

TD de Physique Statistique n° 3

Ensemble micro-canonique

1 Sublimation

La sublimation est le changement d'état qui correspond à la transformation d'un corps pur, de sa forme solide en sa forme gazeuse. On se propose de déterminer la relation entre la température et la pression du gaz en équilibre thermique avec le solide correspondant (équation de la courbe de sublimation $P(T)$).

1.1 Potentiel chimique du gaz

On considère tout d'abord un gaz parfait classique, composé de N_1 atomes indiscernables, de masse m , avec pour fonction de Hamilton :

$$H_1 = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} . \quad (1)$$

Le gaz est contenu dans une enceinte de volume fixe V , à parois rigides et adiabatiques. On suppose que l'énergie potentielle d'un atome est nulle à l'intérieur de l'enceinte et infinie à l'extérieur. Soit E_1 l'énergie totale du gaz.

a/ Montrer que l'entropie microcanonique est donnée par la formule de Sackur-Tetrode :

$$S_1^*(N_1, E_1, V) = N_1 k_B \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N_1} \left(\frac{4\pi m E_1}{3N_1 h^2} \right)^{3/2} \right] \right\} . \quad (2)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et h celle de Planck.

b/ En déduire l'expression de la température microcanonique $T_1^*(N_1, E_1, V)$, de la pression $P_1^*(N_1, E_1, V)$ et du potentiel chimique $\mu_1^*(N_1, E_1, V)$ dont on montrera qu'il peut s'écrire sous la forme :

$$\mu_1^* = k_B T_1^* \ln \left(\frac{N_1 \lambda_T^3}{V} \right) \quad \text{où} \quad \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T_1^*}} . \quad (3)$$

Que représente λ_T ?

1.2 Potentiel chimique du solide

Un solide cristallin est assimilé à un ensemble de N_2 oscillateurs harmoniques, discernables du fait de leur localisation au voisinage des nœuds du réseau cristallin. Le hamiltonien du solide est :

$$H_2 = \sum_{i=1}^{N_2} \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \vec{q}_i^2 - \varepsilon_0 \right) , \quad (4)$$

où \vec{q}_i décrit l'écart de la particule i à sa position d'équilibre. L'énergie constante $\mathcal{E}_0 > 0$ que l'on retranche à chaque oscillateur décrit l'effet des forces attractives maintenant la cohésion du cristal. On suppose ce solide isolé. Soit E_2 son énergie totale.

a/ Justifier brièvement que l'on puisse écrire l'entropie microcanonique sous la forme :

$$S_2^*(N_2, E_2) = k_B \ln \Phi_2(N_2, E_2) ,$$

où $\Phi_2(N_2, E_2)$ est le nombre de micro-états d'énergie inférieure ou au plus égale à E_2 .

b/ Justifier brièvement l'expression suivante de $\Phi_2(N_2, E_2)$:

$$\Phi_2(N_2, E_2) = \frac{1}{h^{3N_2}} \int_{\mathcal{D}} d^{3N_2}q d^{3N_2}p ,$$

où l'on précisera le domaine d'intégration \mathcal{D} .

c/ Montrer alors, en utilisant les rappels donnés en annexe, que

$$S_2^*(N_2, E_2) = 3N_2 k_B \left\{ 1 + \ln \frac{E_2 + N_2 \mathcal{E}_0}{3N_2 \hbar \omega} \right\} . \quad (5)$$

d/ Calculer la température microcanonique $T_2^*(N_2, E_2)$ ainsi que le potentiel chimique $\mu_2^*(N_2, E_2)$ du solide, dont on montrera qu'il peut s'écrire

$$\mu_2^*(N_2, E_2) = -\mathcal{E}_0 + 3k_B T_2^* \ln \frac{\Theta}{T_2^*} . \quad (6)$$

où Θ est une température dont on donnera l'expression en fonction des paramètres caractérisant le système.

1.3 Équilibre des phases

On suppose enfin que le gaz et le solide sont en équilibre thermique à l'intérieur d'une enceinte adiabatique de volume V . On admet que le volume occupé par les N_2 atomes du solide est négligeable devant le volume V de l'enceinte. Dans ces conditions E_1 , N_1 , E_2 et N_2 sont devenues des variables internes possédant chacune une distribution statistique. On note $\Omega(E, N, V)$ le nombre de micro-états dans le système total (caractérisé par $E = E_1 + E_2$, $N = N_1 + N_2$ et $V \simeq V_1$). On a évidemment :

$$\Omega(E, N, V) = \sum_{N_1+N_2=N; E_1+E_2=E} \Omega_1(E_1, N_1, V_1) \times \Omega_2(E_2, N_2) , \quad (7)$$

avec des notations évidentes pour Ω_1 et Ω_2 .

a/ Dériver, en utilisant (7), les deux relations permettant de calculer les valeurs les plus probables (que l'on notera $\tilde{E}_1, \tilde{N}_1 \dots$) des variables caractérisant l'équilibre entre les deux sous-systèmes.

b/ À quelles conditions sera-t-il possible de négliger les fluctuations relatives de ces variables autour de leur valeur la plus probable? (On ne demande pas de démonstration). On supposera ces conditions vérifiées par la suite.

c/ Dédurre de l'ensemble de vos résultats l'expression de la pression P_1^* du gaz en fonction de la valeur commune (notée T) de T_1^* et T_2^* , de λ_T , k_B , Θ et \mathcal{E}_0 .

d/ Tracer l'allure de $P_1^*(T)$. On rappelle pour cela que seul le régime $k_B T \ll \mathcal{E}_0$ est pertinent. On justifiera brièvement la signification physique de cette inégalité.

