

TD 2. Formule de Weyl. Densité d'états. Comptage de micro-états. Loi des gaz parfaits

Références : [3], chap.I-E., [1] chap 4,7, [2].

Table des matières

2.1 L'oscillateur harmonique et formule de Weyl . . . . . 2  
 2.2 Une particule libre dans une boîte . . . . . 3  
 2.3  $N$  particules libres dans une boîte à 3D. Gaz parfait. . . . . 3

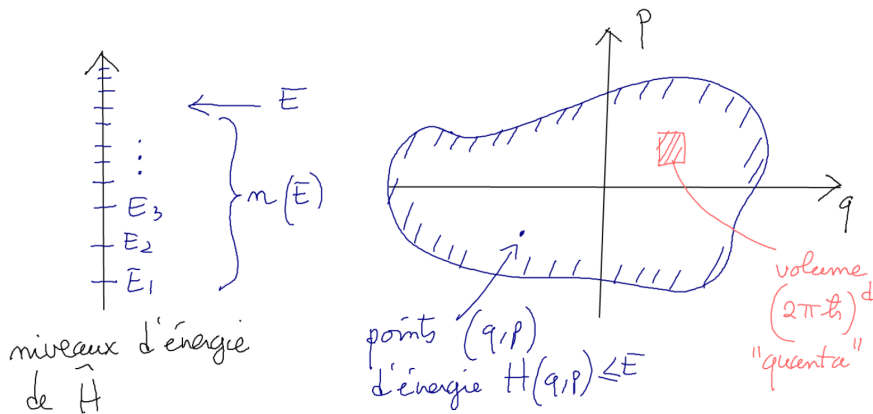
Introduction :

Vidéo

Dans ce TD on utilise la **formule de Weyl** ou formule du "comptage d'états ondulatoires" (et/ou quantique). Voir par exemple ce **cours de mécanique quantique**. Cette formule montre le résultat suivant : si un Hamiltonien quantique  $\hat{H}$  est défini à partir d'un Hamiltonien classique  $H(q, p)$  où  $q, p \in \mathbb{R}^d$  sont les variables de position et impulsion pour  $d$  degrés de liberté et dont l'expression dépend du paramètre  $\hbar$  (la **constante de Planck**) et si on note  $\hat{H}\varphi_j = E_j\varphi_j$  avec  $E_j$  niveaux d'énergie (valeurs propres) de  $\hat{H}$  alors le nombre d'états quantique d'énergie inférieure à une énergie  $E$ , noté  $n(E) := \#\{j \mid E_j \leq E\}$  (i.e. nombre de valeurs propres  $E_j$  inférieures à  $E$ ) est donné par

$$n(E) = \frac{\text{Vol}(\{(q, p \text{ t.q. } H(q, p) \leq E)\})}{(2\pi\hbar)^d} + o(\hbar^{-d})$$

où le terme d'erreur devient négligeable dans la limite où  $\hbar$  est petit devant les grandeurs du problème. Dans le terme de droite, il apparaît le volume dans l'espace des phases, occupé par les points  $(q, p)$  d'énergie inférieure à  $E$ .



Remarque 2.1.

- En termes plus simples, cette formule montre que à cause du **principe d'incertitude**, un état quantique occupe le volume  $(2\pi\hbar)^d$  appelé « quanta » dans l'espace des phases  $(q, p)$ .
- De cette formule, on peut déduire une approximation de la **densité d'états**  $\rho(E) := \left(\frac{dn}{dE}\right)(E)$  et déduire une expression de l'**entropie**  $S(E) = k \ln(\rho(E) \Delta E)$  en **physique statistique**, (avec la **constante de Boltzmann**  $k$  et  $\Delta E$  un petit intervalle d'énergie arbitraire).

## Rappel de géométrie

Par définition, l'espace  $\mathbb{R}^n$  contenant des points  $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  caractérisés par  $n$  variables indépendantes. On dit que sa dimension est  $\dim \mathbb{R}^n = n$ . La mesure de l'espace occupé par certains points s'appelle un **volume** en général, mais dans le cas particulier de la dimension 1 on appelle cela **longueur**, et en dimension 2 on l'appelle **surface**. Dans la suite il cependant plus simplement d'utiliser le terme volume pour toutes les dimensions.

