Physique Statistique PHYS 338
2024-2025

Série 5: L'ensemble canonique

Exercise 1 Cristal d'hydrogène

Un cristal de dihydrogène est en contact avec un thermostat[1] à la température T. Les N molécules étant placées aux nœuds d'un réseau cristallin on les considérera comme discernables. On néglige par ailleurs leur énergie cinétique et leur énergie d'interaction. Une molécule peut être dans quatre états électroniques:

- l'état parahydrogène, noté (1), d'énergie $\epsilon_1 = 0$
- trois états orthohydrogène, notés (2), (3) et (4), d'énergie $\epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon_4 = \Delta > 0$.

Q1. Calculer la fonction de partition du système.

Q2. En déduire l'énergie moyenne, la chaleur spécifique et les valeurs moyennes $\langle n_i \rangle$, pour $i = 1, 2, 3, 4$, du nombre de molécules dans l'état (i).

Q3. Exprimer l'entropie en fonction de la température. Tracer $S(T)$. Quelle est la limite de $S(T)$ quand $kT \gg \Delta$?

Solution of Exercise 1

Q1. Les N molécules sont discernables et indépendantes. Donc

$$Z = z^N \tag{1}$$

où z est la fonction de partition d'une molécule et c'est donnée par

$$z = \sum_{\text{état } i} e^{-\beta \epsilon_i} = 1 + 3e^{-\beta\Delta} \tag{2}$$

Enfin,

$$Z = (1 + 3e^{-\beta\Delta})^N \,. \tag{3}$$

Q2. En cours, nous avons calculé la formule suivante:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = N\Delta \frac{3e^{-\beta\Delta}}{1 + 3e^{-\beta\Delta}} \,. \tag{4}$$

[1] Mais rien ne vous empêche de traiter cet exercice à l'aide du formalisme microcanonique et de vérifier l'équivalence des ensembles!

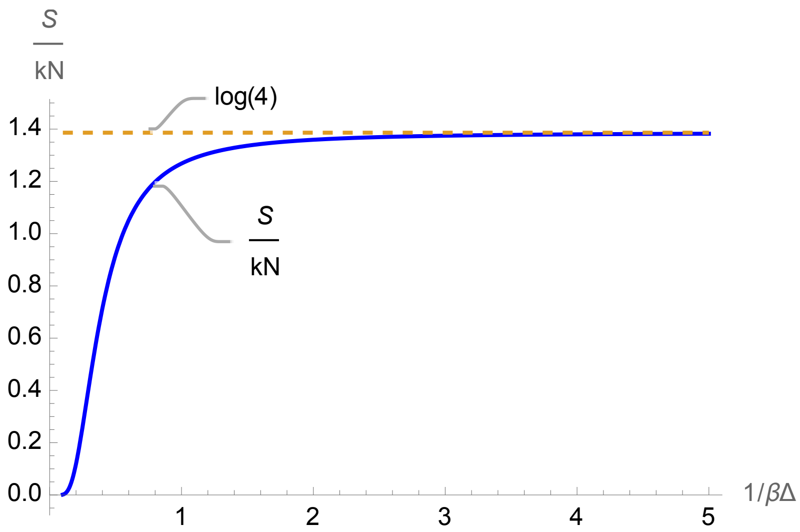

Figure 1: Entropie du cristal d'hydrogène.

