

Série 3: Loi uniforme, et gaz parfait

* Exercice 1 Le gaz parfait

Part I — Une particule quantique dans une boîte

Une particule de masse m est confinée dans une enceinte cubique de dimension linéaire L et de volume $V = L^3$.

- Q1.** Donner les états propres du Hamiltonien ainsi que les énergies correspondantes.
- Q2.** Calculer l'énergie des 15 premiers niveaux d'énergie et donner leur dégénérescence $\Omega(E, V)$. À quelle propriété du système cette dégénérescence est-elle attribuable ? Comment $\Omega(E, V)$ varie-t-elle avec E ?

On cherche à évaluer sommairement la façon dont le nombre de microétats $\Omega(E, V)$ varie avec E et V . Pour cela, on se place dans l'approximation des grands nombres quantiques, de telle façon que l'énergie varie quasi continûment avec les nombres quantiques associés. On suppose donc que la fonction $\Omega(E, V)$ est alors elle-même une fonction continue de E .

- Q3.** On considère tout d'abord le cas d'une particule dans une boîte à *une* dimension de taille L . À partir de l'expression des niveaux d'énergie de la particule évaluer le nombre d'états $\Phi(E, L)$ d'énergie inférieure ou égale à E . En déduire l'expression de la densité $\omega(E, L)$ d'états compris entre les énergies E et $E + \delta E$ avec $\delta E \ll E$, ainsi que $\Omega(E, L)$. Retrouver ce résultat par un calcul classique.
- Q4.** Obtenir la densité d'états $\omega(E, L)$ en *deux* puis en *trois* dimensions quantiquement et classiquement.
- Q5.** Calculer le nombre de microétats accessibles pour un atome d'argon de masse molaire $M = 40 \text{ g.mol}^{-1}$ d'énergie comprise entre E et $E + \delta E$, où $E = 6 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ et $\delta E = 10^{-31} \text{ J}$, dans un volume d'un litre.

Part II — Le gaz parfait quantique

L'enceinte contient N particules sans interaction et supposées *discernables*. Malgré cette hypothèse nous allons étudier ce système dans le cadre de la mécanique quantique.

- Q1.** Montrer que ce gaz parfait est équivalent à une particule évoluant dans un espace à $3N$ dimensions. Calculer $\Phi(E, V, N)$ et $\omega(E, V, N)$ en vous inspirant de la question **2-4**.

Part III — Le gaz parfait classique

Le gaz parfait de N particules de masse m est traité dans l'approximation classique.

- Q1.** Écrire le Hamiltonien du système.
- Q2.** Exprimer $\Phi(E, V, N)$ comme une intégrale dans l'espace des phases et interpréter géométriquement l'intégrale sur les impulsions. En déduire $\Phi(E, V, N)$ et $\omega(E, V, N)$.

Solution of Exercise 1

Part I — Une particule quantique dans une boîte

Q1. Le problème est en géométrie cubique, il apparaît donc naturel d'utiliser les coordonnées cartésiennes. L'opérateur Hamiltonien pour une particule quantique de masse m confinée dans une boîte cubique de côté L s'écrit :

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (1)$$

où $V(x, y, z)$ est le potentiel de confinement, défini comme :

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < x, y, z < L, \\ \infty & \text{sinon.} \end{cases} \quad (2)$$

On rappelle que les états propres (“valeurs propres”) sont définies comme l'ensemble des valeurs possibles $E \in \mathbb{R}$ telle que l'on ait

$$\mathcal{H}\psi = E\psi, \quad (3)$$

soit dans le cas unidimensionnel (1D):

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (4)$$

qui a pour solutions

$$\psi(x) = Ae^{ik_x x} + Be^{-ik_x x} \quad (5)$$

avec $k_x = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. Les conditions au bord $\psi(0) = 0$ et $\psi(L) = 0$ imposent $B = -A$ et $\sin k_x L = 0$ respectivement. Soit

$$k_x = n_x \frac{\pi}{L} \quad \text{avec } n_x \in \mathbb{N}. \quad (6)$$

On a

$$\psi_{n_x}(x) = C \sin n_x \frac{\pi}{L} x \quad \text{et} \quad E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n_x^2. \quad (7)$$

