

PHYSIQUE STATISTIQUE

TD n°3 : Ensemble microcanonique

Les exercices estampillés [S] sont des exercices supplémentaires qui ne pourront être traités en séances de travaux dirigés dans l'horaire imparti, mais qu'il est utile d'étudier dans un travail personnel.

1 Énergie interne

1. Donnez la définition de l'énergie interne d'un système.
2. Applications : quelles sont les énergies contribuant à l'énergie interne d'un gaz parfait ? D'un gaz parfait dans le champ de gravité ? D'un liquide ? D'un solide ? D'un ensemble de dipôles électriques placés dans un champ électrique externe \mathbf{E} ?

2 Travail, chaleur, énergie chimique : descriptions microscopiques.

On considère un système constitué de N sous-systèmes indépendants et identiques (par exemple : les atomes d'un gaz parfait, ou les spins d'un matériau paramagnétique) à l'équilibre thermodynamique. On note P_i la probabilité pour un sous-système d'être dans le micro-état i , d'énergie ϵ_i .

1. Expliquez quelle contradiction il semble y avoir à considérer que l'équilibre thermodynamique est atteint pour des sous-systèmes réellement indépendants ? Sous quelle hypothèse une telle situation est-elle toutefois possible ?
2. Écrivez l'énergie du système en fonction des P_i , ϵ_i et de N .
3. Montrez que la variation infinitésimale (et réversible) de l'énergie du système s'écrit comme la somme de trois termes que l'on reliera au travail, à la chaleur, et à l'énergie chimique reçue par le système.

3 Contact thermique entre deux systèmes de spins

On considère un système composé des deux sous-systèmes placés dans un champ magnétique \mathbf{B} :

- le sous-système (a), constitué de 3 particules de spin $1/2$, moment magnétique μ , piégées sur 3 sites ;
- le sous-système (b), constitué de 2 particules de spin $1/2$, moment magnétique 2μ , piégées sur 2 sites.

L'ensemble constitue un système isolé.

1. Les deux sous-systèmes étant isolés l'un de l'autre, on mesure leurs moments magnétiques. On trouve $m_a = -3\mu$ et $m_b = 4\mu$ respectivement. Calculez les entropies microcanoniques de chacun des sous-systèmes et du système.
 2. Les deux sous-systèmes sont en contact thermique. Calculez l'entropie microcanonique du système. Calculez la probabilité $\mathcal{P}(m_a)$ pour qu'à l'équilibre le moment magnétique de (a) prenne la valeur m_a . Calculez les valeurs moyennes des moments magnétiques de (a) et de (b).
-

4 Deux boîtes cubiques [S]

On considère un système fermé composé de deux boîtes cubiques identiques de côté L . On notera A et B ces deux boîtes que l'on met en contact l'une avec l'autre. Le système total est supposé être entouré d'une paroi adiabatique.

1. À l'instant initial $t = 0$, chaque boîte contient deux particules (de mêmes masses) discernables, mais leur énergie est différente : $E_A = 12\varepsilon_0$ et $E_B = 18\varepsilon_0$. Calculer le nombre de micro-états accessibles au système A , au système B , au système total. On utilisera des conditions aux limites *fixes*.
2. La paroi qui sépare les deux boîtes permet les échanges d'énergie thermique. Le système total n'étant plus en équilibre, il va évoluer vers un état d'équilibre. Quelle quantité est conservée dans cette transformation ? Quelles sont les énergies possibles E_A et E_B pour les systèmes A et B ? Quels sont les micro-états accessibles au système ? Combien y en a-t-il ? Dans quel sens le nombre de micro-états a-t-il varié, et de combien ?
3. On suppose maintenant que le système a atteint son état d'équilibre. Quelle est la probabilité pour obtenir un micro-état donné ? Quelle est la probabilité pour que le système A ait l'énergie $6\varepsilon_0, 9\varepsilon_0, 15\varepsilon_0$? Tracer la distribution en énergie des états de A . Calculer l'énergie moyenne des systèmes A et B à l'équilibre. Donner leur énergie la plus probable.

On rappelle l'expression des niveaux d'énergie dans un puits de potentiel carré à bords infinis :

$$\varepsilon_{ijk} = \varepsilon_0(i^2 + j^2 + k^2), \quad \varepsilon_0 = \frac{h^2}{8mL^2} \quad (1)$$

où i, j, k sont des entiers strictement positifs.

5 Défauts de Schottky

Soit un solide parfait constitué de N atomes régulièrement distribués sur N sites atomiques. Lors de l'élaboration de ce matériau, un certain nombre de défauts ponctuels se forment. On admet que n atomes parmi ces N quittent leur site atomique propre pour se déplacer en surface du solide laissant dans le volume du matériau n espaces libres appelés lacunes. L'énergie nécessaire pour la création d'une lacune est égale à ε . On supposera par la suite tout à la fois n et N grands et que $N \gg n$.

