

CORRECTION DE L'EXAMEN DE PHYSIQUE STATISTIQUE DU 9 MARS 2022

## 2 Théorie d'Einstein de la chaleur spécifique

On considère  $N$  oscillateurs harmoniques quantiques identiques. Le spectre des niveaux d'énergies est  $E_M = \hbar\omega (M + N/2)$  avec  $M \in \mathbb{N}$ , dégénérés  $g_M = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!}$  fois (cf. TD).

1/ **Question de cours...** cf. cours!

2/ L'énergie est fixée  $E = E_M$  donc le nombre de microétats accessibles est  $\Omega = g_M$ . L'entropie est

$$S^* = k_B \ln \Omega \stackrel{\text{Stirling}}{\simeq} k_B [(M+N) \ln(M+N) - M \ln M - N \ln N] \quad (4)$$

Autre réponse possible : si l'énergie est fixée à  $\delta E$  près (comme en cours), on écrira  $\Omega \simeq g_M \delta E / \hbar\omega$ , ce qui ne change rien à  $S^*$  car cela ne rajoute qu'un terme *sous-extensif*.

3/ La température est donnée par

$$\frac{1}{T^*} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial S^*}{\partial E} = \frac{1}{\hbar\omega} \frac{\partial S^*}{\partial M} \stackrel{\text{Stirling}}{\simeq} \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \left( \frac{M+N}{M} \right) \quad (5)$$

où l'on a utilisé  $dE = \hbar\omega dM$ . On déduit

$$T^* = \frac{\hbar\omega}{k_B \ln(1 + N/M)} \quad (6)$$

Puisque  $E = \hbar\omega (M + N/2)$ , il est facile d'inverser la relation. On trouve

$$E = N\hbar\omega \left( \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T^*} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (7)$$

Rq : la fonction  $\bar{n}_\omega = \frac{1}{\exp\{\hbar\omega/k_B T^*\} - 1}$  s'appelle la distribution de Bose-Einstein ; elle correspond au nombre moyen de quanta d'excitation dans un oscillateur. Nous allons la retrouver en cours!

4/ Capacité calorifique

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T^*} = \frac{N(\hbar\omega)^2}{k_B (T^*)^2} \frac{e^{\hbar\omega/k_B T^*}}{(e^{\hbar\omega/k_B T^*} - 1)^2} \quad (8)$$

ou encore, de manière plus élégante

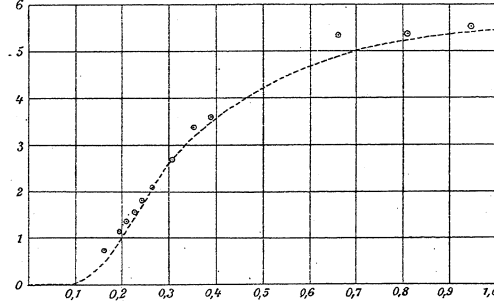
$$C_V(T^*) = Nk_B \psi(\hbar\omega/k_B T^*) \quad \text{avec } \psi(x) = \left( \frac{x/2}{\text{sh}(x/2)} \right)^2 \quad (9)$$

Il y a une échelle d'énergie caractéristique,  $\hbar\omega$ , ce qui permet d'introduire les deux régimes :

(i) Haute température ( $T^* \gg \hbar\omega/k_B$  i.e.  $x \ll 1$ ) :  $C_V \simeq Nk_B$  (résultat du théorème d'équipartition de l'énergie, car le régime de haute température est le régime *classique*)

(ii) Basse température ( $T^* \ll \hbar\omega/k_B$  i.e.  $x \gg 1$ ) :  $\psi(x) \simeq x^2 e^{-x}$  d'où  $C_V \sim \frac{1}{(T^*)^2} e^{-\hbar\omega/k_B T^*}$  qui présente une singularité essentielle pour  $T^* \rightarrow 0$ . La capacité calorifique est très fortement supprimée : dans ce régime, une augmentation de  $T^*$  ne conduit qu'à un accroissement extrêmement faible de l'énergie. C'est un effet de la quantification du spectre : l'énergie typique disponible est  $k_B T^*$  mais le premier état excité est à  $\Delta E = \hbar\omega \gg k_B T^*$  au-dessus de l'énergie fondamentale. Seules des fluctuations *atypiques* ( $\gg k_B T^*$ ), donc très rares, permettent au système d'augmenter son énergie.