La solution en 3D est séparable et prend la forme avec $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$, $\mathbf{q} = (x, y, z)$:

$$\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{q}) = C \sin \left(\frac{n_x \pi x}{L} \right) \sin \left(\frac{n_y \pi y}{L} \right) \sin \left(\frac{n_z \pi z}{L} \right) \quad \text{avec } \mathbf{n} \in \mathbb{N}^3. \quad (8)$$

L'ensemble des états propres est donc $\{E_{\mathbf{n}}\}_{\mathbf{n} \in \mathbb{N}^3}$ avec

$$E_{\mathbf{n}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (9)$$

que l'on récrit sous la forme

$$E_{\mathbf{n}} = \|\mathbf{n}\|^2 \cdot \epsilon \quad \text{avec } \epsilon := \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad (10)$$

Q2. Pour obtenir la dégénérescence on peut écrire le petit programme suivant:

```

from Collections import defaultdict
from itertools import product

def states_and_degeneracy(m):
    ns = product(range(m + 1), repeat=3)
    en_to_states = defaultdict(list)
    for n1, n2, n3 in ns:
        en = n1**2 + n2**2 + n3**2
        en_to_states[en].append((n1, n2, n3))

```

avec ce code, on peut trouver les état d'énergie et le dégénérescences pour chaque état. Faites attention au fait que le programme tourne avec un complexité $\mathcal{O}(m^3)$.¹

Niveau	Énergie	Dégénérescence $\Omega(E)$	Combinaisons (n_x, n_y, n_z)
1	3ϵ	1	(1,1,1)
2	6ϵ	3	(2,1,1), (1,2,1), (1,1,2)
3	9ϵ	3	(2,2,1), (2,1,2), (1,2,2)
4	11ϵ	3	(3,1,1), (1,3,1), (1,1,3)
5	12ϵ	1	(2,2,2)
6	14ϵ	6	(3,2,1), (3,1,2), (2,3,1), (1,3,2), (2,1,3), (1,2,3)
7	17ϵ	3	(3,2,2), (2,3,2), (2,2,3)
8	18ϵ	3	(4,1,1), (1,4,1), (1,1,4)
9	19ϵ	3	(3,3,1), (3,1,3), (1,3,3)
10	21ϵ	6	(4,2,1), (4,1,2), (2,4,1), (1,4,2), (2,1,4), (1,2,4)
11	22ϵ	3	(2,3,3), (3,2,3), (3,3,2)
12	24ϵ	3	(2,2,4), (2,4,2), (4,2,2)
13	26ϵ	6	(1,3,4), (1,4,3), (3,1,4), (3,4,1), (4,1,3), (4,3,1)
14	27ϵ	4	(1,1,5), (1,5,1), (3,3,3), (5,1,1)
15	29ϵ	6	(2,3,4), (2,4,3), (3,2,4), (3,4,2), (4,2,3), (4,3,2)

Dans le tableau précédent $\epsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$ est l'unité d'énergie. Les niveaux d'énergie sont classés par ordre croissant, et pour chaque niveau, nous donnons l'énergie en multiples de ϵ , la dégénérescence, et toutes les combinaisons possibles de nombres quantiques (n_x, n_y, n_z) qui correspondent à ce niveau d'énergie.

