p=0,1,2...)$. L'énergie totale de cette assemblée vaut $E=P.\epsilon$ (où $P$ est un entier), mais l'énergie de *chaque* oscillateur n'est pas fixée. On suppose que tous les microétats possibles ayant cette énergie sont équiprobables.

1) Donner le nombre d'états possibles du système.

2) Exprimer l'entropie statistique $S$, en particulier dans la limite $N\to+\infty$. En déduire la température $T$ et exprimer l'énergie $E$ en fonction de la température.

3) Comparer ces résultats avec ce qu'on obtient pour des oscillateurs classiques. Pour quelles valeurs de l'énergie, ou quel domaine de température, les résultats classique et quantique sont-ils équivalents?

**III. Le 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 du solide. On observe, expérimentalement que *à haute température* la capacité calorifique obeit à la loi de Dulong et Petit (indépendante de $T$), alors que *à basse température* (en-dessous d'une dizaine de Kelvin), elle se comporte en $T^3$. Einstein a montré, en 1907, à l'aide du modèle simple que nous allons maintenant étudier, 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!).

1) Exprimer l'énergie de chaque atome, de masse $m$.

2) Calculer la fonction de partition $Z$ d'un système de $N$ atomes dont la température serait imposée.

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

**IV. Le Modèle de Debye (1912).** Oscillateurs couplés.

*IV.A). Préliminaires.*

a) Rappeler l'expression des états d'énergie disponibles pour un oscillateur harmonique quantique, et interpréter ces niveaux en terme de "phonons". L'oscillateur étant en contact avec un bain thermique à la température $T$, calculer le nombre moyen de phonons, l'énergie moyenne et la chaleur spécifique $C_v$. Expliquer pourquoi le potentiel chimique des phonons est zéro. Trouver $C_v$ dans la limite $T\to 0$ et $T\to\infty$. Donner la température caractéristique de ce changement de régime.

b) On considère un système de deux particules et trois ressorts fixés entre deux supports rigides. Les déplacements de chacune des particules par rapport à leur position d'équilibre sont notés $u_1$ et $u_2$.

Montrer que les équations du mouvement (dans la limite classique) peuvent s'écrire sous la forme de deux équations décrivant des oscillateurs harmoniques indépendants:

$$\ddot{X} = -\omega_1^2 X \tag{1}$$

$$\ddot{Y} = -\omega_2^2 Y \tag{2}$$

où les modes propres sont:

$$X = u_1 + u_2 \tag{3}$$

$$Y = u_1 - u_2 \tag{4}$$

Tracer $C_v$ en fonction de $T$.

*IV.B). Modèle de Debye à une dimension.*

a) On prend une chaine bouclée, constituée de $N$ atomes connectés les uns aux autres par des ressorts de raideur $k$. La séparation entre les atomes à température nulle est $d$. Montrer que si l'on écrit la position du $n^{ième}$ atome $x_n = nd + u_n$, les **équations du mouvement** peuvent s'écrire :

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

Montrer que les modes $\tilde{u}_q$ définis par $u_n = \tilde{u}_q e^{i(qnd-\omega t)}$ sont les modes propres du système, et préciser la relation de dispersion $\omega(q)$.

b) Comme la chaine est bouclée, les conditions au bord sont périodiques: $u_{N+1} = u_1$. En déduire qu'il y a $N$ modes indépendants, et que la longueur d'onde minimale est égale à $2d$.

Tracer la **courbe de dispersion** $\omega(q)$ en fonction de $q$. Quelle est la fréquence maximale $\omega_{max}$?

c) Déduire de ce qui précède que seuls les modes de basse fréquence contribuent à la **capacité calorifique** $C_v$ dans la limite $T \to 0$.

Lorsque $N$ est grand, le système ressemble à un milieu continu (le "jellium"). Montrer que **dans la limite** $T \to 0$, on peut remplacer la véritable relation de dispersion par une dispersion linéaire. Donner alors la densité d'états $g(\omega)$ pour le "jellium", et la nouvelle fréquence maximale $\omega_D$. Montrer que $\omega_D > \omega_{max}$.

En déduire l'expression de $C_v$:

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

Dans quelles limites cette expression est-elle valable?

Calculer $C_v$ à basse et à haute température.

On donne

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

# TD° 12
# COEFFICIENTS D'EINSTEIN - EMISSION STIMULEE

Considérons un ensemble de $N$ atomes identiques (un gaz par exemple) placés dans une enceinte maintenue à la température $T$. Supposons que chaque atome possède deux niveaux d'énergie électroniques $E_1$ et $E_2$ et notons $\varepsilon = E_2 - E_1 > 0$. Vis-à-vis de leur fonction d'onde électroniques "internes" (c'est-à-dire celle gérant leurs transitions d'un état à l'autre), ces atomes peuvent être considérés comme discernables (l'indiscernabilité apparaît aux niveaux de leurs translations). Par ailleurs, l'enceinte est le siège d'un rayonnement thermique interagissant avec les atomes. Dans ces conditions, il intervient a priori deux processus d'intéraction :

- un atome, dans l'état $E_1$, peut absorber un photon d'énergie $\varepsilon = h\nu$ et passer dans l'état $E_2$.