- 5/ Je montre la figure originale du papier d'Einstein, où il traçait aussi (en tirets) la fonction  $\psi(1/t)$ , où  $t = k_B T^* / \hbar \omega$  est la température en unité de  $\hbar \omega / k_B$  :



L'accord est raisonnable.

Néanmoins, on commence à observer une déviation systématique pour les basses températures. On expliquera cela en cours... patience !

Rq : dans l'article d'Einstein, il a reporté les valeurs des capacités calorifiques à  $T = 300$  K en fonction des fréquences optiques mesurées séparément. Il n'est pas évident que cela soit la bonne fréquence (la fréquence de vibration et la fréquence des transitions optiques ne sont pas égales de manière évidente) ; néanmoins, cela semble marcher raisonnablement.

### 3 Polymère dirigé

- 1/ On a évidemment  $m = y/a$ . En écrivant  $n_+ + n_- = N - m$  et  $n_+ - n_- = x/a$  on déduit  $n_{\pm} = (L - y \pm x)/2a$ .
- 2/ Si l'extrémité de la chaîne est fixée on a

$$\Omega(x, y) = \frac{N!}{n_+! n_-! m!} \quad (10)$$

(nombre de permutations inéquivalentes des états des monomères qui conservent les mêmes nombres  $m$ ,  $n_+$  et  $n_-$ ). On vérifie que

$$\Omega_{\text{tot}} = \sum_{x,y} \Omega(x, y) = \sum_{\substack{n_+, n_-, m \\ \text{t.q. } n_+ + n_- + m = N}} \frac{N!}{n_+! n_-! m!} = 3^N \quad (11)$$

comme il se doit (puisque'il y a 3 états par monomère).

- 3/ On utilise la formule de Stirling  $\ln \Omega \simeq N \ln N - n_+ \ln n_+ - n_- \ln n_- - m \ln m$ . En remplaçant le  $N$  devant  $\ln N$  par  $n_+ + n_- + m$ , on déduit

$$S(x, y) \simeq -k_B \left( n_+ \ln \frac{n_+}{N} + n_- \ln \frac{n_-}{N} + m \ln \frac{m}{N} \right) \quad (12)$$

- 4/ Pour dériver l'entropie il est commode de remarquer que

$$\frac{\partial n_{\pm}}{\partial x} = \pm \frac{1}{2a}, \quad \frac{\partial m}{\partial y} = \frac{1}{a} \quad \text{et} \quad \frac{\partial n_{\pm}}{\partial y} = -\frac{1}{2a}$$

D'où

$$\frac{\partial S}{\partial x} = -\frac{k_B}{2a} \left( \frac{\partial}{\partial n_+} n_+ \ln \frac{n_+}{N} - \frac{\partial}{\partial n_-} n_- \ln \frac{n_-}{N} + 0 \right) = -\frac{k_B}{2a} \ln \left( \frac{n_+}{n_-} \right) \quad (13)$$

et

$$\frac{\partial S}{\partial y} = -\frac{k_B}{a} \left( -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial n_+} n_+ \ln \frac{n_+}{N} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial n_-} n_- \ln \frac{n_-}{N} + \frac{\partial}{\partial m} m \ln \frac{m}{N} \right) = -\frac{k_B}{2a} \ln \left( \frac{m^2}{n_+ n_-} \right) \quad (14)$$

