

## 2. FINAL, PHQ 340, PHY. STAT. 15-12-14

---

Professeur : André-Marie Tremblay.

Durée de l'examen : trois heures.

Vous n'avez le droit à aucune note ou livre.

Vous n'avez pas besoin de redériver les formules qui vous sont données.

La calculatrice est permise

L'examen sera normalisé pour représenter 50% de votre note finale totale.

Il y a 5 questions, totalisant 26 points.

### Formules utiles

#### Statistiques :

Binomiale :  $W_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$ .

$\langle n \rangle = Np$  ;  $\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = Npq$ .

Formule de Stirling :  $\ln N! \approx N \ln N - N$

Gaussienne :  $P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}\right)$

$\langle x \rangle = \int dx x P(x) = \mu$  ;  $\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \int dx (x-\mu)^2 P(x) = \sigma^2$

Théorème de la limite centrale : Si  $X = \sum_{i=1}^N x_i$  où les  $x_i$  sont des variables statistiquement indépendantes, alors dans la limite  $N \rightarrow \infty$  la distribution de probabilité pour  $X$  est une gaussienne caractérisée par la valeur moyenne  $\mu = N \langle x \rangle$  et la variance  $\sigma^2 = N (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)$ .

#### Thermodynamique :

Première loi :  $\Delta E = Q - W$  où  $Q$  est la chaleur absorbée par le système et  $W$  le travail fait par le système ( $W = \int p dV$  par exemple). Pour un processus quasistatique sur une substance homogène où le nombre de particules est constant,  $dE = T dS - p dV$ .

Deuxième loi :  $\Delta S \geq 0$  pour un système isolé. Pour un processus quasistatique  $dS = \beta Q/T$ .

Troisième loi : l'entropie tend vers une constante indépendante des paramètres extérieurs lorsque  $T \rightarrow 0$ .

Pour une substance homogène où on garde le nombre de particules constant, il n'y a que deux variables indépendantes qui peuvent être choisies arbitrairement parmi les cinq fonctions d'état suivantes :  $p, V, T, S, E$ .

Supposons qu'on choisisse  $V$  et  $T$  comme variables indépendantes, alors un changement de  $V$  et  $T$  produit un changement de  $E$  qui peut se calculer à partir de  $dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$ . Les changements de  $S$  et  $p$  se calculent de façon analogue.

Pour  $E(T, V)$  on a que  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_T = -1$ .

Potentiels thermodynamiques pour une substance homogène où on garde le nombre de particules  $N$  constant :

$H = E + pV$  ;  $F = E - TS$  ;  $G = E - TS + pV$

$dE = T dS - p dV$  ;  $dH = T dS + V dp$

$dF = -S dT - p dV$  ;  $dG = -S dT + V dp$

Lorsqu'on a un système magnétique,  $V \rightarrow M$  et  $p \rightarrow -H$

Relations de Maxwell : Poser l'égalité des dérivées croisées de n'importe lequel des potentiels thermodynamiques ci-dessus. Exemple :  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$  et  $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_S = -p$  donc  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

Définition de la capacité calorifique à  $y$  constant :  $C_y \equiv \left(\frac{dQ}{dT}\right)_y = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_y$

Une relation importante pour les substances homogènes :  $C_p = C_V + TV \frac{\alpha^2}{\kappa}$  où le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  et la compressibilité isotherme  $\kappa$  sont définies par  $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  ;  $\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ .

Le changement d'entropie d'un réservoir à température absolue  $T$  qui absorbe une quantité de chaleur  $Q$  est donné par  $\Delta S = Q/T$ .

La loi d'augmentation de l'entropie a, entre autres, pour conséquence que l'efficacité d'une machine thermique quelconque opérant entre deux réservoirs de température fixe est nécessairement plus petite que celle d'une machine de Carnot. La machine de Carnot est réversible et n'augmente pas l'entropie totale de l'univers.

Les relations de Gibbs-Duhem permettent de trouver l'effet des variations du nombre de particule, Ces relations sont  $E = TS - pV + \mu N$  et  $SdT - Vdp + Nd\mu = 0$ .

### Ensemble microcanonique :

Postulat de base : Chaque état microscopique est équiprobable.

Soit  $\Omega(E, V)$  le nombre d'états microscopiques accessibles pour un état macroscopique de volume  $V$  et d'énergie comprise entre  $E$  et  $E + \delta E$ .

L'état d'équilibre correspond à l'état macroscopique le plus probable.

Pour deux systèmes  $A$  et  $A'$  en contact thermique mais globalement isolés du reste du monde, la probabilité que le système  $A$  ait une énergie  $E$  est donnée par :  $P(E) = \Omega(E) \Omega'(E^{(o)} - E) / \Omega_{tot}$ .

