

PHYSIQUE STATISTIQUE - CORRIGÉ DU TD 2

Ensemble canonique

18 octobre 2005

I - Statistique sur un nombre fini d'états quantiques

1. Chacune des deux particules peut être dans l'un des trois états individuels $|0\rangle$, $|1\rangle$ et $|2\rangle$, mais le nombre d'états quantiques possibles pour l'ensemble des deux particules dépend de la statistique considérée. Dans le cas de la statistique de Maxwell-Boltzmann avec des particules discernables, le nombre d'états quantiques du système est simplement égal au produit du nombre d'états individuels de chaque particule, donc $\Omega_{\text{MBD}} = 9$. Lorsque les particules sont des indiscernables, il faut prendre en compte le postulat de symétrisation. Les états $|a\rangle \otimes |b\rangle$ et $|b\rangle \otimes |a\rangle$ sont alors indistincts et ne doivent être comptés qu'une fois. D'autre part, si les particules sont des bosons, les états de la forme $|a\rangle \otimes |a\rangle$ sont autorisés, d'où $\Omega_{\text{BE}} = 6$. Enfin, lorsqu'on considère la statistique de Fermi-Dirac, il faut également ignorer ces états $|a\rangle \otimes |a\rangle$, ce qui implique que $\Omega_{\text{FD}} = 3$.

2. La fonction de partition est définie comme la somme, sur tous les états du système, des termes $\exp(-\beta E)$ où E est l'énergie du système dans l'état considéré. En utilisant le dénombrement de la question précédente et en écrivant le tableau des énergies E ,

			MBD	BE	FD
$ 0\rangle \otimes 0\rangle$	\longrightarrow	$E = 0$	1	1	0
$ 0\rangle \otimes 1\rangle$	\longrightarrow	$E = \epsilon$	2	1	1
$ 0\rangle \otimes 2\rangle$	\longrightarrow	$E = 2\epsilon$	2	1	1
$ 1\rangle \otimes 1\rangle$	\longrightarrow	$E = 2\epsilon$	1	1	0
$ 1\rangle \otimes 2\rangle$	\longrightarrow	$E = 3\epsilon$	2	1	1
$ 2\rangle \otimes 2\rangle$	\longrightarrow	$E = 4\epsilon$	1	1	0

on obtient les fonctions de partition suivantes, dépendant de la statistique considérée,

$$\boxed{Z_{\text{MBD}} = 1 + 2\xi + 3\xi^2 + 2\xi^3 + \xi^4} \quad \boxed{Z_{\text{BE}} = 1 + \xi + 2\xi^2 + \xi^3 + \xi^4} \quad \boxed{Z_{\text{FD}} = \xi + \xi^2 + \xi^3}.$$

On a posé $\xi = \exp(-\beta\epsilon)$ pour simplifier l'écriture. Dans la statistique de Maxwell-Boltzmann, on peut introduire les effets d'indiscernabilité en divisant la fonction Z_{MBD} par $2!$, d'où

$$\boxed{Z_{\text{MB}} = \frac{1}{2} (1 + 2\xi + 3\xi^2 + 2\xi^3 + \xi^4)},$$

ce qui ne redonne pas la fonction de partition de la statistique de Bose-Einstein, du fait de l'existence d'états où les particules sont dans le même état individuel. Ceux-ci existent dans les deux statistiques, et ont le même nombre de réalisations dans les deux cas, nombre qui

ne doit pas être modifié par le facteur de Gibbs. On retrouve le fait, noté au TD 1, que la division par $N!$ ne rend compte correctement de l'indiscernabilité que lorsque les particules occupent des états quantiques individuels distincts.

3. L'énergie interne est donnée par la moyenne pondérée des énergies macroscopiques,

$$U = \sum_l P_l E_l = \frac{1}{Z} \sum_l E_l \exp(-\beta E_l) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial \beta} = \frac{\epsilon \xi}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \xi}.$$

En fonction de la statistique considérée, on a alors

$$U_{\text{MBD}} = U_{\text{MB}} = \frac{\epsilon \xi (2 + 6\xi + 6\xi^2 + 4\xi^3)}{1 + 2\xi + 3\xi^2 + 2\xi^3 + \xi^4}, \text{ pour la statistique de Maxwell-Boltzmann,}$$

$$U_{\text{BE}} = \frac{\epsilon \xi (1 + 4\xi + 3\xi^2 + 4\xi^3)}{1 + \xi + 2\xi^2 + \xi^3 + \xi^4}, \text{ pour la statistique de Bose-Einstein,}$$

$$U_{\text{FD}} = \frac{\epsilon \xi (1 + 2\xi + 3\xi^2)}{\xi + \xi^2 + \xi^3}, \text{ pour la statistique de Fermi-Dirac.}$$

