

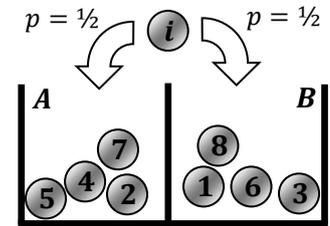
## SÉRIE DE TRAVAUX DIRIGÉS N° 04

### ENSEMBLE MICROCANONIQUE ET CANONIQUE

#### EXERCICE 01 :

On répartit au hasard  $N$  billes discernables dans deux boîtes identiques  $A$  et  $B$ . Les probabilités de mettre une bille en  $A$  ou en  $B$  sont toutes deux égales à  $1/2$ .

- Calculer le nombre de configurations différentes pour lesquelles on a  $N_A$  billes dans la boîte  $A$ , puis la probabilité  $P(N_A)$  d'avoir  $N_A$  particules dans la boîte  $A$ .
- On cherche à déterminer la position  $N_A^{\max}$  du maximum de  $P(N_A)$ . Pour cela, on cherche de manière équivalente le maximum de  $\ln(P(N_A))$  en l'exprimant à l'aide de l'approximation de Stirling.
- $P(N_A)$  étant symétrique autour de  $N/2$ , on réécrit  $P$  en fonction de la variable  $\delta_A$  définie par  $\delta_A = N_A - N/2$ . En utilisant cette nouvelle variable, montrer que  $\langle N_A \rangle$ , la valeur moyenne de  $N_A$  est égale à la valeur la plus probable.
- Calculer le rapport  $\ln \left[ \frac{P(N/4)}{P(N_A^{\max})} \right]$  dans l'approximation de Stirling.
- Comment évolue ce rapport quand  $N$  décroît.



#### EXERCICE 02 :

Un cristal ionique est constitué de deux types d'atomes différents :  $N$  atomes de type  $A$  et  $N$  atomes de type  $B$ . Dans ces  $2N$  atomes se répartissent  $N$  électrons de spin haut, comme le montre la figure 1. Quand les électrons se situent sur un atome de type  $A$ , leur énergie est nulle (0). Quand les électrons se situent sur un atome de type  $B$ , ils ont une énergie  $\epsilon$ .

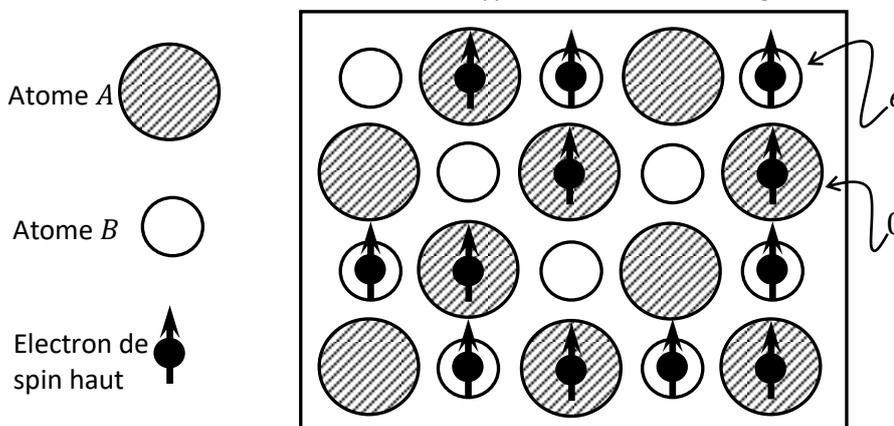
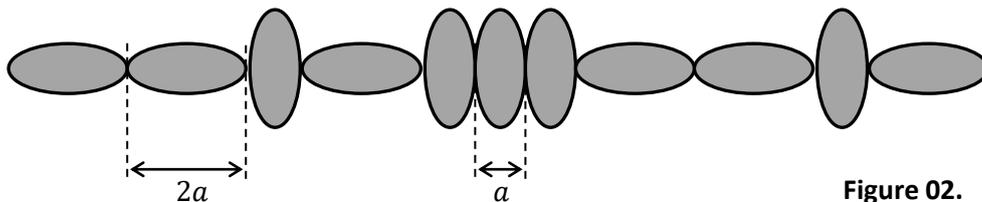


Figure 1.