**Sphères :** Pour  $R > 0$  fixé, l'ensemble

$$S^{n-1} := \{x \text{ t.q. } x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 = R^2\}$$

est un ensemble de dimension  $n - 1$  (car il n'y a plus que  $n - 1$  variables indépendantes à cause de la contrainte) appelé la « **sphère**  $S^{n-1}$  ». Par exemple  $S^1$  est le cercle de rayon  $R$  dans  $\mathbb{R}^2$ .  $S^2$  est la sphère habituelle dans  $\mathbb{R}^3$ .  $S^0$  est constitué des deux points  $\{-R, +R\} \subset \mathbb{R}$ . On montre que le « volume » de  $S^{n-1}$  est  $\text{Vol}(S^{n-1}) = C_{n-1} R^{n-1}$  avec  $C_{n-1} \geq 0$  qui ne dépend pas de  $R$ . Par exemple  $\text{Vol}(S^1) = 2\pi R$  est aussi appelé périmètre du cercle.  $\text{Vol}(S^2) = 4\pi R^2$ ,  $\text{Vol}(S^0) = 0$ , etc.

**Boules :** L'ensemble

$$B^n := \{x \text{ t.q. } x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2\}$$

est un ensemble de dimension  $n$  appelée la « **boule fermée**  $B^n$  » que l'on appelle aussi intérieur de la sphère  $S^{n-1}$ . Par exemple  $B^2$  est en fait le disque de rayon  $R$  dans  $\mathbb{R}^2$ .  $B^1$  est le segment  $[-R, +R] \subset \mathbb{R}$ . On montre que le « volume » de  $B^n$  est  $\text{Vol}(B^n) = C'_n R^n$  avec  $C'_n > 0$  qui ne dépend pas de  $R$ . Par exemple  $\text{Vol}(B^2) = \pi R^2$  est aussi appelé surface du disque.  $\text{Vol}(B^1) = 2R$ ,  $\text{Vol}(B^3) = \frac{4}{3}\pi R^3$ , etc.

**Cubes :** Une situation plus simple est l'ensemble

$$C^n := \{x \text{ t.q. } 0 \leq x_i \leq R, \forall i = 1 \dots n\}$$

qui est un espace de dimension  $n$  appelé **cube** de côté  $R$ . Son volume est simplement le produit des côtés  $\text{Vol}(C^n) = R^n$ . Par exemple  $C^2$  est en fait un carré de surface  $\text{Vol}(C^2) = R^2$ .  $C^1$  est un segment de longueur  $\text{Vol}(C^1) = R$ .

**Produit cartésien d'ensembles :** Considérons maintenant un cas intermédiaire. Par exemple si on considère l'ensemble de points dans  $\mathbb{R}^4$

$$E := \{x \text{ t.q. } 0 \leq x_1 \leq L, 0 \leq x_2 \leq L, x_3^2 + x_4^2 = R^2\},$$

on observe que les conditions sur les variables  $(x_1, x_2)$  correspondent à un cube  $C^2$  (un carré) que les conditions sur les variables  $(x_3, x_4)$  correspondent à une sphère  $S^{2-1} = S^1$  (un cercle). C'est deux conditions sont indépendantes, par conséquent  $E = C^2 \times S^1$  est le **produit cartésien** d'un carré  $C^2$  de dimension 2 et d'une sphère  $S^1$  de dimension 1. Ainsi  $\text{Vol}(E) = \text{Vol}(C^2) \text{Vol}(S^1) = L^2 2\pi R$ .

## 2.1 L'oscillateur harmonique et formule de Weyl

### vidéo de la correction

Une particule de masse  $m$ , de position  $q \in \mathbb{R}$  (à une dimension) est soumise à la force  $F = -Kq$  avec  $K > 0$ . Cela peut par exemple modéliser les vibrations d'un atome dans une molécule diatomique comme  $\text{He}_2$ , ou les vibrations d'un atome appartenant à un cristal comme le cuivre.

