

Thermodynamique Statistique

Correction Partiel Novembre 2010

I.-. Question de cours : énergie moyenne et ses fluctuations dans l'ensemble canonique. (5pts)

1. $Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ et $P_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z}$

Energie moyenne : $\langle E \rangle = \sum_i E_i P_i = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \exp(-\beta E_i)$

or $E_i \exp(-\beta E_i) = -\frac{\partial[\exp(-\beta E_i)]}{\partial \beta}$ et $\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \sum_i \frac{\partial}{\partial \beta} [\exp(-\beta E_i)] = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i \exp(-\beta E_i)$

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \text{Ln} Z$$

2. $(\Delta E)^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 - 2E\langle E \rangle + \langle E \rangle^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - 2\langle E \rangle \langle E \rangle + \langle E \rangle^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$

Valeur moyenne du carré de l'énergie : $\langle E^2 \rangle = \sum_i E_i^2 P_i = \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 \exp(-\beta E_i)$

$$E_i^2 \exp(-\beta E_i) = \frac{\partial^2 [\exp(-\beta E_i)]}{\partial \beta^2}$$

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i \frac{\partial^2 [\exp(-\beta E_i)]}{\partial \beta^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \sum_i \exp(-\beta E_i); \langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

$$(\Delta E)^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2$$

or $\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$ donc $(\Delta E)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \text{Ln} Z$

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \text{Ln} Z \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\langle E \rangle) = -\frac{\partial}{\partial T} (\langle E \rangle) \frac{\partial \beta}{\partial T} = C_v k_B T^2$$

3. $\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{C_v k_B T^2}}{\langle E \rangle}$ pour une mole de gaz parfait : $\langle E \rangle_{mol} = \frac{3}{2} N_A k_B T = \frac{3}{2} RT$ et $C_{vmol} = \frac{3}{2} R$

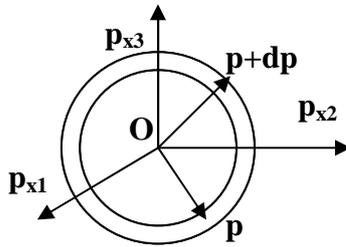
$$\left(\frac{\Delta E}{\langle E \rangle}\right)_{mol} = \frac{\sqrt{\frac{3}{2} R k_B T^2}}{\frac{3}{2} R T} = \frac{1}{\sqrt{\frac{3}{2} \frac{R}{k_B}}} \cong \frac{1}{\sqrt{N_A}} \cong 10^{-12} !! \text{ non-mesurable, donc } \Delta E \cong 0 \text{ et } \langle E \rangle \cong E$$

II.- Micro-états de translation de trois particules se déplaçant librement sur un segment de longueur L. (7 pts)

1. $\{p, q\} \equiv \{x_1, x_2, x_3; p_{x1}, p_{x2}, p_{x3}\}$, 6 variables donc espace des phases de

dimension 6. $p = \sqrt{p_{x1}^2 + p_{x2}^2 + p_{x3}^2}$ et $E = \frac{p_{x1}^2}{2m} + \frac{p_{x2}^2}{2m} + \frac{p_{x3}^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$

2. $\Gamma = \iiint d_{x1} d_{x2} d_{x3} \iiint dp_{x1} dp_{x2} dp_{x3} = L^3 (4\pi p^2 dp)$



$\Delta x_1 \Delta p_{x1} = h$; $\Delta x_2 \Delta p_{x2} = h$; $\Delta x_3 \Delta p_{x3} = h$; volume cellule élémentaire = h^3 .

3. $\Omega^*(p) = \frac{\Gamma}{h^3} = \frac{L^3 4\pi p^2 dp}{h^3}$

4. $\rho(E)dE = \rho(p)dp = \Omega^*(p)$; $\rho(E) = \rho(p) \frac{dp}{dE} = \frac{L^3 4\pi p^2}{h^3} \frac{dp}{dE}$

avec $dp = \frac{\sqrt{2m}}{2} E^{-1/2} dE$

$$\rho(E) = \rho(p) \frac{dp}{dE} = \frac{L^3 4\pi (2mE) \sqrt{2m} E^{-1/2}}{h^3 \cdot 2} = \frac{2\pi L^3 (2m)^{3/2} E^{1/2}}{h^3}$$

