Université Grenoble Alpes, Master 1 Physique.
TD de physique statistique. Frédéric Faure.

1 Entropie d'une distribution de Boltzmann. Solution.

Cet exercice n'explique pas de phénomène général, c'est un exemple d'application.

L'oscillateur harmonique quantique est un système dont les niveaux d'énergie sont $E_i = \hbar\omega\left(i+\frac{1}{2}\right)$ avec $i \in \mathbb{N}$ et $\omega > 0$ fixé. On suppose que ce système est en contact avec un environnement qui est à l'équilibre thermique avec une température T. Alors, d'après la **loi de Boltzmann**, la probabilité pour que le système soit dans le niveau i d'énergie E_i est donnée par

$$p_i = \frac{1}{Z'} e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

avec Z' un facteur de normalisation de sorte que $\sum_{i\in\mathbb{N}} p_i = 1$.

1. Montrer que $p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta i}$ avec $\beta = \frac{\hbar\omega}{kT}$ et Z un facteur de normalisation de sorte que $\sum_{i\in\mathbb{N}} p_i = 1$. Tracer p_i en fonction de i. Calculer Z en fonction de β (aussi appelé **fonction de partition**).

   Solution : On écrit

   $$p_i = \frac{1}{Z'} e^{-\frac{E_i}{kT}} = \frac{1}{Z'} e^{-\frac{\hbar\omega(i+1/2)}{kT}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta i}$$

   en posant $\beta = \frac{\hbar\omega}{kT}$ et $\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z'} e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}$. Z est un facteur de normalisation de sorte que $\sum_i p_i = 1$. On écrit

   $$1 = \sum_i p_i = \frac{1}{Z} \sum_{i\geq 0} e^{-\beta i}$$

   Donc (on a une série géométrique)

   $$Z = \sum_{i\geq 0} e^{-\beta i} = \frac{1}{\left(1-e^{-\beta}\right)}$$

2. Calculer l'entropie $S = -\sum_i p_i \log p_i$ en fonction de β.

   Solution : D'après la définition de l'entropie

   $$\begin{aligned} S &= -\sum_{i\geq 0} p_i \log p_i \\ &= -\frac{1}{Z} \sum_{i\geq 0} e^{-\beta i} \left(-\log Z - \beta i\right) \\ &= \frac{1}{Z}\left(\log Z \sum_{i\geq 0} e^{-\beta i} + \beta \sum_{i\geq 0} e^{-\beta i} i\right) \\ &= \frac{1}{Z}\left((\log Z) Z + \beta \sum_{i\geq 0} e^{-\beta i} i\right) \end{aligned}$$

   Or

   $$\frac{dZ}{d\beta} = -\sum_{i\geq 0} i e^{-\beta i} = \frac{-e^{-\beta}}{\left(1-e^{-\beta}\right)^2} = -e^{-\beta} Z^2$$

   donc $\sum_{i\geq 0} e^{-\beta i} i = e^{-\beta} Z^2$ et

   $$S = \log Z + \frac{1}{Z} \beta e^{-\beta} Z^2 = -\log\left(1-e^{-\beta}\right) + \frac{\beta e^{-\beta}}{\left(1-e^{-\beta}\right)}$$

3. Donner l'expression de S (les premiers termes du développement limité) pour $\beta \to 0$ (haute température $kT \gg \hbar\omega$) et pour $\beta \to \infty$ (basse température $kT \ll \hbar\omega$).

Solution : Pour $\beta \to 0$ (haute température) on a

$$\begin{aligned} S &= -\log\left(1 - e^{-\beta}\right) + \frac{\beta e^{-\beta}}{(1 - e^{-\beta})} \\ &= -\log\left(1 - \left(1 - \beta + O\left(\beta^2\right)\right)\right) + \frac{\beta\left(1 + O\left(\beta\right)\right)}{\left(\beta + O\left(\beta^2\right)\right)} \\ &= \log\left(1/\beta\right) + 1 + O\left(\beta\right) \end{aligned}$$

donc l'entropie augmente comme $\log\left(1/\beta\right) = \log\left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)$.
Pour $\beta \to \infty$, alors on pose $x = e^{-\beta} \to 0$,

$$\begin{aligned} S &= -\log\left(1 - x\right) + \frac{-x\log\left(x\right)}{(1 - x)} \\ &= x - x\log\left(x\right) + O\left(x^2 \log x\right) \\ &= \beta e^{-\beta} + O\left(e^{-\beta}\right) \end{aligned}$$

l'entropie tend très vite vers 0 comme $\beta e^{-\beta} = \frac{\hbar\omega}{kT} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$. (Cela est à cause des valeurs discretes de i).