Examen partiel de Physique statistique

14 mars 2019

Durée de l'épreuve : **2 heures.**

L'utilisation de documents, téléphones portables, calculatrices, ... est interdite.

Recommandations :

Lisez attentivement l'énoncé et **rédigez** *succinctement* et *clairement* votre réponse.
Vérifiez vos calculs (analyse dimensionnelle, etc) ; n'oubliez pas de vous **relire**.

⚠ Pensez aux **informations en annexe** ⚠

Question de cours : Entropie (~ 15mn)

1/ Soit un ensemble de probabilités d'occupation des microétats $\{P_\ell\}$. Donner la formule de Gibbs-Shannon pour l'entropie de cette distribution, $S(\{P_\ell\})$.

2/ Déduire l'expression de l'entropie microcanonique S^* en appliquant la formule au cas de la distribution microcanonique $P^*_\ell = 1/\Omega$ pour $\ell = 1, \cdots, \Omega$ (les microétats accessibles).

3/ On considère la distribution canonique $P^{\rm c}_\ell = (1/Z)\,\mathrm{e}^{-\beta E_\ell}$ avec $\beta \stackrel{\rm def}{=} 1/(k_BT)$. Donner la définition de l'énergie libre F et retrouver l'expression de l'entropie canonique $S^{\rm c}$ en fonction de F et de l'énergie moyenne $\overline{E}^{\rm c}$.

4/ Montrer que $S^{\rm c} = -\frac{\partial F}{\partial T}$.

1 Théorème du viriel ($\sim 20 + 40$mn)

On considère N atomes, dont on note les $6N$ coordonnées $\vec{\Gamma} \equiv (q_1, \cdots, q_{3N}, p_1, \cdots, p_{3N})$ et l'hamiltonien $H(\vec{\Gamma})$. Dans le problème, on considère un système **isolé** et à l'équilibre, décrit dans le cadre **classique**.

⚠ Les parties **A** et **B** sont indépendantes (mais traiter **A** devrait aider pour **B**) ⚠

A. Préliminaire : gaz parfait classique.— Dans cette partie, on suppose que les N atomes interagissent suffisamment faiblement pour justifier l'hypothèse que le gaz est parfait, i.e. $H(\vec{\Gamma}) = H_{\rm cin}(p_1, \cdots, p_{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m} p_i^2$. Les atomes sont confinés dans une boîte de volume V.

1/ Exprimer le nombre $\Phi_N(E)$ de microétats d'énergies inférieures à E sous la forme d'une intégrale dans l'espace des phases. Calculer cette intégrale.

2/ Si l'énergie est fixée à une incertitude δE près, donner la relation entre le nombre de microétats accessibles $\Omega_N(E)$ et $\Phi_N(E)$.

3/ Montrer que l'entropie microcanonique $S^*(E, N, V)$ peut s'exprimer en fonction de $\Phi_N(E)$ (en supposant $N \gg 1$). Déduire une expression de $S^*(E, N, V)$ faisant ressortir les propriétés d'*extensivité*.

4/ Rappeler la définition de la température microcanonique T^*. Calculer T^* pour le gaz monoatomique.

B. Théorème du viriel

Introduction.— Dans le cadre de la *mécanique classique*, Rudolf Clausius a obtenu en 1870 une relation (théorème du viriel) entre les deux moyennes temporelles suivantes :

$$\overline{H_{\text{cin}}}^{(\mathcal{T})} = -\frac{1}{2}\overline{\sum_{k=1}^{N}\vec{r}_k\cdot\vec{F}_k}^{(\mathcal{T})} \ , \tag{1}$$

valable pour un système isolé stable (à l'équilibre macroscopique) de N particules ; $\vec{r}_k$ et $\vec{F}_k$ sont respectivement la position de la particule k et la résultante des forces exercées sur celle-ci. L'objet de cette partie **B** est d'obtenir l'analogue de cette relation dans le cadre de la *physique statistique.*

On considère un hamiltonien de la forme $H(\vec{\Gamma}) = H_{\text{cin}}(p_1,\cdots,p_{3N}) + U(q_1,\cdots,q_{3N})$, où U regroupe l'effet d'un potentiel extérieur et des interactions, s'il y en a. L'*unique* hypothèse nécessaire est que le système est confiné dans une région finie de l'espace et à l'équilibre. On introduit

$$V_N(E) \stackrel{\text{def}}{=} \int \theta_{\text{H}}(E - H(\vec{\Gamma}))\,\mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma} \quad \text{et} \quad \Sigma_N(E) \stackrel{\text{def}}{=} V_N'(E) = \int \delta(E - H(\vec{\Gamma}))\,\mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma} \tag{2}$$

où $\theta_{\text{H}}(x)$ est la fonction de Heaviside ($\theta_{\text{H}}(x) = 1$ pour $x > 0$ et $\theta_{\text{H}}(x) = 0$ pour $x < 0$).