1. Écrire l'énergie totale  $E = H(q, p)$  de la particule en fonction de  $q$  et de son impulsion  $p$ . Vérifier que les **équations de mouvement de Hamilton** donnent bien la loi de Newton  $m \frac{d^2 q}{dt^2} = F(q)$ .
2. Montrer que la trajectoire de  $q(t), p(t)$  dans l'espace de phase d'énergie  $E$  est une ellipse et calculer sa **surface**  $\text{Vol}(\{(q, p \text{ t.q. } H(q, p) \leq E\})$ ). Quelle est la fréquence  $\omega$  d'une trajectoire ?
3. En appliquant la formule de Weyl, calculer le nombre d'états quantiques  $n(E)$  d'énergie inférieure à  $E$ . En déduire que le spectre d'énergie est discret, et donner une estimation de l'énergie  $E_n$  du niveau  $n \in \mathbb{N}$ . Comparez au **résultat exact**  $E_n^{\text{exact}} = \hbar\omega(n + 1/2)$  avec  $n \geq 0$ .

## 2.2 Une particule libre dans une boîte

vidéo de la correction

1. On considère maintenant une **particule libre** de masse  $m$ , position  $q \in [0, L]$  dans une boîte unidimensionnelle de longueur  $L$ . Appliquer la formule de Weyl pour obtenir le nombre d'états quantique  $n(E)$  d'énergie inférieure à une énergie  $E$ . Déduire une estimation des niveaux d'énergie  $E_n$  et comparer au spectre exact (à retrouver)  $E_n^{\text{exact}} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{L^2 2m}$ , pour  $n \geq 1$ . Donner une estimation de la densité d'états  $\rho(E) = \frac{dn}{dE}$ .
2. Mêmes questions pour une particule libre dans une boîte de volume  $V$  et forme quelconque<sup>1</sup> à trois dimensions<sup>2</sup>. Quelles sont les modifications si la particule a deux états de spin ?

## 2.3 $N$ particules libres dans une boîte à 3D. Gaz parfait.

vidéo de la correction

On considère  $N$  particules libres sans spin de masse  $m$  identiques dans une boîte de volume  $V$  en dimension 3. Cela modélise un "**gaz parfait**". On cherche à calculer la densité d'états afin de déduire l'entropie puis les équations d'état du gaz parfait.

Références : [3] p.383. [2] p.360.

1. Un **micro-état** détermine l'état des  $N$  particules. Quelles sont les variables dynamiques position et impulsion  $q, p$  qui caractérisent un micro-état ? Donner l'expression de l'énergie totale  $H(q, p)$  en fonction de l'impulsion de chacune des particules. Les particules sont identiques donc **indiscernables**. De façon mathématique, cela signifie qu'une **permutation** de deux particules correspond au même micro-état. Rappel : il y a  $N!$  **permutations** possibles de  $N$  particules.
2. En appliquant la formule de Weyl, déduire<sup>3</sup> que le nombre d'états quantiques  $n(E)$  d'énergie inférieure à  $E$  est  $n(E, V, N) = C_N V^N E^{\frac{3N}{2}}$  avec une constante  $C_N > 0$  indépendante de  $E, V$  ? (ne pas oublier de diviser par le nombre  $N!$  de permutations)
3. On rappelle que l'**entropie micro-canonique**<sup>4</sup> est définie par  $S(E, V) = k \ln(\Delta n)$  avec  $\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial E}\right) \Delta E$  le nombre d'état dans un petit intervalle  $\Delta E$  fixé d'énergie  $E$  et

1. Il n'y a pas de formule exacte pour  $E_n$  dans ce cas, sauf pour des formes particulières comme le parallélépipède, sphère, ellipsoïde.

2. Aide : volume de la boule  $B^3$  de rayon  $R$  dans  $\mathbb{R}^3$  est  $\frac{4}{3}\pi R^3$ .

3. La boule  $B_R^n$  de rayon  $R$  dans  $\mathbb{R}^n$  défini par l'équation  $x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2$  a pour **volume**  $\text{Vol}(B_R^n) = C_n R^n$  avec  $\frac{1}{n} \ln(C_n) \sim \frac{1}{2} \ln\left(\frac{2\pi e}{n}\right)$  si  $n \gg 1$  avec  $e = \exp(1)$ , obtenu en utilisant la **formule de Stirling**.

