

CORRECTION DE L'EXAMEN FINAL DE PHYSIQUE STATISTIQUE DU 13 MARS 2024

Questions de cours

1/ (...)

4/ On introduit $P_\ell^c = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\ell}$ dans la formule de Shannon $S = -k_B \sum_\ell P_\ell \ln P_\ell$. On obtient $S^c = (\bar{E}^c - F)/T$. Calculons $\frac{\partial F}{\partial T}$:

$$-\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \ln Z + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = k_B \ln Z - k_B \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{-F + \bar{E}^c}{T} = S^c \quad (1)$$

QED.

Correction du pb 1 : Pression osmotique

Un fluide à l'équilibre occupe un volume V et a une énergie E et un nombre de molécules N .

- 1/ Le nombre de microétats accessibles du fluide est supposé de la forme $\Omega(E, V, N) \sim [f(\frac{V}{Nv_0}, \frac{E}{N\varepsilon_0})]^N$, où v_0 et ε_0 sont deux échelles microscopiques. $f(x, y)$ est une fonction croissante de x et de y : quand le volume ou l'énergie croît, le volume de l'espace des phases accessible, i.e. Ω , augmente.
- 2/ Si le fluide est isolé, l'entropie est donnée par la formule de Boltzmann-Planck (entropie microcanonique) $S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N)$, ce qui donne la forme

$$S(E, V, N) = Nk_B \ln \left[f\left(\frac{V}{Nv_0}, \frac{E}{N\varepsilon_0}\right) \right] \quad (2)$$

qui présente les bonnes propriétés d'**extensivité**. Cela justifie la forme de $\Omega(E, V, N)$.

3/ Température microcanonique : $1/T \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial S}{\partial E}$. Cela donne $T = \frac{\varepsilon_0}{k_B} \frac{f}{\partial_y f} = \frac{\varepsilon_0/k_B}{\partial_y \ln f}$.

4/ Pression microcanonique : $p \stackrel{\text{def}}{=} T \frac{\partial S}{\partial V}$, ce qui donne $p = \frac{\varepsilon_0}{v_0} \frac{\partial_x f}{\partial_y f} = \frac{\varepsilon_0}{v_0} \frac{\partial_x \ln f}{\partial_y \ln f}$.

Le volume V est maintenant séparé en deux sous volumes V_1 et V_2 (avec $V = V_1 + V_2$) par une paroi perméable laissant passer les molécules du liquide. La paroi ne change pas les propriétés du fluide qui est toujours décrit par l'entropie de la question 2/.

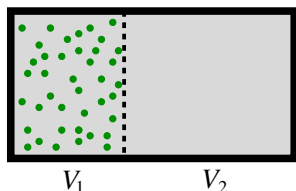


Figure 1 : La paroi est perméable au solvant (gris) et imperméable au soluté (boules vertes).

5/ Pressions dans les deux sous volumes : l'entropie est fonction de $S(\cdot, V_1 + V_2, \cdot)$, donc $p_1 = T \frac{\partial S}{\partial V_1} = T \frac{\partial S}{\partial V} = p$. De même $p_2 = p$.

6/ Le soluté est traité comme un gaz parfait de N_s particules occupant un volume V_1 .

$$\Phi_s(E) = \frac{1}{N_s! h^{3N_s}} \int_{V_1} d^3\vec{r}_1 \cdots \int_{V_1} d^3\vec{r}_{N_s} \int d^3\vec{p}_1 \cdots \int d^3\vec{p}_{N_s} \theta_H \left(E_s - \sum_{i=1}^{N_s} \frac{\vec{p}_i^2}{2m_s} \right) \quad (3)$$

$$= \frac{V_1^{N_s}}{N_s! \Gamma(\frac{3N_s}{2} + 1)} \left(\frac{m_s E_s}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N_s}{2}} \sim e^{\frac{5}{2}N_s} \left(\frac{V_1}{N_s} \right)^{N_s} \left(\frac{m_s E_s}{3\pi\hbar^2 N_s} \right)^{\frac{3N_s}{2}} \quad (4)$$

On a utilisé la formule pour le volume de la sphère de dimension $3N$. On déduit $\Omega_s(E_s, V_1, N_s) = \Phi'_s(E) \delta E$.

7/ Si E et E_s fixées, le nombre de microétats accessibles du système total (solvant + soluté) est $\Omega_{\text{tot}} = \Omega(E, V, N) \Omega_s(E_s, V_1, N_s)$.

