

Physique Statistique 1

EPREUVE DU 16 novembre 2011 (Durée : 2 h)

1. On considère un gaz parfait constitué de particules discernables, de masse m , confinées dans une boîte de volume $V = SL$, L étant la dimension verticale suivant Oz .

- (a) en utilisant l'expression semi-classique de la fonction de partition pour une particule de coordonnées dans l'espace des phases \vec{x}, \vec{p}

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int \int e^{-\beta H(\vec{p}, \vec{x})} d\vec{x} d\vec{p}$$

- (b) Calculer la fonction de partition si le gaz est soumis au potentiel de gravitation $E_p = mgz$
- (c) Dans ces deux cas, calculer l'énergie libre, l'énergie moyenne, entropie, position moyenne des particules
2. On suppose que la fonction de partition du gaz parfait pour N particules vaut

$$Z_N = \frac{V^N}{\Lambda^3}$$

avec Λ longueur d'onde thermique de de Broglie.

- (a) Considérons deux réservoirs de volume V contenant chacun N particules. Exprimer l'énergie libre F_s de l'ensemble des deux réservoirs comme somme des deux énergies libres en fonction de Z_N .
- (b) Supposons maintenant que les deux réservoirs sont en communication. On a donc un système de $2N$ particules dans un volume $2V$; exprimer l'énergie libre F_v et commenter la différence $F_v - F_s$. Physiquement, quelle quantité correspond cette différence? (rappelons que $F = U - TS$)
- (c) Supposons désormais qu'après avoir mis les deux réservoirs en communication, on introduise de nouveau une membrane les séparant. Ceci ne nécessite aucun travail ni aucune chaleur, pourtant que peut-on dire sur l'énergie libre du système? Ceci est-il physiquement acceptable?
- (d) Recommencer les calculs en supposant que la fonction de partition vaut

$$Z_N = \frac{V^N}{\Lambda^3} \frac{1}{N!}$$

et commenter le résultat. On utilisera la formule de Stirling $N! \approx \sqrt{2\pi N} (N/e)^N$ et on négligera les termes en N .

- (e) Recommencer ces calculs en supposant désormais que les réservoirs contiennent des molécules différentes appelées A pour le premier réservoir et B pour le deuxième réservoir. Lorsqu'on sépare les gaz après mélange, les réservoirs contiennent approximativement $N/2$ molécules de A et $N/2$ molécules de B . Montrer que l'entropie a augmenté par le mélange.
3. On suppose désormais que les molécules de gaz parfaits réagissent pour former des molécules AB d'énergie interne ϵ , alors que A et B ont une énergie interne nulle. On suppose que par suite de la réaction chimique, il y a N_1 molécules A de masse m_1 , N_2 molécules B de masse m_2 , et N_3 molécules AB de masse m_3 .

- (a) Montrer que l'énergie libre des N_3 molécules AB vaut

$$F_{AB} = k_B T \left(N_3 \ln \frac{e N_3 V}{\Lambda_3^3} \right) + N_3 \epsilon$$

avec $\Lambda_3 = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_3 k_B T}}$.

- (b) La loi de conservation de la masse impose $dN_1 = dN_2$ et $dN_3 = -dN_1$. On suppose que l'énergie libre totale $F = F_A + F_B + F_{AB}$ est minimale à l'équilibre.

Exprimer la condition

$$dF = 0$$

et montrer que l'on obtient finalement

$$\frac{N_1 N_2}{N_3} = C e^{\frac{\epsilon}{k_B T}}$$

en exprimant la constante C . Commenter le résultat, en fonction de la température et du signe de ϵ .

Corrigé

1. Correction partie 1

- (a) H étant l'Hamiltonien de la particule libre, retrouver l'expression de la fonction de partition quantique vue en cours.

