

EXAMEN PARTIEL DE PHYSIQUE STATISTIQUE

Mercredi 13 mars 2024

Durée de l'épreuve : **2h.**

L'utilisation de documents, calculatrices, téléphones portables, ... est interdite.

Recommandations :

Lisez attentivement l'énoncé et rédigez *succinctement* et *clairement* votre réponse.

Vérifiez vos calculs (analyse dimensionnelle, etc) ; n'oubliez pas de vous **relire**.

Pensez aux **informations en annexe**.

Questions de cours (~ 15mn)

- 1/ Rappeler la formule de l'entropie statistique $S(\{P_\ell\})$ (formule de Gibbs-Shannon) pour des probabilités $\{P_\ell\}$ d'occupation des microétats $|\ell\rangle$.
- 2/ Quelle situation physique est décrite par l'ensemble canonique ? Donner les probabilités canoniques $\{P_\ell^c\}$.
- 3/ Rappeler la définition de la fonction de partition canonique Z . Démontrer la relation permettant d'obtenir l'énergie moyenne \bar{E}^c à partir de Z .
- 4/ Donner l'entropie canonique S^c en fonction de l'énergie libre F et de l'énergie moyenne \bar{E}^c . Montrer que $S^c = -\frac{\partial F}{\partial T}$ à partir de $F = -k_B T \ln Z$.

Problème 1 : Pression osmotique (~ 50mn)

Un fluide à l'équilibre occupe un volume V . On note E son énergie et N le nombre de molécules.

- 1/ Le nombre de microétats accessibles est 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. La fonction $f(x, y)$ est sans dimension. Elle est *croissante* comme fonction de x et de y . Pourquoi ?
- 2/ On suppose que le fluide est isolé. Déduire son entropie S . Justifier *a posteriori* la forme de $\Omega(E, V, N)$.
- 3/ Donner la définition de la température microcanonique, notée T . Exprimer T en fonction de f et d'une de ses dérivées partielles.
- 4/ Rappeler la définition de la pression microcanonique, notée p . Exprimer p en fonction des dérivées partielles de f .
- 5/ 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), *ne changeant pas les propriétés du fluide*, i.e. son entropie est encore celle de la question 2/. Les pressions dans les deux sous volumes sont données par $p_1 = T \frac{\partial S}{\partial V_1}$ et $p_2 = T \frac{\partial S}{\partial V_2}$. Comparer p_1 et p_2 .

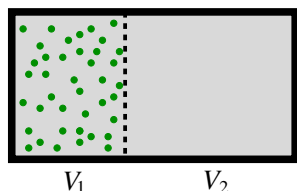


Figure 1 : La paroi est perméable au solvant (gris) et imperméable au soluté (boules vertes).

- 6/ On considère maintenant la situation où un soluté est ajouté dans le volume V_1 . La paroi est perméable au solvant (le fluide étudié précédemment) mais imperméable au soluté (Fig. 1). On note N_s le nombre de molécules du soluté. Le soluté est en suffisamment faible concentration pour que l'on puisse négliger les interactions entre molécules du soluté et les interactions avec le solvant, i.e. traiter le soluté comme un gaz parfait (classique). Si le soluté a une énergie E_s , calculer le nombre de microétats accessibles du soluté $\Omega_s(E_s, V_1, N_s)$ (on traitera les molécules comme des particules ponctuelles de masse m_s). Si nécessaire, simplifier l'expression à l'aide de la formule de Stirling.
- 7/ En supposant E et E_s fixées, donner le nombre de microétats accessibles du système "solvant + soluté".
- 8/ Le fluide et le soluté sont à l'équilibre, i.e. E et E_s sont des variables internes (fluctuantes) et $E + E_s = E_{\text{tot}}$ est fixée.
- a) Exprimer le nombre de microétats accessibles Ω_{tot} (solvant + soluté) en fonction de Ω et Ω_s . Justifier que $\Omega_{\text{tot}} \sim \Omega(E^m, V, N) \Omega_s(E_{\text{tot}} - E^m, V_1, N_s)$ est dominé par une valeur E^m de l'énergie du fluide. Quelle est la condition qui fixe E^m ?
- b) On considère par exemple $f(x, y) = c x y^\alpha$ où c est une constante et α un exposant (positifs). Dédurre la température du fluide $T(E)$ dans ce cas et écrire explicitement l'équation pour E^m . Donner la solution en fonction de E_{tot} , N et N_s et α .
- 9/ Donner l'expression de l'entropie du système solvant + soluté à l'équilibre. En supposant que E^m est indépendante de V_1 et V_2 , déduire les nouvelles pressions p_1 et p_2 . Commenter.