À l'équilibre,  $\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} = \frac{1}{k_B T'}$ . De même pressions  $p, p'$  et potentiels chimiques  $\mu, \mu'$  sont égaux. On a que  $\frac{p}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}$  et  $\frac{\mu}{k_B T} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N}$ .

### Ensemble canonique :

Probabilité pour un état microscopique donné :  $P_r = e^{-\beta E_r} / Z$  ( $\beta = 1/k_B T$ ).

Fonction de partition :  $Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$

Valeurs moyennes :

$$\bar{E} = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V ; \quad \bar{p} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$$

$$\text{Fluctuations : } \overline{E^2} - \bar{E}^2 = \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_V$$

Théorème d'équipartition : Dans la limite classique, chaque coordonnée généralisée ou moment conjugué apparaissant quadratiquement dans l'expression pour l'énergie donne une contribution  $\frac{1}{2} k_B T$  à l'énergie.

### Liens entre ensembles et thermodynamique :

Ensemble microcanonique :  $S(E, V) = k_B \ln \Omega(E, V)$

Ensemble canonique :  $F(T, V) = -k_B T \ln Z(T, V)$

### Constantes physiques

Constante de Boltzmann  $k_B = 1.380622 \times 10^{-23} J/K$

Nombre d'Avogadro  $N_a = 6.02252 \pm 0.00028 \times 10^{23} \text{ molécules/mole}$

Un électron-volt vaut  $1.602 \times 10^{-19} J$

## 2.1 Questions courtes (6 points)

**Remarque :** Répondez en quelques phrases concises seulement. Des équations simples peuvent aussi être utilisées si nécessaire.

a) (1 point) Quelle loi de la thermodynamique est inexplicable sans la mécanique quantique, et de quelle propriété d'un système quantique cette loi dépend-elle ?

b) (1 point) À quelle quantité thermodynamique mesurable la variance des fluctuations d'énergie est-elle reliée ?

c) (0.5 point) Quelle application pratique repose sur un processus à enthalpie constante ?

d) (1 point) De quel potentiel thermodynamique puis-je prendre une dérivée par rapport à la pression, à température constante, pour trouver le volume ?

e) (1.5 points) À la température de la pièce, la chaleur spécifique par molécule diatomique d'azote est de  $5k_B/2$ . Si on la chauffe suffisamment pour qu'elle se mette à vibrer fortement, pourquoi la chaleur spécifique atteindra-t-elle la valeur  $7k_B/2$  avant que la molécule ne se dissocie ?

f) (1 point) La chaleur est-elle une fonction d'état ? Pourquoi ?

## 2.2 Propriétés d'un cycle réversible.<sup>99f</sup> (4 points)

**Remarque :** Ce numéro vérifie vos connaissances sur les deux premières lois de la thermodynamique, la définition de la chaleur spécifique et de l'entropie et sur ce qu'est un cycle réversible

Un moteur réversible fonctionne comme suit. De  $A$  à  $B$  la substance absorbe une certaine quantité de chaleur qu'on peut déduire du changement de température absolue  $T_B - T_A$  et de la valeur de la capacité calorifique  $C_{AB}$  qui est connue et dont la valeur est indépendante de la température (et du volume). Du point  $B$  au point  $C$ , la substance subit une transformation adiabatique jusqu'au point  $C$ . De  $C$  à  $D$ , de la chaleur est rejetée dans un réservoir. La capacité calorifique  $C_{CD}$  est inconnue mais on sait qu'elle est indépendante de la température (et du volume). Finalement, le système retourne au point de départ  $A$  de façon adiabatique. Quelle est la valeur de  $C_{CD}$  ainsi que la valeur du travail  $W$  fait par la substance en fonction des quatre températures,  $T_A, T_B, T_C$  et  $T_D$  et de  $C_{AB}$  ?

## 2.3 Loi de Stefan-Boltzmann, expansion de l'univers et considérations thermodynamiques (5 points)

**Remarque :** Vous trouverez utile ici vos connaissances sur les changements de variables en thermodynamique, l'égalité des dérivées croisées et le concept d'expansion adiabatique.