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} \int_0^{L_z} dx dy dz \iiint \exp \left(-\beta \left(\frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \right) \right) dp_x dp_y dp_z$$

Intégration des différents éléments :

$$Z_1 = V \left(\frac{\sqrt{2\pi m k T}}{h} \right)^3$$

Soit avec la longueur d'onde de De Broglie $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$:

$$Z_1 = \frac{V}{\Lambda^3}$$

- (b) Gaz soumis au potentiel E_p , réécriture de l'hamiltonien $H(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{p^2}{2m} + mgz$ avec z à intégrer de 0 à L . La fonction de partition du gaz devient :

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \iiint dx dy \exp \left(-\frac{mgz}{kT} \right) dz \iiint \exp \left(-\beta \left(\frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \right) \right) dp_x dp_y dp_z$$

$$Z_1 = S \frac{kT}{mg} \left(1 - \exp \left(-\frac{mgL}{kT} \right) \right) \frac{1}{\Lambda^3}$$

- (c) Formule de l'énergie libre :

$$F = -kT \ln(Z_1)$$

Pour une particule libre :

$$F = -kT \left(\ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) \right)$$

Pour une particule soumis au champs de pesanteur :

$$F = -kT \left(\ln \left(\frac{S}{\Lambda^3} \right) + \ln \left(\frac{kT}{mg} \right) + \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{mgL}{kT} \right) \right) \right)$$

Formule de l'énergie moyenne :

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$$

Pour une particule libre :

$$\langle E \rangle = \frac{3kT}{2}$$

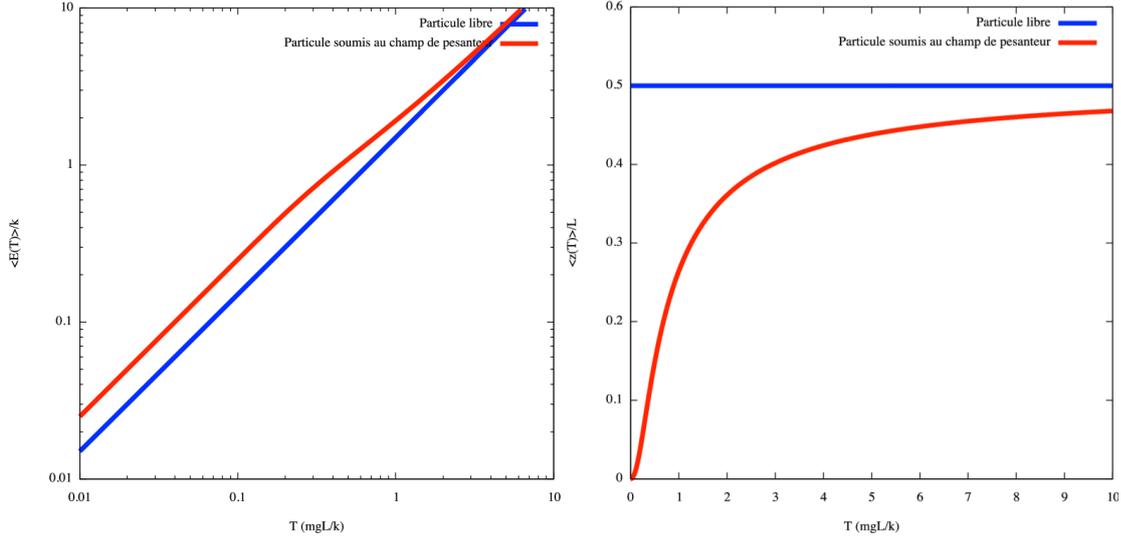


FIGURE 1 – Gauche : Énergie moyenne en fonction de la température (unités réduites). La particule libre possède une énergie moyenne directement proportionnelle à la température, dépendance linéaire. Dans le cas de la particule soumise au champs de pesanteur, à haute température, la dépendance redevient linéaire les effets thermiques deviennent prépondérants sur les effets gravitationnels, cependant à basse température et pour des températures telles que $T < \frac{mgL}{k}$, on observe une déviation du comportement libre, l'énergie moyenne est plus importante du fait de la dominance des effets gravitationnels.

