

PHYSIQUE STATISTIQUE - TD 2

Ensemble canonique

18 octobre 2005

I - Statistique sur un nombre fini d'états quantiques

On considère un système de deux particules identiques A et B . Les états quantiques possibles de chacune des particules sont $|0\rangle$, $|1\rangle$ et $|2\rangle$, avec les énergies respectives $\epsilon_0 = 0$, $\epsilon_1 = \epsilon$ et $\epsilon_2 = 2\epsilon$.

1. Énumérer les états distincts accessibles au système dans chacune des statistiques suivantes: Maxwell-Boltzmann (MB) avec des particules discernables, Bose-Einstein (BE) et Fermi-Dirac (FD).
2. Calculer les fonctions de partition canoniques Z_{MB} , Z_{BE} et Z_{FD} en fonction du paramètre $\xi = \exp(-\beta\epsilon)$. Afin de tenir compte des effets d'indiscernabilité dans la statistique de Maxwell-Boltzmann, on introduira le facteur de Gibbs $1/2!$ dans Z_{MB} . Expliquer pourquoi le résultat obtenu ne se réduit pas à Z_{BE} .
3. Calculer les énergies internes U_{MB} , U_{BE} et U_{FD} en fonction de ϵ et ξ . Discuter les limites à basse et haute température.

II - Pression de sublimation d'un corps pur

La sublimation est le changement d'état qui correspond à la transformation directe d'un corps pur de sa forme solide à sa forme gazeuse. Afin de déterminer la relation qui existe à l'équilibre entre la température et la pression de vapeur, il convient de se donner un modèle microscopique du gaz ainsi que de la structure de la phase solide.

On considère que la vapeur est un gaz parfait, composé de particules de masse m , indiscernables et sans structure interne.

Dans le solide, chaque particule, discernable des autres du fait de sa localisation au voisinage d'un site cristallin, sera assimilée à un oscillateur harmonique à trois dimensions, de pulsation ω identique pour toutes les particules et toutes les directions. De plus, pour chaque atome, on tiendra compte d'une énergie $-E_0$ avec $E_0 > 0$, traduisant l'effet des forces attractives assurant la cohésion du solide.

On considérera donc une enceinte fermée de volume V fixe, à la température T , contenant N_g atomes de gaz ainsi qu'une parcelle de solide de volume négligeable contenant N_s atomes. Enfin, on supposera que les deux sous-systèmes (gaz et solide) constituant le système complet sont faiblement couplés.

DESCRIPTION DU GAZ

1. Déterminer la densité d'états $\rho(\epsilon)$ d'une particule libre dans une boîte cubique. On posera

ensuite $\rho(\epsilon) = AV\epsilon^{1/2}$ pour simplifier les notations.

2. Déterminer la fonction de partition z d'une particule de gaz. On la mettra sous la forme $z = V/\Lambda^3$, en explicitant la longueur d'onde thermique de de Broglie Λ . On donne l'intégrale

$$\int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4}.$$

3. En déduire la fonction de partition $Z_g(T, V, N_g)$ du gaz. On utilisera l'approximation de Maxwell-Boltzmann, et on justifiera *a posteriori* que celle-ci est valide à faible densité et à haute température.

4. Calculer l'énergie libre F_g du gaz et son potentiel chimique μ_g .

DESCRIPTION DU SOLIDE

1. Déterminer la fonction de partition $Z_s(T, N_s)$ du solide.

2. En déduire l'énergie libre F_s et le potentiel chimique μ_s .

ÉQUILIBRE SOLIDE-GAZ

1. Déterminer l'énergie libre F du système.

2. Déterminer la condition d'équilibre solide-gaz.

3. En déduire la pression d'équilibre $P(T)$.

4. Déterminer la chaleur latente molaire de sublimation $L(T) = T(s_g - s_s)$, où s_g et s_s désignent les entropies molaires du gaz et du solide, respectivement.