8/ Le fluide et le soluté sont à l'équilibre, i.e. E et E_s sont des variables *internes* (fluctuantes).

a) Le nombre de microétats accessibles du système est

$$\Omega_{\text{tot}} = \sum_E \Omega(E, V, N) \Omega_s(E_{\text{tot}} - E, V_1, N_s) \quad (5)$$

La somme met en jeu le produit d'une fonction rapidement croissante de E par une fonction rapidement décroissante. Elle est dominée par le voisinage d'une valeur optimale E^m qui maximise la somme des entropies du fluide et du soluté

$$k_B \ln \Omega(E, \cdot) + k_B \ln \Omega_s(E_{\text{tot}} - E, \cdot) = S(E, \cdot) + S_s(E_{\text{tot}} - E, \cdot) = \tilde{S}(E) \quad (6)$$

(qu'on a appelé "l'entropie réduite" dans le cours). $\tilde{S}(E)$ est maximum pour $\frac{\partial S}{\partial E} - \frac{\partial S_s}{\partial E_s} = 0$ i.e.

$$T(E) = T_s(E_{\text{tot}} - E) \quad (7)$$

qui est la *condition d'équilibre thermique* (égalité des températures microcanoniques du fluide et du soluté). La solution de cette équation est la valeur la plus probable de l'énergie du fluide, E^m . La somme (5) est dominée par $E \sim E^m$, d'où $\Omega_{\text{tot}} \sim \Omega(E^m, V, N) \Omega_s(E_{\text{tot}} - E^m, V_1, N_s)$.

b) Considérons par exemple $f(x, y) = c x y^\alpha$, i.e. $\Omega(E, V, N) \propto \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{E}{N}\right)^{\alpha N}$ d'où $T(E) = E/(\alpha N k_B)$. La condition d'équilibre devient

$$\frac{E}{\alpha N k_B} = \frac{2(E_{\text{tot}} - E)}{3N_s k_B} \quad \Rightarrow \quad E^m = \frac{2\alpha N}{3N_s + 2\alpha N} E_{\text{tot}} \quad (8)$$

Si $N \gg N_s$ (attendu), l'énergie du soluté est $E_s^m = E_{\text{tot}} - E^m \simeq \frac{3N_s}{2\alpha N} E_{\text{tot}} \ll E^m \simeq E_{\text{tot}}$.

9/ L'entropie du système solvant + soluté est donc

$$S_{\text{tot}} = k_B \ln \Omega_{\text{tot}} \simeq k_B \ln \Omega(E^m, V, N) + k_B \ln \Omega_s(E_{\text{tot}} - E^m, V_1, N_s) \quad (9)$$

(on a négligé des termes non extensifs). Puisque $\Omega_s \propto V_1^{N_s}$ on obtient

$$p_1 = T \frac{\partial S_{\text{tot}}}{\partial V_1} = p + \frac{N_s k_B T}{V_1} \quad \text{et} \quad p_2 = T \frac{\partial S_{\text{tot}}}{\partial V_2} = p \quad (10)$$

où $p = T \frac{\partial S}{\partial V}$ est la pression du fluide. La présence du soluté occasionne une surpression $\Delta p = \frac{N_s k_B T}{V_1}$ dans le volume V_1 .

Correction du pb 2 : Énergie cinétique moyenne dans un gaz réel isolé

On considère un gaz de $N \gg 1$ atomes décrit par l'hamiltonien

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \mathcal{U}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (11)$$

où $\mathcal{U}(\cdot)$ est l'énergie potentielle (confinement et interactions). Le gaz est isolé et a une énergie E .

- 1/ Le nombre de microétats d'énergies $\leq E$ est donné par le volume de l'espace des phases des microétats d'énergies $\leq E$, divisé par h^{3N} , le volume d'un état quantique dans l'espace des phases. On doit aussi tenir compte de l'indiscernabilité (facteur $1/N!$) :

$$\Phi(E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^3\vec{r}_1 \dots \int d^3\vec{r}_N \int d^3\vec{p}_1 \dots \int d^3\vec{p}_N \theta_H \left(E - \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \mathcal{U}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right) \quad (12)$$