- On note  $n$  le nombre d'électrons situés sur des atomes de type  $B$ . trouver une relation entre l'énergie  $E$  du système et  $n$ .
- Calculer le nombre d'états possibles du système  $\Omega(n)$  pour un nombre  $n$  fixé. Il faut pour cela calculer le nombre de façons de placer  $n$  électrons sur les sites de type  $B$  **et calculer** le nombre de façon de placer les électrons restants sur les sites de type  $A$ .
- En déduire l'entropie  $S(n)$  du système puis la température  $T$  en fonction de  $E$ .
- En inversant la relation  $T(E)$ , trouver  $E(T)$  puis  $n(T)$ .
- Etudier les limites quand  $T \rightarrow 0$  et  $T \rightarrow \infty$  de  $n(T)$  puis tracer  $n(T)$  en fonction de  $T$ .

**EXERCICE 03 :**

Considérons un polymère formé en connectant  $N$  molécules de forme ovale en une chaîne unidimensionnelle. Chaque molécule peut s'aligner dans la chaîne soit selon son grand axe (de longueur  $2a$ ) soit selon son axe court (de longueur  $a$ ) comme le montre la figure 02. L'énergie des monomère (molécules) alignés selon le grand axe (position horizontale) est considérée comme nulle  $\epsilon_H = 0$  et l'énergie des monomère alignés selon l'axe court (position verticale) est égale à  $\epsilon_V = -\epsilon$  ( $\epsilon$  étant une valeur positive).

**ENSEMBLE MICROCANONIQUE.**

Si on note  $n$  le nombre de monomère ayant une position verticale (axe court).

1. Quelle est l'énergie totale  $E$  de la chaîne ?
2. Dans le cas où  $N \gg 1$  et  $n \gg 1$ . Montrer que l'entropie est donnée par :

$$S = k_B \left( N \ln \left( \frac{N}{N-n} \right) - n \ln \left( \frac{n}{N-n} \right) \right)$$

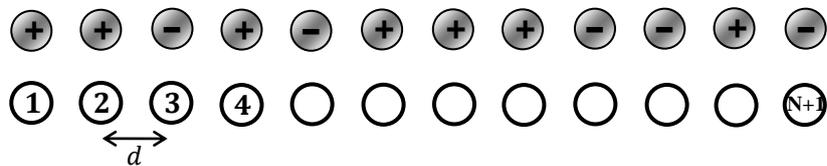
3. Calculer la température  $T$  de la chaîne, puis écrire  $n$  en fonction de la température.

**ENSEMBLE CANONIQUE.**

4. Calculer la fonction de partition  $Z$  de la chaîne de polymère.
5. En déduire l'énergie interne  $U = \bar{E}$  de la chaîne.
6. Calculer l'énergie libre  $F$  (chaque monomère est localisé dans la chaîne).
7. Calculer l'entropie  $S$ .
8. Calculer à partir de la question 5. la capacité calorifique à longueur constante  $C_L$  (cas unidimensionnel).
9. Quelles sont les probabilités  $P_H$  et  $P_V$  pour qu'un monomère soit aligné, respectivement, suivant son grand axe ou suivant son petit axe ?
10. Quelle est la longueur  $L$  d'une chaîne ayant  $n$  monomères en position verticale ?
11. Calculer la longueur moyenne de la chaîne notée  $\bar{L}$ .
12. Calculer la variance de  $L$ .

**EXERCICE 04 : (Travail personnel)**

Nous considérons un modèle simple de particules chargées sur un réseau en une dimension. Il y a deux types de particules, de charge positive ou négative. Nous plaçons  $N + 1$  particules sur un réseau unidimensionnel de  $N + 1$  sites (tous occupés) comme le montre la figure ci-dessous.



Les charges identiques se repoussent et ont une énergie potentielle  $+\epsilon > 0$ . Les charge de signes opposées s'attirent et ont une énergie potentielle  $-\epsilon < 0$ . On ne considère que les interactions par paires plus proches voisins.

**ENSEMBLE MICROCANONIQUE.**

1. Quel est le nombre total de configurations pour les particules.
2. Quel est le nombre total  $\Omega_{\text{tot}}$  de configurations pour l'énergie.
3. Quelle est le nombre de configuration possibles où nous avons  $n$  paires de charges identiques voisines ( $n$  énergies potentielles de valeur  $+\epsilon$ ), quelle est alors l'énergie  $E_n$  du système et l'entropie correspondante  $S_n$ .
4. Exprimer l'entropie  $S_n$  en fonction du rapport ( $\alpha = E_n/N \cdot \epsilon$ ) dans l'approximation de Stirling.
5. En déduire la température  $T$  et la pression  $p$ , et l'équation d'état du système.  
(La distance entre deux sites est notée  $d$ , le volume (unidimensionnel) du réseau est donc  $V = N \cdot d$ .)
6. Dans le cas où il y a très peu de charges identiques voisines ( $n \ll N$ ), montrer que l'équation d'état trouvée en (5) se ramène à  $p \cdot V = n \cdot k_B T$ . Justifier.
7. En gardant le deuxième terme du développement en série du logarithme dans la question précédente, calculer la correction de l'équation d'état sous la forme de l'équation de Van der Waals  $\left(p + \frac{a}{(V/n)^2}\right) \left(\frac{V}{n} - b\right) = k_B T$  et calculer  $a$  et  $b$ .