L'entropie  $S(x, y)$  est maximum pour  $n_+ = n_-$  et  $m^2 = n_+n_-$ . Donc  $m^2 = n_+^2$ . Finalement, on trouve qu'elle est maximum au point

$$m^* = n_+^* = n_-^* = N/3. \quad (15)$$

Ces valeurs correspondent à

$$x^* = 0 \quad \text{et} \quad y^* = L/3. \quad (16)$$

5/ La grandeur  $\phi_y(x, y) \stackrel{\text{def}}{=} T \frac{\partial S(x, y)}{\partial y}$ , où  $T$  est la température (microcanonique), est la grandeur **conjuguée** de la position : c'est donc la composante d'une **force** selon  $Oy$  (de même on aurait pu introduire  $\phi_x(x, y) \stackrel{\text{def}}{=} T \frac{\partial S(x, y)}{\partial x}$ , mais je vous l'ai épargné). On utilise l'expression ci-dessus

$$\phi_y(x, y) \stackrel{\text{def}}{=} T \frac{\partial S(x, y)}{\partial y} = \frac{k_B T}{2a} \ln \left( \frac{n_+ n_-}{m^2} \right) = \frac{k_B T}{2a} \ln \left( \frac{(L-y)^2 - x^2}{4y^2} \right) \quad (17)$$

Pour simplifier on fixe  $x = 0$ , alors

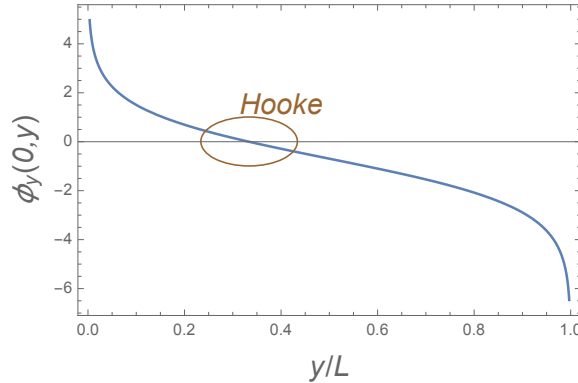
$$\phi_y(0, y) = \frac{k_B T}{a} \ln \left( \frac{L-y}{2y} \right) \quad \text{pour } y \in ]0, L[ \quad (18)$$

Cette force s'annule  $\phi_y(0, y) = 0$  pour  $L - y = 2y$  i.e.  $y = y^* = L/3$ .

La force diverge logarithmiquement pour  $y \rightarrow 0$  (polymère contracté) ou  $y \rightarrow L$  (polymère complètement étiré). Au voisinage de  $y^*$  on a

$$\phi_y(0, y) \propto -(y - y^*) \quad (19)$$

On retrouve la **loi de Hooke** (pour des ressorts).



Le point intéressant est qu'il n'y a pas d'énergie dans ce modèle (par d'énergie potentielle) ! Cette force a une *origine purement entropique* (c'est bien le cas pour la force de rappel d'un élastique en caoutchouc).

6/ Plaçons nous au voisinage de  $(x^*, y^*)$  (i.e. au voisinage de  $(n_+^*, n_-^*, m^*)$ ). On doit calculer les dérivées secondes (on relie  $\frac{\partial}{\partial x}$  et  $\frac{\partial}{\partial y}$  à  $\frac{\partial}{\partial n_+}$  et  $\frac{\partial}{\partial n_-}$  et  $\frac{\partial}{\partial m}$  comme au dessus)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} &= -\frac{k_B}{(2a)^2} \left( \frac{1}{n_+} + \frac{1}{n_-} \right) \xrightarrow{n_+^* = n_-^* = N/3} -\frac{3k_B}{2Na^2} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} &= -\frac{k_B}{(2a)^2} \left( \frac{1}{n_+} - \frac{1}{n_-} \right) \xrightarrow{n_+^* = n_-^* = N/3} 0 \\ \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} &= -\frac{k_B}{2a^2} \left( \frac{2}{m} + \frac{1}{2n_+} + \frac{1}{2n_-} \right) \xrightarrow{m^* = n_+^* = n_-^* = N/3} -\frac{9k_B}{2Na^2} \end{aligned}$$