Q3. Pour une particule dans une boîte unidimensionnelle de taille L , les niveaux d'énergie sont donnés par

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 =: \epsilon n^2 \quad (11)$$

Le nombre d'états $\Phi(E, L)$ d'énergie inférieure ou égale à E est donné par le plus grand entier n tel que $E_n = \epsilon n^2 \leq E$, c'est à dire

$$\Phi(E, L) = \lfloor (E/\epsilon)^{1/2} \rfloor \approx (E/\epsilon)^{1/2} = \frac{2\sqrt{2m}}{h} \cdot L\sqrt{E}. \quad (12)$$

La densité d'états $\omega(E, L)$ est la dérivée de $\Phi(E, L)$ par rapport à E :

$$\omega(E, L) = \frac{d\Phi}{dE} = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2m}{E}}$$

Le nombre d'états $\Omega(E, L)$ compris entre E et $E + \delta E$ ($\delta E \ll E$) est alors :

$$\Omega(E, L) = \int_E^{E+\delta E} \omega(E', L) dE' \approx \omega(E, L) \delta E = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2m}{E}} \delta E$$

¹Bonus: Comment on pourrait améliorer la complexité de l'algorithme?

Approche classique : dans l'espace des phases (x, p) , un état quantique occupe une "cellule" de volume h . On a donc

$$\Phi(E, L) = \frac{1}{h} \int_{\frac{p^2}{2m} \leq E} \int_{0 \leq q \leq L} dp dq = \frac{L}{h} \int_{p^2 \leq 2mE} dp = \frac{2L}{h} \sqrt{2mE} \quad (13)$$

Ce qui est cohérent avec le résultat quantique.

Ces résultats montrent que $\Omega(E, L) \propto \frac{L}{\sqrt{E}}$, indiquant une augmentation du nombre d'états avec la taille du système et une diminution avec l'énergie en dimension 1.

Q4. Pour généraliser à deux et trois dimensions, nous procédons de manière similaire à la question précédente :

En deux dimensions :

- “Quantiquement” : Les niveaux d'énergie sont $E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2)$. Le nombre d'états d'énergie $\leq E$ est approximativement l'aire du quart de cercle de rayon $\sqrt{\frac{E}{\epsilon}}$:

$$\Phi(E, L) \approx \frac{\pi}{4} \left(\frac{E}{\epsilon} \right) = \frac{2\pi mL^2}{h^2} E$$

La densité d'états est donc :

$$\omega(E, L) = \frac{d\Phi}{dE} = \frac{2\pi mL^2}{h^2}$$

- Classiquement :

$$\Phi(E, L) = \frac{1}{h^2} \int_{\frac{p^2}{2m} \leq E} \int_{0 \leq q_x q_y \leq L} d\mathbf{p} dq_x dq_y = \frac{L^2}{h^2} \int_0^{\sqrt{2mE}} dp 2\pi p = \frac{2\pi mL^2}{h^2} E \quad (14)$$

La densité d'états classique est donc $\omega(E, L) = \frac{2\pi mL^2}{h^2}$, cohérente avec le résultat quantique à un facteur 2 près.

En trois dimensions :

- Quantiquement : Les niveaux d'énergie sont $E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$. Le nombre d'états d'énergie $\leq E$ est approximativement le volume du huitième de sphère de rayon $\sqrt{\frac{E}{\epsilon}}$:

$$\Phi(E, L) \approx \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{E}{\epsilon} \right)^{3/2} = \frac{4\pi L^3}{3h^3} (2mE)^{3/2}$$

La densité d'états est donc :

$$\omega(E, L) = \frac{d\Phi}{dE} = \frac{2\pi L^3}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E}$$

- Classiquement :

$$\Phi(E, L) = \frac{1}{h^3} \int_{\frac{p^2}{2m} \leq E} \int_{0 \leq q_x q_y q_z \leq L} d\mathbf{p} dq_x dq_y dq_z = \frac{L^3}{h^3} \int_0^{\sqrt{2mE}} dp 4\pi p^2 = \frac{4\pi L^3}{3h^3} (2mE)^{3/2} \quad (15)$$

La densité d'états classique est donc $\omega(E, L) = \frac{2\pi L^3}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{E}$, cohérente avec le résultat quantique.

Ces résultats montrent que $\omega(E, L) \propto L^d$ en dimension d , et que la dépendance en énergie varie selon la dimension $\propto E^{d/2-1}$.