1. Quelle est l'énergie E_n correspondant à la présence de n lacunes dans le matériau ?
 2. Combien y-a-t-il d'états $\Omega(E_n)$ du système de N atomes comportant n lacunes ?
 3. En déduire l'entropie microcanonique correspondante.
 4. Dans une approche microcanonique, calculer la température T^* pour N et n donnés.
 5. Déterminer la concentration de lacunes n/N en fonction de ε et T^* . En donner une expression approchée pour $n \ll N$.
-

6 Défauts de Frenkel [S]

Les $N \gg 1$ atomes qui constituent un cristal parfait sont régulièrement disposés sur les N sites du réseau cristallin. Lorsqu'un atome se place dans un interstice de ce réseau, en laissant un site vacant, on dit qu'il y a un défaut de Frenkel dans le cristal. L'énergie nécessaire pour créer un défaut de Frenkel est $\varepsilon > 0$, et on appelle N' le nombre de positions interstitielles dans le réseau (N et N' sont du même ordre de grandeur).

Considérons un cristal présentant n défauts de Frenkel (avec $n \ll N, N'$). On décrit ce système avec le formalisme micro-canonique. Calculer le nombre d'états accessibles du système et en déduire sa température T . Montrez que la relation entre T et n peut s'écrire : $n \approx \sqrt{NN'} \exp(-\varepsilon/2k_B T)$.

7 Gaz parfait : approximation de Maxwell-Boltzmann, formule de Sackur-Tetrode, signe du potentiel chimique

On considère un gaz parfait de N particules ponctuelles de masse m enfermées dans un volume V , dont l'énergie est comprise entre E et $E + \Delta E$, où ΔE est une échelle d'énergie de l'ordre de l'énergie d'une particule.

1. En supposant les particules discernables, calculer la densité d'énergie $\rho_{3N}^D(E)$ pour N particules à 3 dimensions. On rappelle que la surface d'une sphère dans un espace de dimension n s'écrit

$$S_{n-1} = \frac{n\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} R^{n-1} \quad (2)$$

où $\Gamma(z) = \int_0^\infty x^{z-1} e^{-x} dx$ est la fonction d'Euler. Elle vérifie entre autres : $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ et $\Gamma(n) = (n-1)!$

2. En déduire l'expression de l'entropie microcanonique S^D d'un gaz parfait discernable. Que remarquez-vous ?
3. On fera l'approximation d'un grand nombre d'états accessibles, et donc que la probabilité pour deux particules d'être dans le même état est très petite. Donner une expression approchée de la densité $\rho(E)$ d'un gaz de particules indiscernables. Cette approximation est celle de Maxwell-Boltzmann.
4. Montrer alors la formule de Sackur-Tetrode :

$$S(E, N, V) = k_B N \left(\frac{5}{2} - \ln(n\lambda^3) \right) \quad (3)$$

avec $n = N/V$ la densité de particules et où λ est une échelle de longueur que l'on exprimera en fonction des données du problème.

5. Après avoir établi le lien entre température et énergie, montrer que

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}} \quad (4)$$

Quel est le sens physique de λ ?

6. Calculer la température, la pression, et le potentiel chimique du gaz.
7. Commenter le signe du potentiel chimique du gaz parfait. On peut retrouver ce résultat en imaginant que l'on rajoute dN particules de vitesses initialement nulles au système isolé de N particules : quel serait le signe de la variation d'énergie dE associée ? Et celui de la variation d'entropie ? Conclure quant au signe du potentiel chimique.

8 Contact thermique entre deux gaz parfaits et entropie de mélange

1. Deux gaz parfaits (1) et (2) sont situés dans deux parties d'un récipient séparées par un piston diatherme, coulissant parfaitement (on néglige les frottements). Ils sont constitués de N_1 (resp. N_2) molécules libres, supposées discernables, de masse m_1 (resp. m_2). Le récipient, de volume \mathcal{V} , est isolé, de sorte que l'énergie totale E est fixée.
 - (a) Déterminer les valeurs les plus probables des variables internes E_1 , \mathcal{V}_1 , E_2 et \mathcal{V}_2 en fonction des paramètres extérieurs fixés.
 - (b) Calculer l'entropie microcanonique partielle maximale du système. En déduire, dans l'approximation où les variables internes fluctuantes sont quasi certaines, l'entropie microcanonique du système en fonction des paramètres du problème.
 - (c) En déduire la température et la pression microcanoniques du système en fonction des paramètres extérieurs.

2. On considère maintenant un mélange des deux gaz décrits précédemment : les molécules sont réparties dans le récipient de volume \mathcal{V} .
 - (a) Déterminer à l'équilibre les valeurs les plus probables E_{1m} et E_{2m} des énergies E_1 et E_2 des gaz (1) et (2) en fonction des paramètres E , \mathcal{V} , N_1 et N_2 .
 - (b) Calculer, comme précédemment, l'entropie microcanonique du système.
 - (c) Calculer la température et la pression microcanoniques du système.
3. On veut étudier le processus de mélange des gaz parfaits. Les deux gaz sont initialement séparés par une cloison, comme dans la première partie, et le système est à l'équilibre. On retire la cloison et on attend le nouvel état d'équilibre qui est celui étudié dans la deuxième partie.
 - (a) Calculer la variation de l'entropie microcanonique du système entre l'état initial et l'état final. Expliquer son signe.
 - (b) Calculer la variation de température entre l'état initial et l'état final, puis celle de la pression.
4. Qu'en est-il si les molécules des types (1) et (2) sont identiques ?