4. On suppose ici le système isolé. Donc son énergie  $E$  est conservée. Cependant à cause des interactions entre particules que l'on néglige mais qui sont pourtant présentes, on ne connaît pas exactement dans quel état il est vraiment (c'est un peu comme si il change d'état en permanence mais gardant son énergie  $E$  fixée). On suppose donc une mesure de probabilité uniforme sur tous les états d'énergie dans un intervalle  $[E, E + dE]$  avec  $dE$  très petit. Dans cet intervalle, il y a  $dn = \left(\frac{\partial n}{\partial E}\right) dE = \rho(E) dE$  états. D'après le TD1, l'entropie est alors  $S = k \ln(dn) = k \ln(\rho(E) dE) = k \ln(\rho(E)) + k \log(dE) \approx k \ln(\rho(E))$  indépendamment du choix de  $dE$ .

la densité d'états  $\rho(E) = \frac{\partial n}{\partial E}$ . Calculer<sup>5</sup> l'expression  $S(E, V)$  en supposant un grand nombre fixé  $N \gg 1$  de particules. On définit la température  $T$ , pression  $P$ , par la différentielle  $dS = \frac{1}{T}(dE + PdV)$  i.e.

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}. \quad (2.1)$$

Déduire les deux relations suivantes donnant l'énergie moyenne  $E/N$  par particule, la **loi des gaz parfaits**,

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2}kT, \quad PV = NkT. \quad (2.2)$$

4. On considère maintenant le nombre  $N \gg 1$  de particules comme une variable. Donner l'expression de l'entropie, (formule de **Sackur Tetrode**), définie par  $S(E, V, N) = k \ln(\Delta n)$  avec  $\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial E}\right) \Delta E$ . On définit le potentiel chimique  $\mu$  par la différentielle  $dS = \frac{1}{T}(dE + PdV - \mu dN)$  i.e.

$$\frac{-\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}. \quad (2.3)$$

Déduire la relation

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{V}{N\lambda_T^3} \quad (2.4)$$

avec  $\lambda_T := \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{1/2}$  appelée **longueur d'onde thermique de de Broglie** dont on rappellera l'interprétation.

5. Montrer que la fonction  $S(E, V, N)$  est **extensive**, i.e.  $S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N)$ ,  $\forall \lambda > 0$ , et que  $T, p, \mu$  sont **intensives**, i.e.  $T(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = T(E, V, N)$ ,  $\forall \lambda > 0$ , etc. Déduire la **relation de Euler** :

$$S = \frac{1}{T}E + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N \quad (\text{ou } E = TS - PV + \mu N). \quad (2.5)$$

Cette relation montre que les trois relations d'états (2.1), (2.3) ne sont pas indépendantes. Retrouver (2.4) à partir de (2.5) et (2.2).

6. Pour comprendre les définitions précédentes de  $T, P, \mu$  par les relations (2.3), voir [3, p.207, chap.4], ou TD ultérieur. On observe que  $T$  est relié à l'énergie moyenne par particule. On peut vérifier que  $P$  correspond à la pression mécanique de la façon suivante. Considérons que le volume  $V$  puisse varier en déplaçant lentement de  $dx$  une paroi de surface  $s$  selon une dimension  $x$ , donnant une variation de volume  $dV = sdx$  et on admet que  $dS = 0$  (transformation appelée isentropique). Par définition, la force exercée par le gaz sur la paroi est  $F = -\frac{dE}{dx}$  où  $E(x)$  est l'énergie interne du système et la pression mécanique est définie comme étant la force par unité de surface  $P_{\text{mec}} = \frac{F}{s}$ . Montrer que  $P_{\text{mec}} = P$ .

## Références

- [1] Roger Balian. *From microphysics to macrophysics : methods and applications of statistical physics*, volume 1,2. Springer Science & Business Media, 2007.
- [2] L. Couture and R. Zitoun. *Physique statistique*. 1992.
- [3] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Physique statistique*. 1989.

5. La **formule de Stirling** donne  $\frac{1}{n} \ln(n!) \sim \ln\left(\frac{n}{e}\right)$  si  $n \gg 1$ , avec  $e = \exp(1)$ .