Physique Statistique 1

ÉPREUVE 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 $\vec{x}, \vec{p}$
   $$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int \int e^{-\beta H(\vec{p},\vec{x})} d\vec{x} d\vec{p}$$
   H étant le Hamiltonien de la particule libre, retrouver l'expression de la fonction de partition quantique q vue en cours.
   (b) Calculer la fonction de partition si le gaz est soumis au potentiel de gravitation $E_p = mgz$,
   (c) Dans ces deux cas, calculer énergie libre, énergie moyenne, entropie, position moyenne des particules
2. On suppose que la fonction de partition du gaz parfait pour N particules vaut
   $$Z_N = \frac{V}{\Lambda^3}^N$$
   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, à 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
   $$Z_N = \frac{V}{\Lambda^3}^N \frac{1}{N!}$$
   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

   $$F_{AB} = k_B T(N_3 \ln \frac{eN_3 V}{\Lambda_3^3}) + N_3 \epsilon$$

   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.