Problème 2 : Énergie cinétique moyenne dans un gaz réel isolé ($\sim 50\text{mn}$)

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

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

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

- 1/ Rappeler la règle semiclassique donnant $\Phi(E)$, le nombre de microétats d'énergies $\leq E$, comme une intégrale dans l'espace des phases.
- 2/ On notera plus simplement $\mathcal{H}(\vec{R}, \vec{P}) = \frac{1}{2m} \vec{P}^2 + \mathcal{U}(\vec{R})$ où $\vec{P} = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ et $\vec{R} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ sont deux vecteurs à $3N$ composantes. Montrer que l'on peut exprimer $\Phi(E)$ comme une intégrale sur les N positions, de la forme

$$\Phi(E) = A_N \int_{\mathcal{U}(\vec{R}) < E} d^{3N} \vec{R} [E - \mathcal{U}(\vec{R})]^\eta \quad (2)$$

et préciser la valeur de l'exposant η en fonction de N . Donner l'expression de la constante A_N (on utilisera la formule de Stirling $\Gamma(z+1) \sim z^z e^{-z}$ en négligeant les termes non exponentiels en N).

- 3/ Si l'énergie du gaz est dans l'intervalle $[E, E + \delta E]$, relier le nombre de microétats accessibles $\Omega(E)$ à $\Phi(E)$. Rappeler la définition de l'entropie microcanonique, notée $S(E, N)$.
- 4/ Justifier que $S(E, N) \simeq k_B \ln [\Phi(E)]$ et en déduire une expression de la température microcanonique T comme un rapport de deux intégrales sur \vec{R} .

- 5/ Rappeler l'expression de la distribution microcanonique dans l'espace des phases, $\rho^*(\vec{R}, \vec{P})$. Comment écrit-on la moyenne $\langle \mathcal{A}(\vec{R}, \vec{P}) \rangle$ d'une observable $\mathcal{A}(\vec{R}, \vec{P})$ à l'aide de $\rho^*(\vec{R}, \vec{P})$?
- 6/ Justifier que pour $\delta E \rightarrow 0$, la distribution microcanonique peut s'écrire à l'aide de la distribution de Dirac $\rho^*(\vec{R}, \vec{P}) = C_N \delta(E - \mathcal{H}(\vec{R}, \vec{P}))$. Montrer que la constante de normalisation C_N est reliée à $\Phi(E)$ (indication : $\delta(x) = \frac{d}{dx} \theta_H(x)$ où $\theta_H(x)$ est la fonction de Heaviside).
- 7/ Exprimer l'énergie cinétique $\mathcal{E}_{\text{cin}}(\vec{P}) \equiv \frac{1}{2m} \vec{P}^2$ en fonction de E et $\mathcal{U}(\vec{R})$. Dédurre que la moyenne de $\mathcal{E}_{\text{cin}}(\vec{P})$ avec la distribution microcanonique est

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

- 8/ Dédurre la relation générale entre $\langle \mathcal{E}_{\text{cin}} \rangle$, N et T .
- 9/ **BONUS** : On considère un gaz parfait en confinement harmonique, $\mathcal{U}(\vec{R}) = \frac{1}{2} m \omega^2 \vec{R}^2$. Calculer $\langle \mathcal{E}_{\text{cin}} \rangle$ en fonction de E à partir de (3). Dédurre T en fonction de N et E .

Indication : utiliser l'intégrale reliée à la fonction Beta $\int_0^1 dt t^{\mu-1} (1-t)^{\nu-1} = B(\mu, \nu) = \frac{\Gamma(\mu)\Gamma(\nu)}{\Gamma(\mu+\nu)}$.

Relecture (~ 5mn)

Annexe

- Fonction de Heaviside : $\theta_H(x) = 1$ si $x > 0$ et $\theta_H(x) = 0$ si $x < 0$.
- Fonction Gamma d'Euler : $\Gamma(z) = \int_0^\infty dt t^{z-1} e^{-t}$ (pour $\text{Re}(z) > 0$). On rappelle $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$, $\Gamma(n+1) = n!$ pour argument entier et $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$.
- Formule de Stirling : $\ln \Gamma(z+1) \simeq z \ln z - z$ pour $z \gg 1$.
- Volume de la sphère de dimension d et de rayon R : $\int d^d \vec{r} \theta_H(R - \|\vec{r}\|) = \frac{\pi^{d/2} R^d}{\Gamma(\frac{d}{2}+1)}$.
- Identité fondamentale de la thermodynamique : $dE = T dS - p dV + \mu dN + \dots$