TD Physique Statistique n°6 - Entropie et température d'un oscillateur harmonique

L'oscillateur harmonique est un modèle physique extrêmement important car il décrit une gamme de phénomènes vibratoires étendue, incluant aussi bien les oscillations d'un pendule, le comportement oscillant de certains circuits électriques (de type RLC), les vibrations moléculaires et cristallines, que le comportement quantique de la lumière.

Dans l'étude qui suit, on se focalise sur les aspects thermodynamiques d'un oscillateur harmonique à *une dimension*, pour lequel le mouvement n'est autorisé que dans une dimension de l'espace. L'exemple canonique étudié en *mécanique classique* est celui du mouvement horizontal sans frottement d'une masse m reliée à un ressort de raideur k. L'équation du mouvement pour ce système est de la forme $\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} + \omega_0^2 = 0$, avec $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ et x l'élongation du ressort par rapport à sa position d'équilibre. Cette équation décrit alors les oscillations (à la pulsation ω_0) de la masse autour de sa position d'équilibre. L'énergie totale E du système est alors équirépartie entre énergie cinétique E_c et énergie potentielle E_p : $E = E_c + E_p = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = m\omega_0^2$. En *mécanique quantique*, l'équation de Schrödinger en régime stationnaire $\widehat{H}\psi = E\psi$, où $\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \cdot}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2$, décrit le comportement de la fonction d'onde ψ de l'oscillateur harmonique. Les solutions stationnaires de cette équation font apparaître une quantification des énergies E_n possibles pour ce système : $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$, où ω est la pulsation propre de l'oscillateur et $n \in \mathbb{N}$. Cette équation décrit alors, par exemple, la vibration à la pulsation ω d'une molécule diatomique. L'amplitude de la vibration est alors quantifiée. La constante $\frac{\hbar\omega}{2}$ est d'origine purement quantique. La molécule, même au repos ($n = 0$), possède une énergie non-nulle. L'énergie d'un système étant définie à une constante additive près, il sera plus simple d'omettre cette constante de manière à travailler avec $E_n = n\hbar\omega$. Le niveau fondamental (niveau zéro) est alors défini par $n = 0$.

1. On considère que l'oscillateur harmonique quantique est en contact avec un réservoir thermique. Écrire la fonction de partition Z de l'oscillateur harmonique[1] en fonction de ω et de τ, la température du système. *Aide* : on posera $X = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{\tau}\right)$.
   Donner l'interprétation physique de Z. Pour cela, écrire la probabilité que l'oscillateur harmonique soit dans un état d'énergie E_n, en fonction de E_n et de Z.
2. En déduire l'énergie libre F du système. Quelle forme simplifiée prend-t-elle à haute température ? Dans ce cas, on s'aidera d'un développement limité du premier ordre.
3. Montrer qu'à volume constant (ce qui est le cas ici), l'entropie s'exprime sous la forme $\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V$. On écrira pour cela d$F$ sous deux formes différentes. En déduire l'expression de l'entropie, à volume constant, en fonction de $X = -\frac{\hbar\omega}{\tau}$.
   Quelle forme simplifiée cette expression prend-elle à haute température ? Vérifier qu'en

1. La lettre Z est la première lettre de "Zustandssumme", ce qui signifie en Allemand "somme sur les états".

partant de l'expression simplifiée de l'énergie libre à haute température, on retrouve le même résultat.

4. Montrer que la capacité calorifique à volume constant C_V prend la forme $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$. Montrer que la limite à haute température de C_V vaut la constante de Boltzmann. Montrer, qu'au contraire, C_V tend vers zéro lorsque la température tend vers zéro. Interpréter qualitativement ces résultats.
5. En déduire la limite à haute température de l'énergie interne U de l'oscillateur harmonique.
6. Vérifier, à partir des expressions précédentes, qu'à haute température, $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{\tau}$.