Droite : Position moyenne en fonction de la température (unités réduites). La particule libre a une altitude moyenne se situant à mi chemin de l'espace défini en z , cet effet est indépendant de la température. Dans le cas de la particule soumise à un champs gravitationnel, à haute température, l'énergie gravitationnelle devenant négligeable devant l'énergie thermique, la position moyenne tend asymptotiquement vers le modèle libre. A basse température, les effets gravitationnels devenant prépondérant, les molécules ont une position moyenne proche de la surface.

Pour une particule dans le champs de pesanteur :

$$\langle E \rangle = \frac{5kT}{2} - \frac{mgL}{\exp\left(\frac{mgL}{kT}\right) - 1}$$

La position moyenne est donné par la moyenne de z par rapport à l'expression de la fonction de partition classique, normalisé par la fonction de partition :

$$\langle z \rangle = \frac{\frac{1}{h^3} \int \int z \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d^3\vec{r} d^3\vec{p}}{\frac{1}{h^3} \int \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d^3\vec{r} d^3\vec{p}}$$

Pour la particule libre :

$$\langle z \rangle = \frac{\frac{S L^2}{\Lambda^3}}{\frac{SL}{\Lambda^3}} = \frac{L}{2}$$

Pour la particule soumise au champ de gravité :

$$\langle z \rangle = \frac{\frac{S}{\Lambda^3} \int z \exp\left(-\frac{mg}{kT}z\right)}{\frac{SL}{\Lambda^3}} = \frac{1}{L} \frac{k^2 T^2}{g^2 m^2} \left(1 - \left(1 + \frac{mgL}{kT}\right) \exp\left(-\frac{mgL}{kT}\right)\right)$$

Ce modèle « simple » a été mis au point par Jean Perrin, afin d'expliquer la raréfaction de l'air suivant l'altitude. Ce modèle permet de comprendre les variations de densité de l'atmosphère.

Cependant, pour parfaire ce modèle, il faudrait aussi prendre en compte la variation de la température en fonction de l'altitude. Et ainsi changer $T \rightarrow T(L)$

2. Correction Partie 2

- (a) Les réservoirs sont identiques, ils contiennent un nombre équivalent de particules de même nature. Leur fonction de partition sera donc la même. De plus l'Énergie libre étant une fonction extensive, on peut sommer les énergies libres des deux réservoirs afin d'obtenir l'énergie libre totale du système :

$$F_s = F_{R1} + F_{R2} = 2F_R = -2kT \ln(Z_N) = -2NkT \ln\left(\frac{V}{\Lambda^3}\right)$$

- (b) On part de la fonction de partition d'un système canonique contenant $2N$ particules dans un volume $2V$:

$$F_V = -kT \ln(Z_{2N}) = -2NkT \ln\left(\frac{2V}{\Lambda^3}\right)$$

La différence d'énergie libre sera donc :

$$F_V - F_s = -2NkT \ln\left(\frac{\frac{2V}{\Lambda^3}}{\frac{V}{\Lambda^3}}\right) = -2NkT \ln(2)$$

L'énergie moyenne des particules ne dépend que de la température ($\langle E \rangle = \frac{3}{2}kT$ par particule). L'énergie moyenne des systèmes est donc identique et correspond à ($\langle E \rangle = U = \frac{3}{2}NkT$). La différence d'énergie libre provient donc d'une différence entropique entre les deux systèmes, $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$. La différence d'entropie est donc de :

$$\Delta S = 2Nk \ln(2)$$

- (c) Ici on veut passer d'un système de volume $2V$ contenant $2N$ molécules à deux systèmes de volume V contenant N molécules. En se basant sur ce qui a été fait précédemment, on peut en déduire :

$$F_r - F_V = -\Delta F = 2NkT \ln(2)$$

L'entropie pour une telle transformation deviendrait :

$$\Delta S = -2Nk \ln(2)$$

Soit une entropie négative (!?), au vu de la configuration du système (système fermé) une telle transformation est impossible. Cette incompatibilité entre les résultats obtenus et le second principe de la thermodynamique provient d'une erreur dans la définition de notre fonction de partition. Pour caractériser le système de N particules, nous avons utilisé une fonction de partition de sites discernables. Alors que dans notre cas les particules sont indiscernables (approximation de Maxwell Boltzmann). Cette obtention d'une entropie négative en ne prenant pas en compte l'indiscernabilité des particules est appelé paradoxe de Gibbs.