III – Système à deux niveaux dans l'ensemble microcanonique (9 pts)

1. $E = E_1 + E_2 = n_1 (-\varepsilon_0) + n_2 (\varepsilon_0) = (n_2 - n_1) \varepsilon_0 = M \varepsilon_0 = M \mu_B B$

$N = n_1 + n_2 = \text{Cte}$; $2n_1 = N - M$; $n_1 = \frac{N - M}{2}$; $n = \frac{E}{\varepsilon_0}$

$$n_1 = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{E}{N \varepsilon_0}\right) \text{ et } n_2 = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{E}{N \varepsilon_0}\right)$$

$$2. \quad \Omega^*(E, N) = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} = \frac{N!}{n_1!n_2!} = \frac{N!}{\left[\frac{N}{2}\left(1-\frac{E}{N\varepsilon_0}\right)\right]! \left[\frac{N}{2}\left(1+\frac{E}{N\varepsilon_0}\right)\right]!}$$

3. $S^* = k_B \text{Ln } \Omega^*(E, N)$, si $|M| = N$ toutes les particules ont la même énergie égale soit à $-\varepsilon_0$, soit à ε_0 (Si $N=M$, alors $n_1=0$ et $n_2=N$ et $E=N\varepsilon_0$; Si $N=-M$, alors $n_2=0$ et $n_1=N$ et $E=-N\varepsilon_0$) donc l'énergie macroscopique prend l'une des deux valeurs extrêmes $E = \pm N\varepsilon_0$ et par conséquent $\Omega^*(E, N)=1$ et $S^*=0$. Tous les spins sont orientés soit parallèlement au champ magnétique, soit antiparallèlement au champ magnétique. On dispose alors de toute l'information disponible sur le système.

Si $n_1 \gg 1$ et $n_2 \gg 1$, alors le nombre total de particules $N \gg 1$.

$$S^* = k_B [\text{Ln}(N!) - \text{Ln}(n_1!) - \text{Ln}(n_2!)] = k_B [N \text{Ln}(N) - n_1 \text{Ln}(n_1) - n_2 \text{Ln}(n_2)]$$

$$S^* = k_B \left\{ N \text{Ln} N - \frac{N}{2}(1-x) \text{Ln} \left[\frac{N}{2}(1-x) \right] - \frac{N}{2}(1+x) \text{Ln} \left[\frac{N}{2}(1+x) \right] \right\}$$

$$S^* = -N k_B \left[\frac{(1-x)}{2} \text{Ln} \frac{(1-x)}{2} + \frac{(1+x)}{2} \text{Ln} \frac{(1+x)}{2} \right]$$

$$4. \quad \frac{1}{T^*} = \frac{\partial S^*}{\partial E} = \frac{\partial S^*}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial E} = \frac{1}{N\varepsilon_0} \frac{\partial S^*}{\partial x}$$

$$\text{Or } \{ f(x) \text{Ln}[f(x)] \}' = f'(x) \{ [\text{Ln}[f(x)] + 1] \}$$

$$\frac{1}{T^*} = \frac{1}{N\varepsilon_0} \frac{\partial S^*}{\partial x} = -\frac{N k_B}{N\varepsilon_0} \left\{ \left[-\frac{1}{2} \text{Ln} \frac{(1-x)}{2} + 1 \right] + \left[\frac{1}{2} \text{Ln} \frac{(1+x)}{2} + 1 \right] \right\} = \frac{k_B}{2\varepsilon_0} \text{Ln} \frac{(1-x)}{(1+x)}$$

$$5. \quad \frac{1}{T^*} = \frac{k_B}{2\varepsilon_0} \text{Ln} \frac{(1-x)}{(1+x)} ; n_1 = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon_0} \right) = \frac{N}{2} (1-x) ;$$

$$n_2 = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon_0} \right) = \frac{N}{2} (1+x)$$

Si $E > 0$ alors $x > 0$ et $(1-x) < (1+x)$, donc T^* est négative ; $\frac{1}{T^*} = \frac{k_B}{2\varepsilon_0} \text{Ln} \frac{n_1}{n_2}$

Physiquement, cet état macroscopique correspond à l'inversion de population entre les deux niveaux, le niveau d'énergie le plus élevé étant le plus peuplé : $n_2 > n_1$. Néanmoins cette situation ne correspond pas à un système physique en équilibre.