Chapitre 9

Thermodynamique statistique

9.2 Potentiel chimique d'un soluté

Une solution idéale constituée de N_e molécules d'eau et de N_s molécules de soluté est modélisée par un ensemble de $N_e + N_s$ boîtes. Parmi ces boîtes, N_e contiennent une molécule d'eau et N_s contiennent une molécule de soluté. L'enthalpie H du système s'écrit,

$$H = N_e\, h_e + N_s\, h_s$$

où h_e et h_s sont les enthalpies par molécule d'eau et de soluté. L'énergie libre de Gibbs (4.38) s'écrit,

$$G = \mu_e\, N_e + \mu_s\, N_s$$

1) Déterminer le nombre de configurations Ω avec N_e molécules d'eau et N_s molécules de soluté.
2) Déterminer l'entropie de Gibbs (9.47) de la solution, qui est une entropie de mélange, en utilisant l'approximation de Stirling (9.14),

$$\ln N_e! = N_e \ln N_e - N_e \qquad \text{et} \qquad \ln N_s! = N_s \ln N_s - N_s$$

3) Déterminer le potentiel chimique μ_s du soluté.

9.9 Fluctuations de l'énergie interne

Afin de décrire les fluctuations de l'énergie interne, on considère un système fermé, rigide et diatherme constitué de N particules indiscernables à l'équilibre thermique avec un réservoir de chaleur à température T. Compte tenu de la distribution de probabilité canonique (9.85) pour N particules indiscernables, la valeur moyenne de l'énergie interne s'écrit[1],

$$\langle\, U\,\rangle = \sum_U U\, p_N\,(U) = \frac{1}{Z_N} \sum_U U\, e^{-\,\beta U} \qquad \text{où} \qquad Z_N = \sum_U e^{-\,\beta U}$$

[1] En statistique, la valeur moyenne s'appelle l'espérance.

La valeur moyenne de l'énergie interne élevée au carré s'écrit,

$$\langle\, U^2 \,\rangle = \sum_U U^2 \, p_N\,(U) = \frac{1}{Z_N} \, \sum_U U^2 \, e^{-\,\beta U}$$

Les fluctuations d'énergie interne sont caractérisées par la ***variance*** de l'énergie interne définie comme la valeur moyenne du carré de la déviation de l'énergie interne par rapport à sa valeur moyenne,

$$\sigma_U^2 = \Big\langle \Big(U - \langle\, U \,\rangle \Big)^2 \Big\rangle$$

La valeur moyenne de l'énergie interne par particule est définie comme,

$$\langle\, u \,\rangle = \sum_{i=1}^{n} U_i \, p\,(U_i)$$

1) Montrer que la variance de l'énergie interne s'écrit,

$$\sigma_U^2 = \langle\, U^2 \,\rangle - \langle\, U \,\rangle^2$$

2) Montrer que la capacité thermique isochore C_V est donnée par,

$$C_V = \frac{\sigma_U^2}{k_B \, T^2}$$

3) Montrer que les fluctuations de l'énergie interne s'écrivent,

$$\frac{\sigma_U}{U} = \frac{\sqrt{c_V \, k_B \, T^2}}{\langle\, u \,\rangle} \, \frac{1}{\sqrt{N}}$$

4) Pour un gaz parfait avec ν degrés de liberté, en déduire que les fluctuations de l'énergie interne deviennent,

$$\frac{\sigma_U}{U} = \frac{1}{\sqrt{\dfrac{\nu}{2}\, N}}$$

5) Pour un solide indéformable, en déduire que les fluctuations de l'énergie interne deviennent,

$$\frac{\sigma_U}{U} = \frac{1}{\sqrt{3N}}$$

6) Interpréter ce résultat dans la limite thermodynamique, lorsque le nombre N de particules devient gigantesque.

9.13 Pression de radiation

Un gaz isotrope et homogène, constitué de N photons qui sont des « particules » de lumière, est enfermé dans une boîte cubique d'arrête L. On suppose que les parois sont des miroirs parfaitement réfléchissants. Par conséquent, les photons effectuent des collisions élastiques avec les parois de la boîte et ont un mouvement rectiligne uniforme entre deux collisions. On admet ici que l'énergie cinétique E d'un photon est lié à sa quantité de mouvement p par la vitesse de propagation de la lumière dans le vide,

$$E = p\,c$$

1) Déterminer la pression de radiation p_r exercée par les photons sur les parois de la boîte en fonction de la densité volumique d'énergie interne u.
2) À l'aide de la relation d'Euler et de la relation de Gibbs-Duhem, montrer que l'énergie interne s'écrit comme,

$$u = a\,T^4$$

où $a = 7.57 \cdot 10^{-16} \mathrm{Jm}^{-3}\mathrm{K}^{-4}$ est une constante.

9.14 Système à deux niveaux d'énergie

Un système fermé de N particules à l'équilibre thermique avec un réservoir de température T est tel que l'énergie interne des particules peut prendre deux valeurs distinctes,

$$U_1 = U_0 \qquad \text{et} \qquad U_2 = U_0 + \Delta U \qquad \text{où} \qquad \Delta U > 0$$

1) Déterminer l'énergie interne totale U.
2) Déterminer la capacité thermique isochore C_V.
3) Déterminer l'entropie de Gibbs S comme fonction de la probabilité $p\,(U_2)$.
4) Déterminer la température T comme fonction de la probabilité $p\,(U_2)$.
5) Déterminer le paramètre β comme fonction de la probabilité $p\,(U_2)$.