Q5. On sait que le nombre de micro états peut s'écrire $\Omega(E) = \omega(E)\delta E$, donc on doit trouver l'expression de la densité $\omega(E)$ pour ce problème. Du point précédent, on sait que $\omega(E) = \frac{\pi m^{3/2} L^3}{\sqrt{2} h^3} E^{1/2}$. La masse d'un atome d'argon c'est

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{40}{6.02 \cdot 10^{23}} \text{g} \approx 6.6 \cdot 10^{-26} \text{kg} \quad (16)$$

et donc on a que

$$\Omega(E) = \omega(E)\delta E = \frac{\pi \cdot 10^{-3}}{\sqrt{2} (6.6 \cdot 10^{-34})^3} (6.6 \cdot 10^{-26})^{3/2} (6 \cdot 10^{-21})^{1/2} 10^{-31} \approx 1 \cdot 10^{18}. \quad (17)$$

Part II — Le gaz parfait quantique

Q1. Le gaz parfait est décrit par les $3N$ nombres quantiques $\{n_i\}_{i=1,\dots,3N}$, et l'énergie est en posant $\mathbf{n} = (n_1, \dots, n_{3N})$

$$E_{\mathbf{n}} = \|\mathbf{n}\|^2 \cdot \epsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \cdot \sum_i^{3N} n_i^2. \quad (18)$$

Le nombre d'états d'énergie inférieure à E est égale au nombre de combinaisons (n_1, \dots, n_{3N}) telles que $\sum_i^{3N} n_i^2 \leq R^2 = \frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} E$. C'est-à-dire, le nombre d'hypercubes de coté 1 contenus dans la fraction $1/2^{3N}$ de l'hypersphère de rayon R dans un espace à $3N$ dimensions:

$$\begin{aligned} \Phi(E, V, N) &\simeq \frac{1}{2^{3N}} C_{3N} R^{3N} = \frac{1}{2^{3N}} C_{3N} \left(\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} E \right)^{3N/2} \\ &= V^N C_{3N} \left(\frac{2m}{4 \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \pi^2} E \right)^{3N/2} = \frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N} (2mE)^{3N/2} \end{aligned} \quad (19)$$

où

$$C_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}. \quad (20)$$

La densité d'états:

$$\omega(E, V, N) = \frac{3N}{2} \frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N} (2m)^{3N/2} E^{3N/2-1} \quad (21)$$

Part III — Le gaz parfait classique

Q1. L'Hamiltonien pour la particule i dans le gaz parfait est

$$H_i = \frac{1}{2m} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) \quad (22)$$

donc vu que les particules n'interagissent pas on a que pour toutes les particules du gaz l'Hamiltonien du système est

$$H = \sum_{i=1}^N H_i = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) = \frac{\|\mathbf{p}\|^2}{2m} \quad (23)$$

où le vecteur \mathbf{p} est le vecteur $3N$ dimensionnel de toutes les moments de toutes les particules.

Q2. Le nombre de microétats avec une énergie inférieure à E est

$$\Phi(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \leq E} \int_{0 \leq q \leq L} dp^{3N} dq^{3N} = \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \leq E} dp^{3N} \quad (24)$$

et donc

$$\Phi(E, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{\frac{\mathbf{p}^2}{2m} \leq E} dp^{3N}. \quad (25)$$

L'intégrale n'est rien d'autre que le volume de l'hypersphère de rayon $R = \sqrt{2mE}$ dans un espace à $3N$ dimensions. En se rappelant la formule de l'hypersphère, on obtient

$$\Phi(E, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N} (2mE)^{3N/2} \sim V^N E^{3N/2}. \quad (26)$$

La densité d'états est donc

$$\omega(E, V, N) \sim V^N E^{3N/2-1}. \quad (27)$$

* Exercice 2 Dynamique dans l'espace des phases

Une balle de masse m est lâchée sans vitesse initiale d'une hauteur h .