À $T = 0$, on a bien $E = 0$ (parahydrogène) et quand $T \to \infty$ on a $E = \frac{3}{4}N\Delta$ (les états sont équiprobables).
Le chaleur spécifique est donnée par[2]

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = 3Nk(\beta\Delta)^2 \frac{e^{\beta\Delta}}{(3 + e^{\beta\Delta})^2} \,. \tag{5}$$

Pour une molécule la probabilité d'être dans un état i est donnée par le facteur de Boltzmann:

$$p_i = \frac{1}{z} e^{-\beta\epsilon_i} \tag{6}$$

donc

$$\langle n_i \rangle = N p_i \,. \tag{7}$$

Pour le premier état

$$\langle n_1 \rangle = N/z = \frac{N}{1 + 3e^{-\beta\Delta}} \tag{8}$$

et pour les autres

$$\langle n_2 \rangle = \langle n_3 \rangle = \langle n_4 \rangle = \frac{Ne^{-\beta\Delta}}{z} = \frac{Ne^{-\beta\Delta}}{1 + 3e^{-\beta\Delta}} \tag{9}$$

Q3. L'entropie est donnée par

$$S = \frac{1}{T}(E - F) \tag{10}$$

où $F = -kT \log(Z)$. Donc

$$S = kN \left(\frac{3\beta\Delta}{3 + e^{\beta\Delta}} + \log\Big(1 + 3e^{-\beta\Delta}\Big) \right) \,. \tag{11}$$

Quand $\beta\Delta \to 0$ (haute température), $S \to kN \log(4)$ et il y a bien 4^N microétats équiprobables.

[2] Quand $T \to \infty$, $C \to 0$, alors que d'après la loi de Dulong et Petit, à haute température, $C = 3Nk$. Il n'y a pas de contradiction, car cette loi obtenue dans un cadre classique (équipartition de l'énergie) et le modèle quantique que nous étudions ne prend pas en compte les degrés de liberté de vibration et l'énergie cinétique des molécules.

Exercise 2 Distribution des vitesses dans un gaz

Un gaz monoatomique est constitué de N atomes de masse m contenus dans un récipient de volume V, en contact avec un thermostat à la température T.

Part I — Le gaz parfait

Dans un premier temps on considère le gaz comme parfait.

Q1. Écrire le Hamiltonien du gaz.

Q2. Calculer la fonction de partition Z_{GP} du système en fonction de la longueur d'onde thermique $\lambda = \dfrac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$.

Q3. Calculer l'énergie moyenne, la pression, le potentiel chimique et l'entropie du gaz dans la limite $N \gg 1$.

Part II — Distribution des vitesses dans un gaz réel

Dans un gaz réel, les particules interagissent avec un potentiel à deux corps $u(r)$, où r est la distance entre deux particules.

Q1. Écrire le Hamiltonien du système.

Q2. Montrer que la fonction de partition s'écrit sous la forme

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} Q(N, V, T),$$

où $Q(N, V, T)$ est une fonction appelée intégrale de configuration.

Q3. En déduire les expressions de l'énergie moyenne, de la pression et du potentiel chimique.

Q4. Dans un gaz de sphères dures, le potentiel $u(r)$ vaut 0 si $r > \sigma$ et $+\infty$ sinon, où σ est le diamètre des particules. En déduire que dans ce cas, l'intégrale de configuration ne dépend pas de la température. Quelle est l'énergie moyenne d'un gaz de sphères dures ?

Q5. Dans le cas général d'un gaz réel, quelle est la probabilité qu'une particule ait la vitesse $\mathbf{v}$ à $d\mathbf{v}$ près ?

Q6. En déduire que la probabilité que le module de la vitesse d'une particule soit compris entre v et $v + dv$ est donnée par la distribution de Maxwell

$$W(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

Calculer la vitesse moyenne $\langle v \rangle$, la vitesse la plus probable v^* et la vitesse quadratique moyenne $\langle v^2 \rangle$. Donner une estimation de ces vitesses pour de l'azote (N_2) dans les conditions normales de température et de pression. On rappelle que, si on note

$$I_n(\alpha) = \int_0^\infty v^n \exp\left(-\alpha v^2\right) dv \quad \text{pour} \quad \alpha > 0,$$

on a $I_0(\alpha) = \dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{\pi}{\alpha}}$, $I_1(\alpha) = \dfrac{1}{2\alpha}$, $I_2(\alpha) = \dfrac{1}{4\alpha}\sqrt{\dfrac{\pi}{\alpha}}$, $I_3(\alpha) = \dfrac{1}{2\alpha^2}$ et $I_4(\alpha) = \dfrac{3}{8\alpha^2}\sqrt{\dfrac{\pi}{\alpha}}$.

