

Physique statistique – TD 3

Ensemble canonique

CPES – L3

1 Généralités sur l'ensemble canonique

On considère un système fermé couplé à son environnement qui impose une température T . (On remarque que c'est bien la température qui est imposée ici et non l'énergie totale.) On peut montrer que la probabilité de trouver le système dans une configuration \mathcal{C} s'écrit :

$$P(\mathcal{C}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(\mathcal{C})} \quad (1)$$

avec $\beta = 1/(k_B T)$. Le facteur Z est appelé *fonction de partition*.

1. Écrire formellement la définition de Z .
2. Que vaut l'énergie moyenne $\langle E \rangle$? Comment s'exprime-t-elle en fonction de Z et β .
3. Même question pour la variance de l'énergie, $\sigma^2(E)$.
4. En utilisant la définition de Shannon de l'entropie, exprimer l'entropie du système en fonction de $\langle E \rangle$ et Z .
5. Rappeler la définition de l'énergie libre de Helmholtz F . Exprimer cette dernière en fonction de Z .
L'énergie libre F est la quantité « naturelle » dans l'ensemble canonique (température fixée), de même que l'entropie l'est dans l'ensemble microcanonique (énergie fixée).
6. Quelle est la définition de la capacité calorifique C ? Comment s'exprime-t-elle ici en fonction de Z et de β ?
7. Montrer qu'il existe une relation entre la capacité calorifique et la variance de l'énergie. Ce résultat est connu sous le nom de théorème de fluctuation-dissipation.
8. Supposons que le système est constitué de N particules indépendantes et discernables, associées au même espace de configurations. On appelle z la fonction de partition d'une particule. Comment s'exprime Z en fonction de z et N ? Que se passe-t-il si les particules sont indiscernables?

2 Le modèle d'Einstein pour la capacité calorifique des solides

1. On rappelle la formule de Sackur-Tétrode pour l'entropie microcanonique du gaz parfait :

$$S = Nk_B \left[\ln \left(\frac{1}{\rho} \left(\frac{4\pi m\epsilon}{3h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (2)$$

Que vaut la capacité calorifique dans ce cas là?

Le théorème d'équipartition de l'énergie donne $C = \frac{k_B T}{2} \times [\text{nombre de degrés de liberté}]$. Pour le gaz parfait, on a $3N$ degrés de liberté (quantité de mouvement de chaque particule, dans chaque direction). Pour un solide, on s'attend à ce que la position des particules contribue également, ce qui donne $6N$ degrés de liberté, et donc $C = 3Nk_B$.

Ce résultat est connu sous le nom de loi de Dulong et Petit. Malheureusement, il est battu en brèche par des résultats expérimentaux, en particulier à basse température. Pour expliquer ces observations, Einstein propose une théorie basée sur les oscillateurs harmoniques quantiques¹. Plutôt que de suivre les calculs historiques, nous proposons un calcul plus simple basée sur les connaissances actuelles de la mécanique quantique.

2. Rappeler les états propres, quantifiés par un nombre n , d'un oscillateur harmonique quantique de pulsation ω . Quelles sont les valeurs prises par n ? Et les énergies E_n associées?
3. Ces états n'étant pas dégénérés, quelle est la probabilité de trouver un oscillateur harmonique dans l'état n à une température T ?
4. Que vaut la fonction de partition d'un oscillateur harmonique?
5. Calculer la valeur moyenne de l'énergie d'un oscillateur.
6. Combien y a-t-il d'oscillateurs harmoniques quantiques (unidimensionnels) dans un solide de N particules?
7. Calculer la capacité calorifique C de ce solide.
8. Montrer que dans le régime de haute température, on retrouve la loi de Dulong et Petit : $C = 3Nk_B$.

1. <http://einsteinpapers.press.princeton.edu/vol2-trans/228>