- Q1.** Donner le Hamiltonien de ce système. Écrire et intégrer les équations de Hamilton.
- Q2.** En supposant que la balle rebondit élastiquement sur le sol, dessiner le portrait de phase correspondant (trajectoire dans l'espace des phases).

Des particules identiques, de masse m et sans interactions entre elles, se déplacent verticalement dans le champ de pesanteur g . À $t = 0$ leurs points représentatifs dans l'espace des phases se trouvent dans un rectangle dont les quatre sommets ont pour coordonnées $A(q_A, p_A)$, $B(q_A + \Delta q, p_A)$, $C(q_A + \Delta q, p_A + \Delta p)$ et $D(q_A, p_A + \Delta p)$.

- Q3.** Calculer les coordonnées des points A' , B' et C' et D' représentant, à l'instant t , les particules qui se trouvaient initialement aux points A , B , C et D . Calculer les aires des domaines $ABCD$ et $A'B'C'D'$. Conclusion ?

Solution of Exercise 2

- Q1.** L'Hamiltonien du système pour une balle de masse m lâchée d'une hauteur h sans vitesse initiale s'écrit :

$$H = \frac{p^2}{2m} + mgy \quad (28)$$

où p est l'impulsion, g l'accélération de la pesanteur, y la position verticale (avec $y = 0$ au sol). Les équations de Hamilton sont donc données par

$$\dot{y} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} \quad (29)$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial y} = -mg \quad (30)$$

ou on rappelle que $p = p(t)$ et $y = y(t)$.

L'intégration de ces équations donne :

$$p(t) = -mgt + p_0 \quad (31)$$

$$y(t) = -\frac{1}{2}gt^2 + \frac{p_0}{m}t + y_0 \quad (32)$$

Avec les conditions initiales $y_0 = h$ et $p_0 = 0$, on obtient :

$$p(t) = -mgt \quad (33)$$

$$y(t) = -\frac{1}{2}gt^2 + h \quad (34)$$

Q2. Pour dessiner le portrait de phase, nous considérons que la balle rebondit élastiquement sur le sol. Dans l'espace des phases (y, p) , la trajectoire forme une parabole :

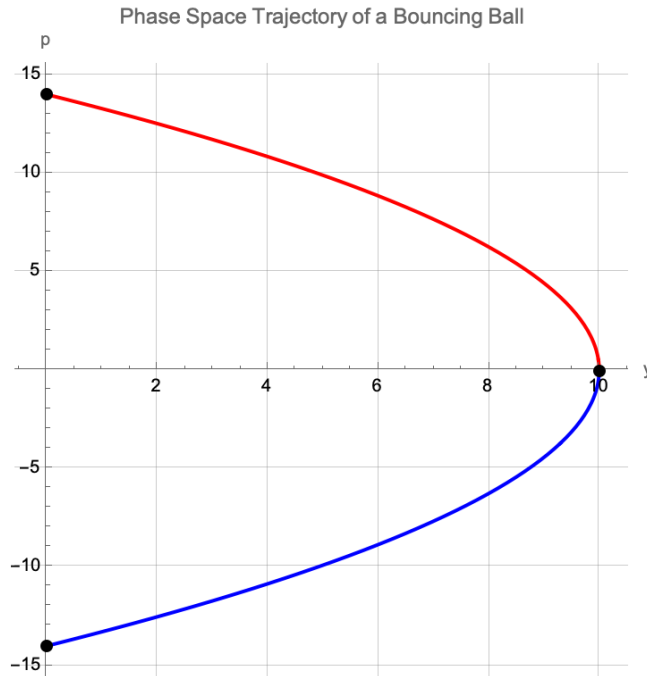
- La balle part du point $(h, 0)$ dans l'espace des phases.
- Elle suit une courbe parabolique jusqu'au point $(0, -m\sqrt{2gh})$ (impact au sol).
- Au rebond, l'impulsion change de signe instantanément : $(0, m\sqrt{2gh})$.
- La balle remonte en suivant une courbe parabolique symétrique jusqu'au point $(h, 0)$.
- Le cycle se répète indéfiniment.