Ce processus est d'autant plus probable que la densité de photon au voisinage de l'atome est plus élevée. On peut alors écrire la probabilité d'excitation, par unité de temps, sous la forme :

$$P_{12} = B\ u(\nu) \quad \text{où} \quad u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3(e^{\beta h\nu} - 1)} \quad . \tag{1}$$

$B$ est un coefficient d'absorption induite et $u(\nu)$ la densité spectrale volumique d'énergie associée au rayonnement (loi de Planck).

- un atome, dans l'état $E_2$, peut retomber spontanément dans son état fondamental $E_1$ et émettre un photon d'énergie $\varepsilon = h\nu$.

Cette transition étant spontanée, la probabilité qui lui est associée est indépendante de l'état du rayonnement dans l'enceinte. On note cette probabilité (par unité de temps) :

$$P_{21} = A \quad . \tag{2}$$

**1.** Etablir le système d'équation régissant l'évolution des nombres $N_1$ et $N_2$ d'atomes occupant respectivement les états d'énergies $E_1$ et $E_2$.

**2.** Préciser la répartition $(N_1, N_2)$ des atomes, à l'équilibre thermique, en la déduisant de l'évolution décrite à la question précédente.

Cette distribution est-elle compatible avec celle que prévoit l'approche "canonique" ?

**3.** Afin de concilier ces deux approches, Einstein supposa l'existence d'un troisième processus d'interaction selon lequel, la transition du niveau $E_2$ au niveau $E_1$, pourrait être induite par un photon d'énergie $\varepsilon = h\nu$ (émission stimulée).

Ainsi, comme pour l'absorption induite, la probabilité, par unité de temps, relative à ce phénomène pourra s'écrire :

$$P'_{21} = B'u(\nu) \quad . \tag{3}$$

Etablir le système d'équations décrivant l'évolution résultant des trois processus. Caractériser l'état d'équilibre entre atomes et rayonnement.

**4.** Préciser les conditions portant sur les coefficients $A, B$ et $B'$, pour que le point de vue "interaction matière-rayonnement" devienne compatible avec l'approche "canonique" de l'ensemble des $N$ atomes thermalisé.

**5.** Contrairement à l'émission spontanée, l'émission induite possède des caractéristiques (fréquence, direction et polarisation) bien définies et qui sont fixées par celles de la radiation qui a stimulé cette émission.

On soumet les $N$ atomes à un rayonnement, dirigé selon l'axe $(Ox)$, et d'une intensité de $n$ photons par unité de temps.

A quelle condition le flux réemis devient-il plus intense que le flux incident (on supposera que chaque photon incident interagit avec chacun des atomes) ?

**6.** Déterminer la longueur d'onde $\lambda_c$ correspondant à l'"équipartition" des processus spontané et induit, à la température $T$.

Quelle température conduit à cette égalité si l'on se fixe $\lambda_c$ à 1 $\mu$m ?

Calculer $\lambda_c$ à la température ambiante.

**TD n$^o$13**
**STATISTIQUES DE FERMI-I: Gaz d'Electrons.**

I. Généralités.

Donner le facteur d'occupation (quantique) $f(\epsilon)$ des états d'énergie $\epsilon$ pour des Fermions.

Les Fermions sont ici des électrons libres susceptibles de se mouvoir dans une boite de volume $\Omega$. Ils répondent à l'équation de Schrödinger. En remarquant la quantification des impulsions dûe aux conditions aux limites, calculer la densité d'état $\mathcal{D}(\epsilon)$ des niveaux à une particule pour cet ensemble de Fermions (à 1D, 2D, et 3D).

I.1) **Température nulle.**

a) Déduire du calcul de $\mathcal{D}(\epsilon)$ l'expression de l'énergie de Fermi à 1D, 2D et 3D, pour un système de $N$ fermions sans interactions contenus dans une boite de côte $L$, à température nulle. En déduire l'expression de la température de Fermi, $\theta_F$.

Application numérique: Electrons de conduction dans le Cuivre.

$n = N/\Omega = 8,4.10^{28} m^{-3}$, $m_e = 10^{-30} kg$, $h = 2\pi.10^{-34} J.s$, $\Omega \approx 10^{-3} m^3$

Vérifier que l'on peut traiter ces electrons dans l'approximation non-relativiste.

b) Donner l'énergie du fondamental (énergie interne à température nulle) et la comparer à l'énergie de Fermi. Quelle serait cette énergie moyenne si le principe de Pauli ne s'appliquait pas?

c) Calculer la pression à température nulle pour des Fermions. Interpréter.

