

TD 3 : L'ensemble microcanonique

1 Ergodicité de l'oscillateur harmonique

Le Hamiltonien de l'oscillateur harmonique classique à une dimension s'écrit

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

- ▷ **1-1** Donner l'équation horaire $q(t)$ et $p(t)$, avec les conditions initiales $q(0) = q_0$ et $p(0) = 0$.
- ▷ **1-2** Exprimer la moyenne *temporelle* $\langle f \rangle_t$ d'une fonction $f(q, p)$ en fonction d'une intégrale sur la phase $\phi = \omega t$. En déduire la moyenne et la variance de la position q .

L'énergie de l'oscillateur harmonique ne dépend que de l'amplitude q_0 et est indépendante de la phase $\phi(t)$. On peut donc étudier un ensemble statistique d'oscillateurs harmoniques, à l'énergie E (amplitude q_0 fixée) à δE près, de phases (microétats) différentes, équiprobables dans l'ensemble microcanonique.

- ▷ **1-3** Donner l'expression du nombre $\Omega(E)$ de microétats dont l'énergie est comprise entre E et $E + \delta E$. En déduire la probabilité $dP = \rho(q, p)dqdp$ que le système soit dans le microétat (q, p) à dq et dp près.
- ▷ **1-4** Exprimer la moyenne d'ensemble $\langle f \rangle_{ens}$ de la fonction $f(q, p)$ et effectuer le changement de variables $(q, p) \rightarrow (q_0, \phi)$. Intégrer sur la variable q_0 et en déduire que $\langle f \rangle_{ens} = \langle f \rangle_t$, autrement dit que le système est ergodique.

2 Système d'oscillateurs harmoniques

On considère un système constitué de $N \gg 1$ oscillateurs harmoniques *classiques* de pulsation ω à une dimension, discernables et *indépendants*. Ce système est isolé, son énergie étant comprise entre E et $E + \delta E$.

- ▷ **2-1** Ce système est-il ergodique ?
- ▷ **2-2** En vous appuyant sur les résultats obtenus au TD 2, donner l'expression de l'entropie du système. Est-elle bien extensive ?
- ▷ **2-3** En déduire la relation entre l'énergie et la température, ainsi que la chaleur spécifique du système.

3 Le gaz parfait classique

Un gaz *parfait* à l'équilibre est constitué de N particules de masse m enfermées dans une enceinte de volume V et d'énergie totale égale à E (à δE près).

3.1 Particules discernables

Comme dans le TD 2, on suppose que les particules du gaz sont *discernables*.

▷ **3-1** Ce système est-il ergodique ?

▷ **3-2** Rappeler l'expression du nombre $\Omega(E, V, N)$ de microétats compris entre E et $E + \delta E$.

▷ **3-3** Donner l'expression de l'entropie S_d du gaz parfait. Montrer que la contribution provenant de l'incertitude sur l'énergie δE est négligeable devant les autres termes. En utilisant la formule de Stirling montrer que l'on a :

$$S_d(E, V, N) = Nk \ln \left(\frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right) + \frac{3}{2} Nk + O(\ln N). \quad (1)$$

L'entropie S_d est-elle bien extensive ?

▷ **3-4** Calculer la température en fonction de l'énergie à partir de l'expression (1) de l'entropie. En déduire la chaleur spécifique à volume constant C_V que l'on comparera aux données expérimentales suivantes mesurées à 300 K : Pour l'argon et l'hélium $C_V = 12,47 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ et pour l'air $C_V = 20,85 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

▷ **3-5** Donner l'expression de la pression p et retrouver la loi des gaz parfaits.

3.2 Particules indiscernables

On suppose à présent que les particules sont *indiscernables*.

▷ **3-6** Comment $\Omega(E, V, N)$ est-il modifié ? Donner alors l'expression de l'entropie correspondante $S_i(E, V, N)$. L'entropie S_i est-elle bien extensive ?

▷ **3-7** Les expressions de la température, de la chaleur spécifique à volume constant et de la pression sont-elles modifiées dans le cas de particules indiscernables ?