Solution of Exercise 2

Part I — Le gaz parfait

Q1. Le Hamiltonien du gaz parfait est

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\|\vec{p}_i\|^2}{2m} = \sum_{i=1}^{N} H_i \tag{12}$$

où $H_i = \frac{\|\vec{p}_i\|^2}{2m}$ est le Hamiltonien d'un atome.

Q2. La fonction de partition de N particules indépendantes et indiscernables s'écrit

$$Z_{\mathrm{GP}}(N, V, T) = \frac{z^N}{N!}\,, \tag{13}$$

où z, la fonction de partition d'une particule, est donnée par

$$z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta H_i} d\vec{p}_i d\vec{q}_i = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \|\vec{p}\|^2/2m} d\vec{p} d\vec{q}\,, \tag{14}$$

soit

$$z = \frac{V}{h^3} \left(\int e^{-\beta p^2/2m} dp \right)^3 = \frac{V}{h^3} \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^3 = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3} \tag{15}$$

où $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$ est la longeur d'onde thermique. Donc

$$Z_{\mathrm{GP}}(N, V, T) = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}}\,. \tag{16}$$

La longueur d'onde thermique s'interprète comme la longueur d'onde quatique (à $\sqrt{2\pi}$ près) associée à une particule (un degré de liberté) dont l'énergie est égale à $E = kT/2$. En effet $\frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{mkT}} = \sqrt{2\pi}\lambda$.

Q3. On en déduit l'énergie moyenne:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \log(Z_{\mathrm{GP}})}{\partial \beta} = 3N \frac{\partial \log \lambda}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3N}{2} kT\,. \tag{17}$$

La pression

$$P = -\left(\frac{\partial F_{\mathrm{GP}}}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \log Z_{\mathrm{GP}}}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} \tag{18}$$

Le potentiel chimique, si l'on utilise l'approximation de Shannon:

$$\mu = \left(\frac{\partial F_{\mathrm{GP}}}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \left(\frac{\partial \log Z_{\mathrm{GP}}}{\partial N} \right)_{T,V} \approx -kT \left(\frac{\partial \log \frac{(Ve)^N}{(N\lambda^3)^N}}{\partial N} \right)_{T,V} \tag{19}$$

$$= -kT \frac{\partial}{\partial N} \left(N \log \frac{Ve}{N\lambda^3} \right) = kT \log N\lambda^3/V = kT \log \rho\lambda^3\,. \tag{20}$$

Dans l'approximation classique, $\rho\lambda^3 \ll 1$, donc on a $\mu < 0$.
L'entropie est donnée par

$$S = \frac{1}{T}(\langle E \rangle - F) = \frac{3N}{2} k + k \log \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} = kN \left(\log \frac{V}{N\lambda^3} + \frac{5}{2} \right) \tag{21}$$

et puisque $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} = h \sqrt{\frac{3N}{4\pi m E}}$, on peut écrire

$$\frac{S}{kN} = \frac{5}{2} + \log \frac{V}{Nh^3} + \frac{3}{2} \log \frac{4\pi m E}{3N} \tag{22}$$

Part II — Distribution des vitesses dans un gaz réel

Q1. Le Hamiltonien est

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}^2}{2m} + \sum_{i<j} u(r_{ij})\,. \tag{23}$$

Q2. Les particules n'étant plus indépendantes, donc la fonction de partition d'écrit

$$Z(N,V,T) = \frac{1}{h^{3N}N!}\int e^{-\beta H} d\vec{p}d\vec{q} = \frac{1}{h^{3N}N!}\int e^{-\beta\left(\sum_i \vec{p}^2/2m + \sum_{i<j} u(r_{ij})\right)} d\vec{p}d\vec{r}\,. \tag{24}$$