Dans la limite des hautes températures, soit pour $\beta \rightarrow 0$ et donc $\xi \rightarrow 1$, on a

$$\lim_{\xi \rightarrow 1} U_{\text{MB}} = \lim_{\xi \rightarrow 1} U_{\text{BE}} = \lim_{\xi \rightarrow 1} U_{\text{FD}} = 2\epsilon.$$

On l'interprète de la façon suivante: La probabilité P_l de chaque état l devient indépendante de la température, et la fonction de partition tend vers le nombre d'états accessibles Ω . L'énergie interne tend donc vers la valeur moyenne des énergies accessibles, qui est la même quelle que soit la statistique considérée.

À basse température, soit $\beta \rightarrow \infty$ et donc $\xi \rightarrow 0$, on a des comportements différents suivant la statistique, puisque

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} U_{\text{MB}} = \lim_{\xi \rightarrow 0} U_{\text{BE}} = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{\xi \rightarrow 0} U_{\text{FD}} = \epsilon.$$

Dans les deux premiers cas, les deux particules sont dans l'état d'énergie nulle, alors que dans le cas de fermions, l'une des particules est dans l'état $|0\rangle$ et l'autre dans l'état $|1\rangle$.

II - Pression de sublimation d'un corps pur

DESCRIPTION DU GAZ

1. On a déjà calculé, au TD 1, que la densité d'états d'une particule libre de masse m dans une boîte de volume V est donnée, en fonction de l'énergie ϵ , par

$$\rho(\epsilon) = \frac{V m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \epsilon^{1/2} = AV \epsilon^{1/2} \quad \text{avec} \quad A = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}}$$

2. La fonction de partition z associée à une particule de gaz se calcule en utilisant la densité d'états ci-dessus, comme une intégrale qui est la limite continue de la formule classique de sommation sur les états discrets, soit

$$z = \int_0^\infty \rho(\epsilon) e^{-\beta\epsilon} d\epsilon = AV \int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon = \frac{2AV}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx \quad \text{en posant } \beta\epsilon = x^2.$$

Cette intégrale peut se calculer par intégration par partie, et elle vaut $\sqrt{\pi}/4$. Par conséquent,

$$\boxed{z = \frac{AV\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} = \frac{V}{\Lambda^3}} \quad \text{avec} \quad \boxed{\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}} \quad \text{la longueur d'onde thermique de de Broglie.}$$

3. Comme l'a montré l'exercice précédent, pour calculer la fonction de partition associée à l'ensemble des N_g particules constituant le gaz, il faut pouvoir dénombrer les états suivant la statistique appropriée. Or le calcul exact dans le cas général est impossible, dans le cadre du formalisme canonique, du fait de l'indiscernabilité des particules. Une possibilité de calcul approché consiste à utiliser l'approximation de Maxwell-Boltzmann. Pour cela, on part du cas où les N_g particules sont discernables, et donc numérotées de 1 à N_g . La fonction de partition associée à ce système est alors donnée par la somme

$$Z_g^{(d)} = \sum_l \exp(-\beta E_l),$$

où $l = \lambda_1 \otimes \dots \otimes \lambda_{N_g}$ désigne un état microscopique du système, et les λ_i sont les états individuels de chaque particule. Comme d'autre part l'énergie E_l est égale à la somme des énergies individuelles des particules, puisque le gaz est supposé parfait, on peut alors factoriser

$$Z_g^{(d)} = \sum_{\lambda_1} \exp(-\beta\epsilon_{\lambda_1}) \times \dots \times \sum_{\lambda_{N_g}} \exp(-\beta\epsilon_{\lambda_{N_g}}) = z^{N_g},$$

la dernière égalité exprimant le fait que toutes les particules ont la même fonction de partition individuelle. L'approximation de Maxwell-Boltzmann prend en compte l'indiscernabilité en divisant par le facteur $N_g!$, comme on l'a déjà dit,

$$\boxed{Z_g = \frac{z^{N_g}}{N_g!}}.$$

Ceci est justifié si la probabilité que deux particules soient dans le même état quantique individuel est très faible. Cela sera le cas si le nombre moyen $\overline{N_\lambda}$ de particules dans un état donné λ est lui-même petit devant 1. Or, les particules étant indépendantes, ce nombre est égal à N_g fois la probabilité qu'une particule soit dans cet état, soit

$$\overline{N_\lambda} = N_g P_\lambda = \frac{N_g}{z} e^{-\beta\epsilon_\lambda}.$$