- (d) En supposant la nouvelle fonction de partition, prenant en compte l'approximation de Maxwell Boltzmann on obtient :

$$\begin{aligned} F_s &= -2kT \left(N \ln\left(\frac{V}{\Lambda^3}\right) - \frac{1}{2} \ln(2\pi N) - N \ln(N) + N \right) \\ F_v &= -kT \left(2N \ln\left(\frac{2V}{\Lambda^3}\right) - \frac{1}{2} \ln(2\pi 2N) - 2N \ln(2N) + 2N \right) \end{aligned} \quad (1)$$

Si l'on néglige les termes en $\ln(\sqrt{N})$ devant les termes en $N \ln(N)$, alors la variation d'énergie libre pour passer de F_v à F_s est $\Delta F = F_s - F_v$ soit $\Delta F \approx 0$. Ce qui implique que le passage d'un système fermé de volume $2V$ contenant $2N$ particules à deux systèmes fermés de volume V contenant chacun N particules est réalisable sans cout entropique. C'est une transformation isentropique.

- (e) Le système avant mélange contient N molécules A et N molécules B chacun dans un volume V . La fonction de partition de deux systèmes ainsi isolés s'écrivent comme le produit des fonctions de partitions de chaque sous-système :

$$Z_{av} = Z_{A,N} Z_{B,N}$$

L'énergie libre s'écrit :

$$\begin{aligned} F_{av} &= -kT \left(\ln \left(\left(\frac{V}{\Lambda_A^3} \right)^{N_A} \frac{1}{N_A!} \right) + \ln \left(\left(\frac{V}{\Lambda_B^3} \right)^{N_B} \frac{1}{N_B!} \right) \right) \\ &\quad -kT \left(N \ln \left(\frac{V^2}{\Lambda_A^3 \Lambda_B^3} \right) - \ln(2\pi N) - 2N \ln(N) + 2N \right) \end{aligned} \quad (2)$$

Après mélange, les sous-systèmes sont constitués de $N/2$ molécules A et $N/2$ molécules B. La fonction de partition d'un sous système devient donc :

$$\begin{aligned} Z_{ap} &= \left(Z_{A, \frac{N}{2}} Z_{B, \frac{N}{2}} \right)^2 \\ &\quad \left(\frac{V}{\Lambda_A^3} \frac{1}{\frac{N}{2}!} \frac{V}{\Lambda_B^3} \frac{1}{\frac{N}{2}!} \right)^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Ce qui donne une énergie libre de :

$$F_{ap} = -2kT \left(\frac{N}{2} \ln \left(\frac{V^2}{\Lambda_A^3 \Lambda_B^3} \right) - \ln(\pi N) - N \ln \left(\frac{N}{2} \right) + N \right)$$

En négligeant les termes en $\ln(\sqrt{N})$ devant les termes en $N \ln(N)$, la variation d'énergie libre avant mélange et après mélange est de :

$$\Delta F = F_{ap} - F_{avant} = -2kTN \ln(2)$$

Soit une variation d'entropie de :

$$\Delta S = 2Nk \ln(2)$$

Cette variation d'entropie est uniquement dû au mélange effectué. Une fois les gaz mélangés, la probabilité qu'une particule A ou B soit dans son compartiment de départ est de $1/2$. La variation d'entropie est donc de $k \ln(2)$ par molécule, soit au total $Nk \ln(2)$ pour l'ensemble des particules A et $Nk \ln(2)$ pour l'ensemble des l'ensemble des particules B.