I.2) **Basses températures:** gaz d'electrons "dégénéré".

a). On rappelle le développement de Sommerfeld:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1} = \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon.g(\epsilon) + \sum_{n=0}^{\infty} \beta^{-(2n+2)}.g^{(2n+1)}(\mu).(2-2^{-2n}).\zeta(2n+2)$$

avec $\zeta$, fonction de Riemann: $\zeta(2) = \pi^2/6$, $\zeta(4) = \pi^4/90$, ...

Donner l'expression du potentiel chimique $\mu(T)$, en fonction de l'énergie de Fermi $\epsilon_F$.

Donner une expression pour $U(T)$. Interpréter.

En déduire la capacité calorifique $C_v$ à volume constant, et la dépendance de l'entropie $\Delta S$ en fonction de la température. Etudier en particulier le cas 2D.

b). Température de Fermi: Donner l'expression de la température de Fermi. Celle-ci sépare un traitement classique et un traitement quantique du gaz d'électrons.

II) Application: **Les Naines Blanches.**

Les naines blanches sont des étoiles de brillance anormale pour leur couleur. Elles sont composées principalement d'Hélium et la température est de l'ordre de $10^{7o}K$. Ce sont des étoiles très denses: leur masse est de l'ordre de celle du soleil $10^{30}kg$, mais la densité est de l'ordre de $10^{10}kg/m^3$. Montrer que l'on s'attend à ce que les atomes d'Hélium soient totalement ionisés et montrer que le gaz d'électrons à $10^7K$ peut être considéré comme un gaz d'électrons à température nulle.

**TD° 14**
**STATISTIQUES DE FERMI-II**

# 1 Paramagnétisme de Pauli.

Les électrons possèdent un moment magnétique $\vec{\mu}_B$, quantifié dans la direction $\hat{\underline{z}}$ selon: $\vec{\mu}_B = \pm\mu_B\hat{\underline{z}}$. En présence de champ magnétique $\vec{B} = B\hat{\underline{z}}$ les électrons acquièrent une énergie magnétique $\mp\mu_B B$ correspondant au moment aligné parallèlement ou anti-parallèlement au champ, et possèdent donc une énergie totale:

$$E = \epsilon \mp \mu_B B, \tag{1}$$

où $\epsilon$ désigne l'énergie cinétique.
Dans l'approximation des électrons libres, et en absence de champ, la densité d'états d'énergie s'écrit $g(\epsilon) = \alpha\ \epsilon^{1/2}$. Chaque état de translation est doublement dégénérée et contient les 2 états quantiques ($\pm\mu_B\hat{\underline{z}}$). 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 dégénéréscence entre $\pm\mu_B\hat{\underline{z}}$ est levée.
   Tracer la densité d'états $g^{\pm}(E)$ pour les électrons avec spin parallèle et antiparallèle au champ.
   Trouver, à $T = 0$, les expressions des nombres $N^+$ et $N^-$ d'électrons de spin parallèle et antiparallèle. (on fera une approximation utilisant la valeur numérique ($\mu_B B/k_B \sim 1K$ par Tesla).

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

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

# 2 Niveaux donneurs dans un semiconducteur.

Dans un semiconducteur, les impuretés (donneurs) créent des sites électroniques localisés spatialement. On peut traiter ces états pratiquement comme des 'cellules' (localisées dans l'espace-k) pour les électrons libres, dont nous avons parlé en cours. Chaque site localisé est composé de deux états quantiques avec spin 'up' et spin 'down' et le système peut accueillir un électron dans chaque état quantique. Ici, il faut de plus prendre en compte l'interaction coulombienne $U$ entre deux électrons occupant le même site.

Un semiconducteur contient $n_d$ sites, ayant chacun une énergie associée $\epsilon_d$ et une énergie d'interaction $U$ entre deux électrons. Le cristal joue le rôle de réservoir d'électrons et les donneurs peuvent être étudiés dans l'ensemble grand canonique.

1. Exprimer la grande fonction de partition $\Phi(T, \mu)$ et former l'expression du nombre moyen $f$ d'électrons sur un site.
   Calculer le nombre moyen d'électrons dans la bande de donneurs.

2. Montrer que, dans la limite $U \to \infty$,

$$f = \frac{1}{\frac{1}{2}\exp\beta(\epsilon_d - \mu) + 1}. \tag{2}$$

3. Montrer que, dans la limite $U \to 0$,

$$f = \frac{2}{\exp\beta(\epsilon_d - \mu) + 1}. \tag{3}$$

   Commenter cette dernière expression.