Ce nombre est petit devant un dès lors que cette condition est réalisée pour l'état fondamental, qui est le plus peuplé, et dont l'énergie est nulle,

$$\overline{N_0} = \frac{N_g}{z} = \frac{N_g \Lambda^3}{V} \ll 1.$$

L'approximation de Maxwell-Boltzmann est donc valable à faible densité N_g/V et à haute température, puisque $\Lambda \propto T^{-1/2}$. Remarquons que l'on aboutit exactement à ce résultat en utilisant la fonction de partition Z_g , puisque

$$\overline{N_\lambda} = \frac{1}{Z_g} \sum_{\{\lambda'\}} N_{\lambda'} \exp \left[-\beta \left(\sum_{\lambda'} N_{\lambda'} \epsilon_{\lambda'} \right) \right] = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial(\ln Z_g)}{\partial \epsilon_\lambda}.$$

4. Dans le cadre de l'approximation de Maxwell-Boltzmann, on a alors l'énergie libre

$$F_g = -k_B T \ln Z_g = -N_g k_B T \ln z + N_g k_B T \ln N_g - N_g k_B T.$$

Soit, en explicitant la fonction de partition individuelle z ,

$$F_g = -N_g k_B T \left[\ln \left(\frac{V}{N_g} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right) + 1 \right].$$

On peut en déduire le potentiel chimique particulière du gaz, qui est la dérivée partielle de F_g par rapport à N_g , les autres paramètres, à savoir T et V étant constants,

$$\mu_g = \left(\frac{\partial F_g}{\partial N_g} \right)_{T,V} = -k_B T \left[\ln \left(\frac{V}{N_g} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right) \right].$$

DESCRIPTION DU SOLIDE

1. En mécanique quantique, un oscillateur harmonique unidimensionnel est un système dont les états sont discrets et repérés par un entier $n \geq 0$, tels que l'énergie de l'état $|n\rangle$ est

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \text{où } \omega \text{ est la pulsation de l'oscillateur.}$$

Dans le modèle du solide décrit ici, l'état du système constitué de $3N_s$ oscillateurs harmoniques de même pulsation est caractérisé par un ensemble de $3N_s$ entiers $n_i \geq 0$, et l'énergie de cet état est donnée par

$$E = -N_s E_0 + \sum_{i=1}^{3N_s} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \text{en n'oubliant pas l'énergie de cohésion par atome.}$$

La fonction de partition du système est alors une somme sur toutes les combinaisons

$$Z_s = \sum_{\{n_i\}} \exp(-\beta E) = \exp(\beta N_s E_0) \sum_{\{n_i\}} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^{3N_s} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \right].$$

En sortant les facteurs indépendants de la combinaison particulière choisie, on a

$$Z_s = \exp \left[\beta N_s \left(E_0 - \frac{3}{2} \hbar \omega \right) \right] \sum_{\{n_i\}} \prod_{i=1}^{3N_s} \exp(-\beta \hbar \omega n_i).$$

Le dernier facteur peut s'écrire comme le produit de "fonctions de partitions" - au facteur constant près - associées à chacun des $3N_s$ oscillateurs, qui sont toutes identiques,

$$Z_s = \exp \left[\beta N_s \left(E_0 - \frac{3}{2} \hbar \omega \right) \right] \left[\sum_{n_i=0}^{\infty} \exp(-\beta \hbar \omega n_i) \right]^{3N_s},$$

et en effectuant la sommation de la série géométrique, on obtient la fonction de partition associée au solide ainsi modélisé,

$$Z_s = \exp \left[\beta N_s \left(E_0 - \frac{3}{2} \hbar \omega \right) \right] \left[\frac{1}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \right]^{3N_s}.$$

2. L'énergie libre du solide se déduit en utilisant la formule de définition

$$F_s = -k_B T \ln Z_s = -k_B T \beta N_s \left(E_0 - \frac{3}{2} \hbar \omega \right) + k_B T 3N_s \ln [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)],$$

soit, en simplifiant l'écriture,

$$F_s = -N_s \left(E_0 - \frac{3}{2} \hbar \omega \right) + 3N_s k_B T \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right].$$