3. Correction Partie 3

- (a) La fonction de partition pour une molécule AB dont l'énergie interne est ϵ va donc s'écrire :

$$z_{AB} = \frac{1}{h^3} \iint \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d^3\vec{r} d^3\vec{p}$$

Avec ϵ indépendant des positions et impulsions. L'intégrale de cette fonction va donc se résumer à :

$$z_{AB} = \frac{V}{\Lambda_3^3} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)$$

A partir de la fonction de partition d'une molécule, on peut retrouver la fonction de partition d'un système de N_3 molécules en considérant ces molécules comme identiques (approximation de Maxwell Boltzmann)

$$Z_{AB} = \frac{z_{AB}^{N_3}}{N_3!} = \left(\frac{V}{\Lambda_3^3} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)\right)^{N_3} \frac{1}{N_3!}$$

A partir de la fonction de partition du système on peut calculer l'énergie libre correspondante.

$$\begin{aligned} F_{AB} &= -kTN_3 \ln\left(\frac{V}{\Lambda_3^3}\right) + N_3\epsilon + kT(N_3 \ln N_3 - N_3) \\ &= kTN_3 \left(\ln\left(\frac{\Lambda_3^3}{V}\right) + \ln(N_3) - 1\right) + N_3\epsilon \\ F_{AB} &= kTN_3 \ln\left(\frac{N_3\Lambda_3^3}{eV}\right) + N_3\epsilon \end{aligned}$$

- (b) L'énergie libre est minimale à l'équilibre, ce qui implique que les populations relatives de molécules N_1, N_2 et N_3 sont stables. Dans ce cas, la dérivée de l'énergie libre par le nombre de molécules est nulle :

$$\frac{\partial F}{\partial N} dN = 0$$

Ce qui peut se développer comme suit :

$$\frac{\partial F}{\partial N} dN = 0 = \frac{\partial F}{\partial N_3} dN_3 + \frac{\partial F}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial F}{\partial N_2} dN_2$$

F_{AB} ne dépendant que de N_3 , F_A ne dépendant que de N_1 et F_2 ne dépendant que de N_2 . Et en remarquant $dN_1 = -dN_3$ et $dN_1 = dN_2$, cette équation peut se simplifier par :

$$dF = \frac{dF_{AB}}{dN_3} - \frac{dF_A}{dN_1} - \frac{dF_B}{dN_2} = 0$$

Une autre manière de traiter ce problème est de remarquer que l'on atteint un équilibre de réaction chimique. Ce qui implique une égalité entre les potentiels chimiques des constituants de la réaction, soit $\mu_{AB} = \mu_A + \mu_B$. Le potentiel chimique dans un système canonique étant donné par la relation $\mu_i = \frac{\partial F_i}{\partial N_i}$, on retrouve immédiatement le résultat précédent.

Pour les molécules 1 et 2, la fonction de partition est celle du gaz parfait. L'énergie libre va donc s'écrire :

$$F_i = N_i kT \ln \left(\frac{N_i \Lambda_i^3}{eV} \right) = N_i kT \ln \left(\frac{\Lambda_i^3}{eV} \right) + N_i kT \ln (N_i)$$

La dérivée particulière de l'énergie libre pour les molécules 1 et 2 sera donc :

$$\begin{aligned} \frac{dF_i}{dN_i} &= kT \ln \left(\frac{\Lambda_i^3}{eV} \right) + kT \ln (N_i) + kT \\ &= kT \ln \left(\frac{N_i \Lambda_i^3}{eV} \right) \\ &= kT \ln \left(\frac{N_i \Lambda_i^3}{V} \right) \end{aligned}$$

La dérivée particulière de l'énergie de la molécule 3 sera :

$$\frac{dF_{AB}}{dN_3} = kT \ln \left(\frac{N_3 \Lambda_3^3}{V} \right) + \epsilon$$

Ces relations précédentes conduisent à l'égalité :

$$\begin{aligned} -\ln \left(\frac{N_3 \Lambda_3^3}{V} \right) + \ln \left(\frac{N_2 \Lambda_2^3}{V} \right) + \ln \left(\frac{N_1 \Lambda_1^3}{V} \right) &= \frac{\epsilon}{kT} \\ \ln \left(\frac{N_1 N_2}{N_3} \right) &= \ln \left(\frac{\Lambda_3^3 V}{\Lambda_1^3 \Lambda_2^3} \right) + \frac{\epsilon}{kT} \\ \frac{N_1 N_2}{N_3} &= \frac{\Lambda_3^3 V}{\Lambda_1^3 \Lambda_2^3} \exp \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) \end{aligned}$$