- 2/ On introduit la notation compacte $\vec{P} = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ et $\vec{R} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. L'intégrale sur les impulsions seules fait apparaître le volume de la sphère de dimension $3N$ et de rayon $\sqrt{2m[E - \mathcal{U}(\vec{R})]}$:

$$\Phi(E) = \int d^{3N}\vec{R} \int \frac{d^{3N}\vec{P}}{N! h^{3N}} \theta_H \left(E - \mathcal{U}(\vec{R}) - \frac{\vec{P}^2}{2m} \right) \sim \frac{e^{5N/2}}{N^N} \int_{\mathcal{U}(\vec{R}) < E} d^{3N}\vec{R} \left[\frac{m[E - \mathcal{U}(\vec{R})]}{3\pi\hbar^2 N} \right]^{3N/2} \quad (13)$$

à des termes non exponentiels en N près (on a utilisé Stirling $\Gamma(z+1) \sim z^z e^{-z}$).

Vérif : si l'on fait $\mathcal{U} = 0$ dans un volume V on retrouve $\Phi(E) \sim e^{5N/2} \left(\frac{V}{N}\right)^N \left[\frac{mE}{3\pi\hbar^2 N}\right]^{3N/2}$. Ok.

- 3/ L'énergie du gaz est dans l'intervalle $[E, E + \delta E]$. Le nombre de microétats accessibles $\Omega(E) = \Phi'(E) \delta E$ où $\Phi'(E)$ est la densité d'états.

L'entropie microcanonique est $S = k_B \ln \Omega(E)$.

- 4/ Comme N est macroscopique ($\sim 10^{23}$) on attend $\Phi'(E) \delta E \sim \Phi(E) \frac{N\delta E}{E}$ (la différence est un terme non exponentiel en N) ; plus précisément : $\Omega(E) \sim \int d^{3N}\vec{R} [E - \mathcal{U}(\vec{R})]^{\frac{3N}{2}-1}$ alors que l'exposant est $3N/2$ dans l'expression de $\Phi(E)$. On peut donc écrire $S(E, N) \simeq k_B \ln [\Phi(E)]$ (terme extensif). La température microcanonique est $\frac{1}{T} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial S}{\partial E}$, d'où

$$T(E) = \frac{\Phi(E)}{k_B \Phi'(E)} = \frac{\int_{\mathcal{U}(\vec{R}) < E} d^{3N}\vec{R} [E - \mathcal{U}(\vec{R})]^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N k_B}{2} \int_{\mathcal{U}(\vec{R}) < E} d^{3N}\vec{R} [E - \mathcal{U}(\vec{R})]^{\frac{3N}{2}-1}} \quad (14)$$

- 5/ La distribution microcanonique dans l'espace des phases est la distribution uniforme sur les microétats accessibles

$$\rho^*(\vec{R}, \vec{P}) = \begin{cases} \text{cste} & \text{si } \mathcal{H}(\vec{R}, \vec{P}) \in [E, E + \delta E] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (15)$$

La moyenne d'une observable est $\langle \mathcal{A}(\vec{R}, \vec{P}) \rangle = \int d^{3N}\vec{R} d^{3N}\vec{P} \rho^*(\vec{R}, \vec{P}) \mathcal{A}(\vec{R}, \vec{P})$.

- 6/ Dans la limite $\delta E \rightarrow 0$, la densité de probabilité est concentrée sur la couche $E = \mathcal{H}(\vec{R}, \vec{P})$, ce que l'on peut écrire à l'aide de la distribution de Dirac

$$\rho^*(\vec{R}, \vec{P}) = C_N \delta(E - \mathcal{H}(\vec{R}, \vec{P})) \quad (16)$$

La constante de normalisation est

$$\begin{aligned} 1/C_N &= \int d^{3N}\vec{R} d^{3N}\vec{P} \delta(E - \mathcal{H}(\vec{R}, \vec{P})) = \frac{\partial}{\partial E} \int d^{3N}\vec{R} d^{3N}\vec{P} \theta_H(E - \mathcal{H}(\vec{R}, \vec{P})) = N! h^{3N} \Phi'(E) \\ &\propto \int d^{3N}\vec{R} [E - \mathcal{U}(\vec{R})]^{\frac{3N}{2}-1}. \end{aligned} \quad (17)$$