En partant seulement du fait que la pression de radiation est donnée par

$$p = u(T)/3 \quad (2.1)$$

et du fait que la densité d'énergie interne du photon,  $u$  ne dépend que de la température, comme c'est le cas pour le gaz parfait,

$$E = Vu(T), \quad (2.2)$$

vous allez d'abord utiliser la thermodynamique (tel que fait par Boltzmann) pour retrouver la loi de Stefan-Boltzmann qui donne la dépendance en température de  $u(T)$ .

a) (2.5 points) Soit

$$TdS = dE + pdV. \quad (2.3)$$

En utilisant l'égalité des dérivées croisées  $(\partial^2 S / \partial T \partial V) = (\partial^2 S / \partial V \partial T)$ , obtenez une équation différentielle pour l'énergie interne qui peut ensuite être intégrée. Vous obtiendrez  $u \propto T^4$ , soit la loi de Stefan-Boltzmann  $\frac{E}{V} = aT^4$ , où  $a$  est ici inconnue. D'autres calculs montrent que  $a = \frac{\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{(\hbar c)^3}$

Dans la théorie du big bang, l'énergie de la radiation initialement confinée dans une toute petite partie de l'espace, s'étend de façon adiabatique en gardant une forme sphérique. En utilisant encore une fois  $TdS = dE + pdV$  et  $p = u(T)/3$ ,

b) (1.5 points) Trouvez la relation de proportionnalité entre énergie interne et volume pour un gaz de photons soumis à un processus quasistatique où il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'extérieur.

c) (1 point) Utilisant ce dernier résultat ainsi que les précédents, obtenez la relation de proportionnalité entre la température  $T$  de la radiation et le rayon  $R$  de l'univers, c'est-à-dire la valeur de  $\alpha$  dans l'expression  $T \propto R^\alpha$ .

## 2.4 Raisonnement d'Einstein sur la nature corpusculaire de la lumière<sup>00f</sup> (5 points)

**Remarque :** Cet exercice vérifie vos connaissances sur la relation entre température, volume et entropie dans l'ensemble microcanonique ainsi que sur le lien entre probabilité et entropie.

Nous allons refaire une variation du raisonnement d'Einstein publié dans le premier de ses trois célèbres articles parus en 1905 et dont le titre était "Un point de vue heuristique sur la création et la conservation de la lumière". Des mesures expérimentales avaient démontré qu'à haute fréquence, la densité d'énergie  $E_\nu$  contenue dans la radiation à l'équilibre thermique dans une gamme de fréquences fixes autour de  $\nu$ , obéissait à la loi, dite de Wein,

$$E_\nu = V\alpha\nu^3 \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

où  $\alpha$  est une constante et  $V$  est le volume. (Il s'agit d'un cas limite de la distribution de Planck).

a) (1 point) Montrez que si l'entropie de la radiation dans cette gamme de fréquences est donnée par

$$S(E_\nu, V) = -\frac{k_B E_\nu}{h\nu} \left( \ln\left(\frac{E_\nu}{V\alpha\nu^3}\right) - 1 \right) + f(V) \quad (2.5)$$

alors on retrouve la loi de Wein. Dans l'expression ci-dessus,  $f(V)$  est une fonction quelconque du volume.

b) (1 point) Trouvez  $f(V)$  à l'aide de la troisième loi de la thermodynamique.

c) (1 point) Montrez que

$$p = \frac{k_B T}{h\nu} \frac{E_\nu}{V}$$

et comparez au résultat pour le gaz parfait classique pour suggérer une interprétation corpusculaire de la lumière.

d) (1 point) À partir de l'expression ci-dessus pour l'entropie, calculez le changement d'entropie de la radiation lorsqu'on passe de  $V_0$  à  $V$  en tenant  $E_\nu = \text{constante}$ . En comparant ce dernier résultat avec le résultat correspondant pour le gaz parfait, (pour lequel  $S = Nk_B \ln\left(\frac{VE^{3/2}}{N^{5/2}}\right) + \text{constante}$ ), réinterprétez le résultat pour la radiation pour illustrer sa nature corpusculaire. Vous pouvez vérifier que cette interprétation coïncide avec celle trouvée en (c).

e) (1 point) Réinterprétez le résultat en (d) pour le changement d'entropie  $S(E, V) - S(E, V_0)$  en termes statistiques.

## 2.5 Entropie de l'oscillateur harmonique quantique avec la formule générale reliant entropie et probabilité (6 points)

**Remarque :** Vous pourrez ici faire valoir vos habiletés avec la fonction de partition et l'ensemble canonique ainsi que vos connaissances générales sur les propriétés de l'entropie.

En appliquant la formule générale reliant entropie et probabilité, on a que l'entropie d'un oscillateur harmonique est donnée par

$$S(T) = -k_B \sum_{n=0}^{\infty} P_n \ln P_n \quad (2.6)$$

où, pour l'oscillateur harmonique dans l'ensemble canonique, (notez que  $\hbar\omega > 0$ )

$$P_n = \frac{e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)}}{Z} \quad (2.7)$$

avec

$$Z = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}. \quad (2.8)$$

a) (3 points) À l'aide des formules précédentes, trouvez l'entropie de l'oscillateur harmonique

b) (3 points) Quels sont, d'après votre résultat, le signe de l'entropie, ses unités, les cas limites haute et basse température. Commentez ces deux derniers résultats.

---

Fin de l'examen