**ENSEMBLE CANONIQUE.**

8. Calculer la fonction de partition  $Z$  du système précédent dans l'ensemble canonique.
9. Calculer l'énergie moyenne  $\bar{E} = U$  et la chaleur spécifique à volume constant  $C_V$ . Comparer le résultat avec celui obtenu en (3).

**EXERCICE 05 :**

On considère un système de  $N$  spin identiques,  $S_i$ ,  $1 \leq i \leq N$ . Chaque spin peut prendre trois valeurs  $-1$ ,  $0$  et  $+1$ . L'énergie du système quand on applique un champ magnétique externe  $B$  est

$$H = -\mu B \sum_{i=1}^N S_i$$

Où  $\mu$  est le moment magnétique associé au spin.

1. Calculer la fonction de partition  $Z$  pour ce système.
2. En déduire l'énergie moyenne  $E$  du système.
3. Que valent les probabilités  $P_-$ ,  $P_0$  et  $P_+$  pour qu'un spin prenne respectivement les valeurs  $-1$ ,  $0$  et  $+1$  ?
4. Utiliser ces valeurs pour calculer la magnétisation moyenne du système  $M$  où

$$M = \mu \sum_{i=1}^N \langle S_i \rangle$$

Discuter les limites de  $M$  quand  $T \rightarrow 0$  et  $T \rightarrow \infty$ .

5. Calculer la capacité calorifique à volume constant  $C_V$ . Quelles sont les limites à haute et basse températures de  $C_V$  ?

**EXERCICE 06 :**

L'énergie d'un oscillateur harmonique à une dimension en mécanique quantique est donnée par :

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec} \quad n = 0, 1, 2 \dots$$

$\omega$  est la pulsation de l'oscillateur.

On considère un système composé de  $N$  oscillateurs harmoniques indépendant mais discernables.

1. Calculer la fonction de partition  $z$  d'un oscillateur, puis en déduire la fonction de partition  $Z$  du système.
2. Trouver à partir de  $Z$  l'énergie libre  $F$  et l'énergie interne  $U$  du système.
3. En déduire la capacité calorifique à volume constant  $C_V$ .
4. Représenter  $C_V$  en fonction de  $\frac{\hbar\omega}{k_B T}$ .

**EXERCICE 07 :**

On modélise un solide cristallin par  $N \gg 1$  particules *indépendantes* (ions ou atomes) vibrant autour de leurs positions moyennes avec la même pulsation  $\omega$ . On suppose ce solide en équilibre thermique avec un thermostat de température  $T$ .

On rappelle que l'énergie de vibration d'un oscillateur harmonique de pulsation  $\omega$  s'écrit :

$$\epsilon_{n,p,q} = \hbar\omega(n + p + q)$$

$n, p, q$  sont les trois nombres quantiques associés aux trois degrés de vibration.  $(n, p, q) \in \mathbb{N}^3$ .

1. Exprimer la fonction de partition du cristal  $Z$  à l'aide de la fonction de partition  $z$  d'une particule dans le cas de particules discernables.
2. Calculer  $z$  et montrer que  $z$  ne dépende que de  $\frac{\theta_E}{T}$  où  $\theta_E$  est une température caractéristique (dite « température d'Einstein » ou « température de vibration ») que l'on définira.
3. En déduire l'énergie interne  $U$  du solide.
4. Quelle est l'énergie moyenne d'une particule lorsque  $T \gg \theta_E$  ?
5. Exprimer la capacité thermique à volume constant  $C_V(T)$  que l'on tracera en fonction de la température.
6. Vers quelle valeur tend  $C_V(T)$  lorsque  $T \gg \theta_E$  ?
7. Calculer l'énergie libre  $F$  du cristal formé par ces  $N$  particules.
8. En déduire l'entropie  $S$  du système.

On peut utiliser :

$$1 + x + \dots + x^n = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x} \quad \text{et} \quad \sum_{n=0}^{+\infty} x^n = \lim_{n \rightarrow \infty} \left( \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x} \right)$$