1/ Rappeler l'expression de la distribution microcanonique $\rho^*(\vec{\Gamma})$.

2/ Justifier que la moyenne microcanonique peut être mise sous la forme

$$\left\langle q_i\,\frac{\partial H}{\partial q_j}\right\rangle = \frac{1}{\Sigma_N(E)}\int q_i\,\frac{\partial H(\vec{\Gamma})}{\partial q_j}\,\delta(E - H(\vec{\Gamma}))\,\mathrm{d}^{6N}\vec{\Gamma} \tag{3}$$

3/ Justifier que $\lim_{q_i\to\pm\infty}\theta_{\text{H}}\left(E - H(\vec{\Gamma})\right) = 0$ (et aussi $\lim_{q_i\to\pm\infty} q_i\ \theta_{\text{H}}\left(E - H(\vec{\Gamma})\right) = 0$).

4/ Déduire

$$\left\langle q_i\,\frac{\partial H}{\partial q_j}\right\rangle = \delta_{i,j}\,\frac{V_N(E)}{\Sigma_N(E)} \tag{4}$$

5/ Justifier que, dans la limite $N \gg 1$, on peut écrire l'entropie microcanonique $S^* \simeq k_B \ln V_N(E) +$ cste, à une constante indépendante de E près. À quelle quantité thermodynamique est relié le rapport $V_N(E)/\Sigma_N(E)$?

6/ Déduire

$$\sum_{i=1}^{3N}\left\langle q_i\,\frac{\partial H}{\partial q_i}\right\rangle = c\,T^* \ , \tag{5}$$

où l'on donnera l'expression de la constante c en fonction de N et k_B. Discuter le lien avec la forme (1) du théorème du viriel obtenu dans le cadre newtonien.

7/ Quel autre théorème célèbre de la physique statistique peut-être vu comme un cas particulier de cette relation (pour une forme spécifique d'Hamiltonien) ?

2 Fluctuations de l'énergie (~ 40mn)

On considère un système en contact avec un thermostat qui fixe sa température T. Un microétat est indicé par un (ou des) indice(s) ℓ et son énergie notée E_ℓ.

1/ Rappeler la définition de la fonction de partition canonique Z. On introduira $\beta \stackrel{\text{def}}{=} 1/(k_B T)$.

2/ Montrer que l'énergie moyenne est donnée par $\overline{E}^{\mathrm{c}} = \left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\ln Z$.

3/ On rappelle que la variance de l'énergie est donnée par $\kappa_2 \stackrel{\text{def}}{=} \overline{(E-\overline{E}^{\mathrm{c}})^2}^{\mathrm{c}} = \left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)^2 \ln Z$. Montrer qu'elle est reliée à la capacité calorifique $C_V \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \overline{E}^{\mathrm{c}}}{\partial T}$.

4/ Le troisième cumulant (qui correspond au moment centré) est donné par $\kappa_3 \stackrel{\text{def}}{=} \overline{(E-\overline{E}^{\mathrm{c}})^3}^{\mathrm{c}} = \left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)^3 \ln Z$. Montrer que

$$\kappa_3 = 2k_B^2 T^3\, C_V + k_B^2 T^4 \frac{\partial C_V}{\partial T} \tag{6}$$

5/ Application pour le gaz parfait monoatomique (classique) : On donne la dépendance en température de la fonction de partition du gaz parfait monoatomique $Z \propto T^{3N/2}$. Déduire $\overline{E}^{\mathrm{c}}$, $\kappa_2/\big(\overline{E}^{\mathrm{c}}\big)^2$ et $\kappa_3/\big(\overline{E}^{\mathrm{c}}\big)^3$.

6/ Justifier qu'il est légitime de considérer que la distribution de l'énergie est gaussienne.

Se relire ! (~ 5mn)

Annexe :

- Volume de l'hypersphère de rayon unité dans $\mathbb{R}^D$:

$$\mathscr{V}_D = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(\frac{D}{2}+1)}$$

- Formule de Stirling :
  $\ln N! \simeq N\ln N - N + \mathcal{O}(\ln N)$ pour $N \gg 1$ ou $\ln\Gamma(z+1) \simeq z\ln z - z + \mathcal{O}(\ln z)$ pour $z \to \infty$.
- Constantes fondamentales : $k_B \simeq 1.38\times 10^{-23}$ J/K ; $\hbar \simeq 10^{-34}$ J.s ;
- Identité fondamentale de la *thermodynamique* : $\mathrm{d}E = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N + \cdots$

Solutions sur la page du cours : cf. `http://lptms.u-psud.fr/christophe_texier/`