1.4 Comparaison avec l'expérience

Pour le Zinc, la formule représentant les résultats expérimentaux dans le domaine de 500 à 600 K est :

$$\ln P_1^* = 30,3 - 0,5 \ln T - \frac{1,6 \times 10^4}{T},$$

où P_1^* est exprimé en Pa et T en Kelvin.

a/ Montrer, à partir du modèle théorique, qu'il est possible d'écrire

$$\ln P_1^* = A + B \ln T + \frac{C}{T}.$$

b/ Calculer les valeurs théoriques des paramètres A , B , C et comparer aux résultats expérimentaux. On introduira avec profit la constante i_0 dont la valeur est rappelée en annexe.

c/ À quelle condition un traitement classique de la vibration du réseau cristallin est-il justifié? Cette condition est-elle raisonnablement vérifiée ici?

ANNEXE :

• volume de l'hypersphère :

$$\int_{x_1^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2} dx_1 \dots dx_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(1 + n/2)} R^n \quad (n \text{ entier non nul}),$$

où Γ est l'intégrale d'Euler : $\Gamma(x) = \int_0^{+\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$ (x réel strictement positif).

• Pour $N \in \mathbb{N}^*$, $N! = \Gamma(N + 1)$.

• Formule de Stirling : Pour $X \in \mathbb{R}$, $X \gg 1$, on a : $\ln[\Gamma(X + 1)] = X(\ln X - 1) + \mathcal{O}(\ln X)$.

• Potentiel chimique microcanonique :

$$\mu^* = -T^* \left(\frac{\partial S^*}{\partial N} \right)_{E,V}.$$

• $i_0 = \ln \frac{(2\pi)^{3/2} k_B^{5/2}}{\mathcal{N}_A^{3/2} h^3} = 18,22$ U.S.I.

• Données :

masse molaire du Zinc : $M = 65,38$ g.mole⁻¹,

Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23}$,

$\mathcal{N}_A \mathcal{E}_0 = 1,3 \times 10^5$ J.mole⁻¹,

$\Theta = 240$ K,

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31$ J.K⁻¹.mole⁻¹.

2 Températures négatives.

Considérons un système formé de N spins $1/2$ de moment magnétique μ fixés aux nœuds d'un réseau cristallin, placé dans un champ magnétique uniforme \vec{B} . On suppose que les énergies d'interaction entre spins sont négligeables devant l'énergie de couplage entre les moments magnétiques de spin et le champ extérieur.

On note n_+ et n_- le nombre de moments alignés selon \vec{B} ou opposés à \vec{B} .

- 1/ Etablir les expressions de n_+ et n_- en fonction de N , B , μ , et de l'énergie totale E du système.
- 2/ Calculer le nombre d'états qui, pour un nombre de particules N et un champ extérieur \vec{B} donnés, ont l'énergie E .
- 3/ En déduire l'entropie microcanonique S du système lorsque $n_+ \gg 1$ et $n_- \gg 1$. Représenter S en fonction de l'énergie E .
- 4/ Calculer la température microcanonique T du système en fonction de l'énergie, et constater que pour certaines valeurs de l'énergie, $T < 0$. Décrire le système lorsque $T \rightarrow +\infty$, $T \rightarrow 0^+$, $T \rightarrow 0^-$ et $T \rightarrow -\infty$.
- 5/ En envisageant un contact entre un système dont la température est positive et un système dont la température est négative, montrer que les températures négatives sont *plus chaudes* que les températures positives. Que se passe-t-il si l'on met en contact deux systèmes identiques ayant l'un la température $T_0 > 0$ et l'autre la température $-T_0$?

Des inversions de population correspondant à des températures négatives ont été observées dans un cristal de fluorure de lithium. Dans ce système, le temps de relaxation pour l'interaction mutuelle entre les spins nucléaires ($t_1 \sim 10^{-5}$ s) est très court devant le temps de relaxation pour l'interaction entre les spins et le réseau ($t_2 \sim 5$ mn). On peut donc rapidement arriver (sur une échelle t_1) à un équilibre thermodynamique du système de spins avant que ce système ne se thermalise avec les vibrations du réseau. L'expérience consiste alors à placer le cristal dans un champ magnétique et à très brutalement renverser ce champ. On est alors, pendant un temps de l'ordre de t_2 dans un état de température négative.

Un enregistrement typique de l'inversion de la magnétisation nucléaire. La magnétisation de l'échantillon est testée toutes les 30 s par une expérience de RMN. Les bandes verticales sur le relevé correspondent à un intervalle de 1 mn. Sur la gauche un signal caractéristique de l'état d'équilibre normal ($T \approx 300$ K), suivi d'une magnétisation inversée ($T \approx -350$ K), qui se désexcite via un signal nul (avec donc un passage de $T = -\infty$ à $T = \infty$) vers l'état d'équilibre initial. La figure est tirée de E. M. Purcell et R. V. Pound, *Phys. Rev.* **81**, 279 (1951).