On peut trouver l'équation de cette parabole dans l'espace des phases si on résoud pour t dans eq. (33) et on substitue dans eq. (34). On a que la parabole est

$$\frac{y}{h} + \frac{p^2}{2m^2gh} = 1 \quad (35)$$

Ce portrait de phase illustre la conservation de l'énergie mécanique totale du système, représentée par l'aire constante à l'intérieur de l'ellipse.

On a que dans l'espace de phase



Q3. Avec le même raisonnement que dans **Q1** on a que

$$q(t) = q_0 + \frac{p_0}{m}t - \frac{1}{2}gt^2 \quad (36)$$

$$p(t) = p_0 - mgt \quad (37)$$

où (q_0, p_0) sont les coordonnées initiales dans l'espace des phases.

Donc les coordonnées des points à l'instant t :

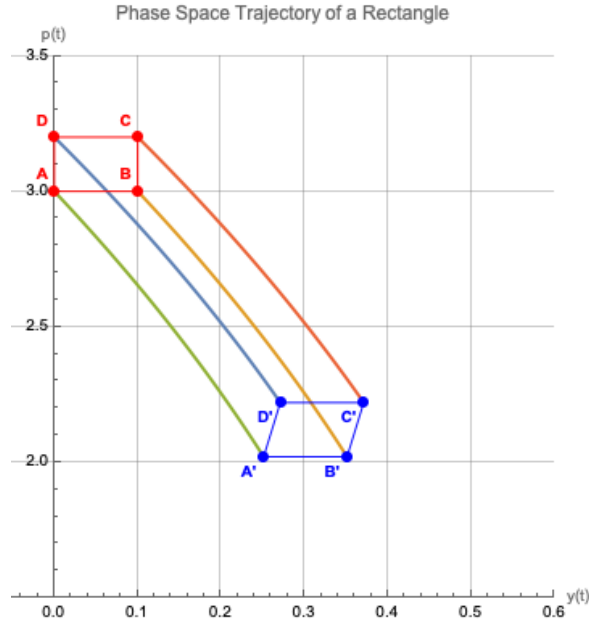
$$A' : (q_A + \frac{p_A}{m}t - \frac{1}{2}gt^2, p_A - mgt) \quad (38)$$

$$B' : (q_A + \Delta q + \frac{p_A}{m}t - \frac{1}{2}gt^2, p_A - mgt) \quad (39)$$

$$C' : (q_A + \Delta q + \frac{p_A + \Delta p}{m}t - \frac{1}{2}gt^2, p_A + \Delta p - mgt) \quad (40)$$

$$D' : (q_A + \frac{p_A + \Delta p}{m}t - \frac{1}{2}gt^2, p_A + \Delta p - mgt) \quad (41)$$

Pour visualiser on a que



On procède avec le calcul des aires. L'aire initiale du rectangle (ABCD) est donnée par $\Delta q \cdot \Delta p$. Pour l'aire finale on a que les points A'B'C'D' sont toujours les points d'un parallélogramme ou les bases ont longueur $\overline{A'B'} = \overline{D'C'} = \Delta q$ et la hauteur c'est toujours Δp et donc l'aire A'B'C'D' = $\Delta q \cdot \Delta p$ est la même.

Donc on a vu dans cet exemple que l'aire du domaine dans l'espace des phases reste constante au cours du temps. Ceci est une illustration du *théorème de Liouville*, qui stipule que le volume occupé par un ensemble de points dans l'espace des phases reste constant au cours de l'évolution du système hamiltonien.

En général le théorème de Liouville dit que l'évolution temporelle de cette densité de probabilité $\rho(q, p)^2$ on obtient

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = 0 \quad (42)$$

donc la variation totale de la densité dans un petit volume est constante.

Cette conservation de l'aire (ou du volume en dimensions supérieures) dans l'espace des phases est une propriété fondamentale des systèmes hamiltoniens et a des implications importantes en mécanique statistique.

²ou q et p sont les coordonnées généralisées du système