Le potentiel d'interaction ne dépendant pas des vitesses des particules, on peut séparer l'intégration sur les impulsions et celle sur les positions

$$Z(N,V,T) = \frac{1}{h^{3N}N!}\int e^{-\beta\frac{\vec{p}^2}{2m}} d\vec{p} \int e^{-\beta\sum_{i<j} u(r_{ij})} d\vec{r}\,. \tag{25}$$

On peut calculer explicitement l'intégrale sur les impulsions:

$$Z(N,V,T) = \frac{1}{h^{3N}N!}\left(\sqrt{2\pi mkT}\right)^{3N} Q(N,V,T) = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} Q(N,V,T) = Z_{\mathrm{GP}}\frac{Q(N,V,T)}{V^N}\,, \tag{26}$$

où $Q(N,V,T)$ est l'intégrale de configuration que l'on ne peut pas calculer explicitement en général:

$$Q(N,V,T) = \int e^{-\beta\sum_{i<j} u(r_{ij})} d\vec{r}\,. \tag{27}$$

Dans le cas du gaz parfait on retrouve $Q(N,V,T) = V^N$.

Q3. L'énergie moyenne s'écrit

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2}NkT - \frac{\partial \log Q}{\partial \beta} \tag{28}$$

où le premier terme est l'énergie cinétique et le second est l'énergie potentielle.
La pression est

$$P = kT\left(\frac{\partial \log Z}{\partial V}\right)_{T,N} = kT\left(\frac{\partial \log Q}{\partial V}\right)_{T,N}\,, \tag{29}$$

et le potentiel chimique

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -kT\left(\frac{\partial \log Z}{\partial N}\right)_{T,V} = kT\log\rho\lambda^3 - kT\left(\frac{\partial \log(Q/V^N)}{\partial N}\right)_{T,V} \tag{30}$$

Q4. Pour un gaz de sphères dures,

$$Q(N,V,T) = \int \prod_{i<j} e^{-\beta u(r_{ij})} d\vec{r}\,, \tag{31}$$

où $e^{-\beta u(r_{ij})} = 1$ si $r_{ij} > \sigma$ et 0 sinon. L'argument de l'intégrale de configuration, et donc $Q(N,V)$, ne dépend pas de la température (mais on ne peut pas calculer Q exactement). En conséquence, l'énergie d'un gaz de sphères dures est, comme celle du gaz parfait, $\frac{3}{2}NkT$. Le potentiel chimique d'un gaz de sphères dures est a priori positif à haute densité (quand les répulsions sont importantes), car l'énergie libre augmente quand on ajoute une particule.

Q5. La probabilité dP d'observer le système dans un microétat donné est

$$dP = P(\vec{q},\vec{p})d\vec{q}d\vec{p} = \frac{1}{Z}\frac{d\vec{q}d\vec{p}}{h^{3N}}e^{-\beta H(\vec{q},\vec{p})}\,. \tag{32}$$

La probabilité $P(\vec{p_1})d\vec{p_1}$ qu'une particule choisie aléatoirement ait une impulsion $\vec{p_1}$ à $d\vec{p_1}$ est donc donnée par

$$P(\vec{p_1})d\vec{p_1} \sim d\vec{p_1}\int d\vec{p_2}\dots d\vec{p_N}\int d\vec{q_1}\dots d\vec{q_N}\exp\left\{-\beta\left(\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p_i}^2}{2m}+\sum_{i<j}u(r_{ij})\right)\right\}, \tag{33}$$

donc

$$P(\vec{p_1})d\vec{p_1} \sim e^{-\beta\frac{\vec{p_1}^2}{2m}}d\vec{p_1}\int d\vec{p_2}\dots d\vec{p_N}\int d\vec{q_1}\dots d\vec{q_N}\exp\left\{-\beta\left(\sum_{i=2}^{N}\frac{\vec{p_i}^2}{2m}+\sum_{i<j}u(r_{ij})\right)\right\}. \tag{34}$$