Dans le cas où $\epsilon > 0$: $\frac{N_1 N_2}{N_3} \propto \exp\left(\frac{1}{T}\right)$. A basse température, l'équilibre sera tel que $\frac{N_1 N_2}{N_3} \gg 1$. Les espèces 1 et 2 seront donc favorisés, l'énergie interne de l'espèce 3 étant plus importante que l'énergie interne des espèces 1 et 2. A haute température on atteint la limite $N_1 N_2 \approx N_3$. Soit une apparition de l'espèce 3 dû à l'importance de l'énergie thermique. Si $\epsilon < 0$: L'équilibre devient $\frac{N_1 N_2}{N_3} \propto \exp\left(-\frac{1}{T}\right)$. A basse température, l'équilibre est tel que $\frac{N_1 N_2}{N_3} \ll 1$, dans ce cas, l'espèce 3 sera majoritairement présente du fait de son énergie interne plus basse. A haute température, l'équation d'équilibre devient $N_1 N_2 \approx N_3$ soit dissociation de l'espèce 3 par agitation thermique.

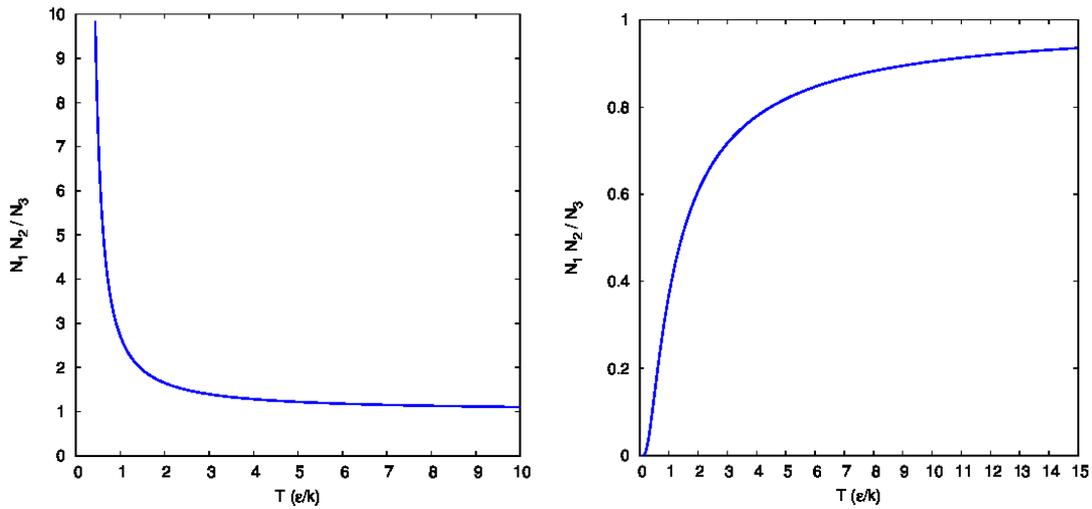


FIGURE 2 – Gauche :Rapport $\frac{N_1 N_2}{N_3}$ dans le cas $\epsilon > 0$. A basse température, la proportion de molécules 3 est ultra-minoritaire. A haute température, la proportion entre molécules 3 et molécules 1 et 2 tend à être égale. Dans le cas où l'état dissocié est plus stable que l'état associé ($\epsilon > 0$), à basse température les états dissociés priment. L'association peut survenir à haute température.

Droite :Rapport $\frac{N_1 N_2}{N_3}$ dans le cas $\epsilon < 0$. A basse température, la relation est nulle, le nombre de molécules 3 est ultra-majoritaire. Pour les hautes températures, le rapport tend asymptotiquement vers 1. Dans le cas où l'état associé est plus stable que l'état dissocié $\epsilon < 0$, à basse température on favorise l'état associé. L'énergie thermique pouvant dissocier les molécules à haute température.