7/ Puisque l'énergie totale est fixée (le système est isolé) on peut écrire ¹ $\mathcal{E}_{\text{cin}}(\vec{P}) \equiv \frac{1}{2m} \vec{P}^2 = E - \mathcal{U}(\vec{R})$. L'énergie cinétique moyenne est donc

$$\langle \mathcal{E}_{\text{cin}} \rangle = \frac{\int d^{3N}\vec{R} d^{3N}\vec{P} \rho^*(\vec{R}, \vec{P}) [E - \mathcal{U}(\vec{R})]}{\int d^{3N}\vec{R} \int d^{3N}\vec{P} \delta\left(E - \mathcal{U}(\vec{R}) - \frac{\vec{P}^2}{2m}\right)}.$$

Au dénominateur, on retrouve la normalisation (17). Le numérateur implique la même chose avec $[E - \mathcal{U}(\vec{R})]$ supplémentaire. ² Finalement

$$\langle \mathcal{E}_{\text{cin}}(\vec{P}) \rangle = \frac{\int_{\mathcal{U}(\vec{R}) < E} d^{3N}\vec{R} [E - \mathcal{U}(\vec{R})]^{\frac{3N}{2}}}{\int_{\mathcal{U}(\vec{R}) < E} d^{3N}\vec{R} [E - \mathcal{U}(\vec{R})]^{\frac{3N}{2}-1}} \quad (18)$$

8/ On compare à l'expression de la température microcanonique obtenue précédemment

$$\boxed{\langle \mathcal{E}_{\text{cin}} \rangle = \frac{3N k_B T(E)}{2}} \quad (19)$$

Notons qu'on a dû utiliser $N \gg 1$ (question 4/) pour arriver à cette expression.

9/ BONUS : Appliquons la formule (18) à un cas concret. Considérons un confinement harmonique, $\mathcal{U}(\vec{R}) = \frac{1}{2} m \omega^2 \vec{R}^2$. Dans ce cas $\|\vec{R}\| < \sqrt{2E/m\omega^2} \equiv R_E$. L'intégrale a une symétrie sphérique, on utilise $\int d^{3N}\vec{R} f(\|\vec{R}\|) = S_{3N} \int_0^\infty dR R^{3N-1} f(R)$ où S_{3N} est la surface de la sphère unité de dimension $3N$. Finalement

$$\langle \mathcal{E}_{\text{cin}} \rangle = E \frac{\int_0^{R_E} dR R^{3N-1} [1 - R^2/R_E^2]^{\frac{3N}{2}}}{\int_0^{R_E} dR R^{3N-1} [1 - R^2/R_E^2]^{\frac{3N}{2}-1}} = E \frac{\int_0^1 d\rho \rho^{3N-1} [1 - \rho^2]^{\frac{3N}{2}}}{\int_0^1 d\rho \rho^{3N-1} [1 - \rho^2]^{\frac{3N}{2}-1}} \quad (20)$$

$$= E \frac{\int_0^1 dt t^{\frac{3N}{2}-1} [1 - t]^{\frac{3N}{2}}}{\int_0^1 dt t^{\frac{3N}{2}-1} [1 - t]^{\frac{3N}{2}-1}} = E \frac{B\left(\frac{3N}{2}, \frac{3N}{2} + 1\right)}{B\left(\frac{3N}{2}, \frac{3N}{2}\right)} = \frac{E}{2}. \quad (21)$$

où l'on a utilisé $\int_0^1 dt t^{\mu-1} (1-t)^{\nu-1} = B(\mu, \nu) = \frac{\Gamma(\mu)\Gamma(\nu)}{\Gamma(\mu+\nu)}$. On a retrouvé un résultat connu pour l'oscillateur harmonique : $\langle \mathcal{E}_{\text{cin}} \rangle = \langle \mathcal{U} \rangle = E/2 = 3N k_B T(E)/2$.

¹Plus précisément, le calcul fait intervenir

$$\rho^*(\vec{R}, \vec{P}) \mathcal{E}_{\text{cin}}(\vec{P}) \propto \delta(E - \mathcal{E}_{\text{cin}}(\vec{P}) - \mathcal{U}(\vec{R})) \mathcal{E}_{\text{cin}}(\vec{P}) = \delta(E - \mathcal{E}_{\text{cin}}(\vec{P}) - \mathcal{U}(\vec{R})) [E - \mathcal{U}(\vec{R})]$$

²l'intégrale sur les impulsions est la surface de la sphère de dimension $3N$ et de rayon $\sqrt{2m(E - \mathcal{U}(\cdot))}$ (comme dans $\Phi'(E)$ avant intégration sur les positions).