3.3 Distribution de vitesses de Maxwell-Boltzmann

▷ **3-8** Montrer que la probabilité pour qu'une particule donnée ait une impulsion comprise entre \mathbf{p} et $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ s'écrit

$$P(\mathbf{p}) = \left(\frac{V}{h^3} \right) \frac{\Omega(E - \mathbf{p}^2/2m, V, N - 1)}{\Omega(E, V, N)}. \quad (2)$$

En déduire que dans la limite $N \rightarrow \infty$.

$$P(\mathbf{p}) = \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2mkT} \right)}. \quad (3)$$

4 Cristal paramagnétique, températures négatives et anomalie de Schottky

Un cristal est constitué de N ions de moment magnétique μ , localisés aux nœuds d'un réseau cristallin placé dans un champ magnétique uniforme et constant \mathbf{B} dirigé selon Oz . On négligera les interactions entre les moments magnétiques et on ne prendra en compte que l'interaction des moments magnétiques avec le champ \mathbf{B} . Les valeurs propres d'une composante du moment magnétique d'un porteur sont notées $\pm\mu$ (spin $1/2$). Le système est supposé *isolé*. On désigne par N_+ et N_- les nombres de moments magnétiques parallèles et antiparallèles au champ \mathbf{B} . On négligera les degrés de liberté autres que le spin.

- ▷ **4-1** Pour quelle raison les ions sont-ils discernables ?
- ▷ **4-2** Donner l'expression de l'énergie totale E du système en fonction de N_+ et N_- . Exprimer N_+ et N_- en fonction de N et $\epsilon = \frac{E}{N\mu B}$.
- ▷ **4-3** Calculer le nombre total $\Omega(E, B, N)$ de microétats accessibles au système en fonction de N et ϵ .
- ▷ **4-4** Donner l'expression de l'entropie S du cristal dans la limite $N_+, N_- \gg 1$. L'entropie calculée est-elle extensive? Montrer que pour N et \mathbf{B} fixés, la fonction $S(E)$ présente un maximum. Tracer la fonction $S(E)$.
- ▷ **4-5** 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 parallèles, $n_+ = N_+/N$, et antiparallèles, $n_- = N_-/N$, en fonction de T .
- ▷ **4-6** Tracer la température T du système en fonction de l'énergie E sur tout son domaine de variation possible. La température peut prendre des valeurs négatives. Préciser dans quel domaine d'énergie E . Quelle est l'origine de ce phénomène? Donner la raison pour laquelle la température du cristal est toujours positive lorsque tous les degrés de liberté du système (ceux de vibration des ions autour des nœuds du réseau, par exemple) sont pris en compte.
- ▷ **4-7** Calculer l'aimantation M du système, en déduire l'expression de son énergie et tracer ces deux grandeurs en fonction de la température pour $T > 0$. Calculer sa susceptibilité magnétique : $\chi \hat{=} \lim_{B \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)$.
- ▷ **4-8** Calculer la chaleur spécifique $C = dE/dT$ du système et donner l'allure de la courbe $C(T)$. Que constate-t-on ?

5 Entropie de Gibbs

Dans le cadre d'une expérience réunissant deux sous-expériences *non indépendantes* (par exemple la mesure de deux quantités effectuée sur deux systèmes en interaction) on introduit la probabilité jointe P_{ij} que le résultat soit a_i pour l'expérience 1 et b_j pour l'expérience 2. De plus on définit $P_i^{(1)}$ la probabilité pour que le résultat de l'expérience 1 soit a_i , *indépendamment* du résultat obtenu dans l'expérience 2. De même pour $P_j^{(2)}$.

- ▷ **5-1** Donner l'expression de $P_i^{(1)}$ et $P_j^{(2)}$ en fonction des probabilités $\{P_{ij}\}$. Vérifier la normalisation des probabilités $P_i^{(1)}$ et $P_j^{(2)}$.
- ▷ **5-2** Donner l'expression de l'entropie de Gibbs totale $S_G^{(12)}$ associée à l'expérience double et des entropies $S_G^{(1)}$ et $S_G^{(2)}$ associées aux expériences 1 et 2.
- ▷ **5-3** On cherche à comparer $S_G^{(12)}$ et $S_G^{(1)} + S_G^{(2)}$. Montrer que :

$$S_G^{(12)} - (S_G^{(1)} + S_G^{(2)}) = k \sum_{i,j} P_{ij} \ln \frac{P_i^{(1)} P_j^{(2)}}{P_{ij}}. \quad (4)$$

- ▷ **5-4** Démontrer l'inégalité $\ln x \leq x - 1$. En déduire que $S_G^{(12)} \leq S_G^{(1)} + S_G^{(2)}$. Commenter.