On en tire le potentiel chimique particulière du solide,

$$\mu_s = \left(\frac{\partial F_s}{\partial N_s} \right)_T = -E_0 + \frac{3}{2} \hbar \omega + 3k_B T \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right].$$

ÉQUILIBRE SOLIDE-GAZ

1. Dans l'hypothèse d'un couplage faible entre les deux sous-systèmes, on peut simplement écrire que l'énergie libre F est la somme $F = F_g + F_s$, soit

$$F = -\frac{N_g}{\beta} \left[\ln \left(\frac{V}{N_g} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta} \right) + 1 \right] - N_s \left(E_0 - \frac{3}{2} \hbar \omega \right) + 3\frac{N_s}{\beta} \ln [1 - e^{-\beta \hbar \omega}].$$

2. La condition d'équilibre solide-gaz se traduit par un minimum de l'énergie libre du système. Le volume ainsi que la température étant constants, le seul paramètre interne est le rapport entre le nombre d'atomes sous forme gazeuse et le nombre d'atomes sous forme solide, le nombre total $N = N_s + N_g$ étant fixe. Choissant comme paramètre N_g , on cherche donc la condition pour que

$$\frac{\partial F}{\partial N_g} = \frac{\partial (F_g + F_s)}{\partial N_g} = \frac{\partial F_g}{\partial N_g} + \frac{\partial F_s}{\partial N_g} = \frac{\partial F_g}{\partial N_g} - \frac{\partial F_s}{\partial N_s} = \mu_g - \mu_s = 0,$$

puisque $dN_g = -dN_s$ par conservation de la matière. L'équilibre solide-gaz est donc atteint lorsque les potentiels chimiques sont égaux. Cette égalité s'écrit

$$-E_0 + \frac{3}{2} \hbar \omega + 3k_B T \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right] = -k_B T \left[\ln \left(\frac{V}{N_g} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right) \right],$$

ce qui se traduit par une condition sur le nombre de particules gazeuses, puisque

$$-\beta E_0 + \frac{3}{2}\beta\hbar\omega + 3 \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) = \ln\left(\frac{N_g \Lambda^3}{V}\right),$$

et que par conséquent on doit avoir

$$N_g = \frac{V}{\Lambda^3} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T} + \frac{3}{2} \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right]^3.$$

3. Cette condition peut parfaitement s'écrire en utilisant la pression de vapeur P puisque

$$P = \frac{N_g k_B T}{V} \quad \text{d'où} \quad P(T) = \frac{k_B T}{\Lambda^3} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T} + \frac{3}{2} \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right]^3.$$

4. La chaleur latente molaire de sublimation est définie par la relation $L(T) = T(s_g - s_s)$ où s_g et s_s sont les entropies molaires de la phase gazeuse et de la phase solide, respectivement. Celles-ci peuvent se calculer à partir de l'énergie libre, puisque

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad \text{et donc} \quad s_g = -\frac{\mathcal{N}_A}{N_g} \frac{\partial F_g}{\partial T} \quad \text{et} \quad s_s = -\frac{\mathcal{N}_A}{N_s} \frac{\partial F_s}{\partial T}.$$

Partant des expressions des énergies libres F_s et F_g , on a d'une part,

$$s_g = \mathcal{N}_A k_B \left[\ln\left(\frac{V}{N_g}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right) + \frac{5}{2} \right],$$

ce qui revient à retrouver la formule de Sackur-Tetrode. En ce qui concerne la phase solide,

$$s_s = \mathcal{N}_A \frac{3\hbar\omega}{T} \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} - 3\mathcal{N}_A k_B \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right].$$

En introduisant $\theta = \hbar\omega/k_B$ et $R = \mathcal{N}_A k_B$, on obtient alors la chaleur latente,

$$L(T) = RT \left\{ \ln\left(\frac{V}{N_g \Lambda^3}\right) + \frac{5}{2} - \frac{3\theta}{T} \frac{1}{\exp(\theta/T) - 1} + 3 \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)\right] \right\}.$$

Or, d'après l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre, on a

$$3 \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)\right] + \ln\left(\frac{V}{N_g \Lambda^3}\right) = \beta E_0 - \frac{3}{2}\beta\hbar\omega,$$

et par conséquent, on obtient finalement

$$L(T) = \frac{5}{2}RT - 3 \frac{R\theta}{\exp(\theta/T) - 1} + \mathcal{N}_A E_0 - \frac{3}{2}R\theta.$$