L'intégration sur les $6N-1$ variables donne une constante multiplicative et puisque l'on s'intéresse aux vitesses (plutôt qu'aux impulsions) on obtient:

$$P(\vec{v})d\vec{v} = Ce^{-\beta\frac{m\vec{v}^2}{2}}d\vec{v}\,. \tag{35}$$

La normalisation implique

$$P(\vec{v})d\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}}d\vec{v}\,. \tag{36}$$

Q6. Pour obtenir cette probabilité, il faut sommer toutes les vitesses dont le module est compris entre v et $v+dv$ quelle que soit la direction du vecteur:

$$W(v)dv = \int' P(v)dv\,, \tag{37}$$

où l'intégrale est effectuée à norme constante. Autrement dit

$$d\vec{v} = dv\cdot vd\theta\cdot v\sin\theta\phi = v^2\sin\theta dvd\theta d\phi\,, \tag{38}$$

et ;'on intègre à $v = cte$, $0\leq\theta\leq\pi$ et $0\leq\phi\leq 2\pi$ pour obtenir $4\pi v^2dv$.
Le nombre de ces vecteurs est égal au volume compris entre la sphère de rayon v e celle de rayon $v+dv$ dans l'espace des vitesses. Et comme la densité de probabilité $P(\vec{v}$ ne dépend que de la norme de la vitesse, on a

$$W(v)dv = 4\pi v^2P(\vec{v})dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}v^2e^{-\frac{mv^2}{2kT}}dv\,. \tag{39}$$

On en déduit la vitesse moyenne:

$$\langle v\rangle = \int_0^\infty vW(v)dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^3e^{-\frac{mv^2}{2kT}}dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^2 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}\,. \tag{40}$$

La vitesse la plus probable est obtenue pour $\frac{dW(v)}{dv} = 0$ soit

$$2ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} + v^2\left(-\frac{mv}{kT}\right)e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0 \tag{41}$$

donc

$$v^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}}\,. \tag{42}$$

La vitesse quadratique

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 W(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{3}{8}\sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} = \frac{3kT}{m} . \tag{43}$$

Plus rapidement, $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle = 3kT/m$ d'après le théorème d'équipartition de l'énergie.
Finalment, toutes ces vitesses sont de l'ordre de $\sqrt{kT/m}$, soit pour l'azote (N_2) à l'ambiante de l'ordre de $500 m s^{-1}$

Exercise 3 Expérience de Kappler (1931)

Kappler a mesuré les fluctuations angulaires d'un petit miroir suspendu verticalement à un fil de torsion et placé dans une enceinte maintenue à la température $T = 287.1$ K. Il trouva les fluctuations temporelles de l'angle θ entre le miroir et sa position d'équilibre $\langle \theta^2 \rangle = 4.178\ 10^{-6}$ (en radian carré).

Q1. Sachant que la constante de rappel du fil de torsion valait $9.428\ 10^{-9}$ gcm^{2}s^{-2}, quelle est la valeur mesurée de la constante de Boltzmann ?

Solution of Exercise 3

Q1. Le Hamiltonien du pendule de torsion:

$$H = K + C\theta^2/2 \tag{44}$$

où K est l'énergie cinétique de rotation qu'on n'a pas besoin d'expliciter. D'après le théorème d'équipartition de l'énergie:

$$\langle C\theta^2/2 \rangle = kT/2 . \tag{45}$$

donc

$$k = \frac{1}{287.1} 4.178 \cdot 10^{-6} \cdot 9.428 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-4} J K^{-1} = 1.416 \cdot 10^{-23} J K^{-1} . \tag{46}$$

Remarque: c'est le processus de thermalisation qui permet d'utiliser le théorème d'équipartition de l'énergie à l'*équilibre*, sans passer par une analyse microscopique compliquée.