

**Thermodynamique Statistique**

**TD2 : Distribution microcanonique**

**I. Micro-états de translation d'une particule de masse m se déplaçant librement dans une boîte cubique de côté L.**

Une particule libre, de masse m et dont la norme de son impulsion est p, se déplace librement dans un cube de côté L.

1. Préciser l'espace des phases permettant d'étudier son mouvement.
2. Déterminer à l'aide des deux sous espaces des vecteurs "position" et des vecteurs "impulsion" le volume  $\Omega_n$  de l'espace des phases accessible à la particule si la norme de son impulsion est comprise entre p et p + dp.
3. Quelle est la dimension de la cellule élémentaire d'Heisenberg dans cet espace?
4. Déterminer le nombre de cellules  $\Omega^*$  concernées si la norme de l'impulsion est comprise entre p et p + dp. En déduire le nombre d'états quantiques dont l'énergie est située entre E et E + dE ainsi que la densité d'états  $\rho(E)$ .

**II. Calcul de la densité d'états pour un oscillateur harmonique à une dimension.**

Un oscillateur harmonique classique unidimensionnel a pour énergie totale :

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}Kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \text{ où } m \text{ est la masse de la particule et } \omega \text{ la pulsation}$$

de l'oscillateur avec  $\omega = \sqrt{\frac{K}{m}}$ . Cet oscillateur est supposé être un système isolé.

1. Définir l'espace des phases associé à l'oscillateur harmonique unidimensionnel. Donner sa dimension. Donner la « surface » d'une cellule élémentaire de l'espace des phases.
2. Montrer la trajectoire d'un oscillateur harmonique unidimensionnel dans l'espace des phases est une ellipse. Etablir son équation.
3. Déterminer la « surface »  $\Gamma$  de l'espace des phases accessible à l'oscillateur harmonique lorsque son énergie totale est comprise entre 0 et E. En déduire le nombre de cellules élémentaires  $\Phi^*(E)$  concernées.

4. Déterminer le nombre de cellules élémentaires  $\Omega^*(E)$  accessibles lorsque l'énergie totale de l'oscillateur harmonique unidimensionnel est comprise entre  $E$  et  $E+dE$ . En déduire la densité d'états d'énergie  $\rho(E)$ .
5. En mécanique quantique, l'énergie de l'oscillateur harmonique unidimensionnel est quantifiée :  $E_n = (n+1/2) \hbar \omega$  où  $n = 0, 1, 2, \dots$  est le nombre quantique de vibration. Retrouver simplement la densité d'états d'énergie  $\rho(E)$ .

### III. Défauts de Frenkel dans les cristaux.

A la température de 0 K, les  $N$  ( $N \gg 1$ ) atomes d'un cristal sont parfaitement disposés en occupant les  $N$  sites du cristal. (On rappelle qu'un cristal est formé d'un assemblage d'atomes disposés selon les nœuds d'un réseau régulier). L'énergie interne du cristal est alors  $U_0$ . A température non nulle, certains atomes peuvent quitter leur site cristallin pour occuper ses sites interstitiels. Les défauts cristallins alors occasionnés sont appelés défaut de Frenkel. On admet que l'énergie nécessaire à la migration d'un atome depuis l'un des  $N$  sites cristallins vers l'un des  $N'$  sites interstitiels est  $\varepsilon$ . On suppose que les interactions entre les atomes déplacés sont négligeables.

Par conséquent, lorsque l'on chauffe un cristal, le nombre de défauts augmente en restant toutefois inférieur à  $N$ . A l'échelle macroscopique, ce processus engendre du désordre et accroît l'énergie interne  $U$  du cristal.

1. Quelle est l'énergie interne  $U$  du cristal lorsque  $n$  atomes occupent de sites interstitiels à la température  $T$  ( $T \neq 0$  K).
2. Déterminer le nombre de micro-états équiprobables  $\Omega^*$  correspondant à une répartition de  $(N-n)$  atomes sur les  $N$  sites cristallins, et des  $n$  atomes sur les  $N'$  sites interstitiels (les sites sont discernables et les atomes indiscernables).
3. Calculer l'entropie microcanique  $S^*$  du cristal en fonction de  $N$ ,  $N'$ ,  $n$  et  $\varepsilon$ .
4. En déduire la température microcanonique  $T^*$  quand le système est en équilibre et montrer que le nombre  $n$  de défauts à cette température s'écrit :

$$n = \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{2k_b T}\right) \text{ (On se placera dans le cas où } n \ll N \text{ et } n \ll N'). \text{ Exprimer le}$$

rapport  $n/N$  à  $T = 300$  K pour  $N=N'$  et  $\varepsilon = 0.5$  eV.

#### IV. Détente de Joule dans un système isolé

A. On considère un gaz parfait constitué de  $N$  atomes sans interaction entre eux. Ces particules sont enfermées dans une moitié d'un récipient, séparée de l'autre moitié par une paroi. On ouvre brutalement celle-ci sans consommer d'énergie. Le récipient de volume  $V$  est considéré comme un système isolé.

1. Préciser les grandeurs physiques qui se conservent ? Quelle est la nature de cette transformation ?

2. Ecrire l'expression, sous forme intégrale, du volume de l'espace des phases accessible au système isolé d'énergie  $E$  fixée et de volume  $V$ . Déterminer dans cette expression le facteur faisant intervenir le volume  $V$  et préciser la dépendance en volume de l'entropie. En déduire la pression du gaz.

3. Calculer la variation d'entropie à l'issue de la détente.

B. On considère le même système isolé mais dans lequel les deux moitiés du récipient sont occupées par les atomes du même gaz. Les deux compartiments sont séparés par une paroi rigide et adiabatique. Soient  $E, V$  et  $N$  ;  $E_1, V_1$  et  $N_1$  ;  $E_2, V_2$  et  $N_2$  les énergies, volumes et nombres de particules du système isolé et de chacun des compartiments.

4. Quelles relations existent entre les six grandeurs ?

5. La paroi adiabatique est maintenant remplacée par une paroi diatherme. Décrire alors la transformation observée en précisant les grandeurs physiques qui restent invariantes et celles qui évoluent. En déduire la nouvelle condition d'équilibre et déterminer les valeurs les plus probables  $E_{1m}$  et  $E_{2m}$  de l'énergie de chacun des compartiments en fonction de  $E, N_1, N_2$ .

6. La paroi diatherme est rendue mobile. Décrire alors la transformation observée en précisant les grandeurs physiques qui restent invariantes et celles qui évoluent. En déduire la nouvelle condition d'équilibre et déterminer les valeurs les plus probables  $V_{1m}$  et  $V_{2m}$  du volume de chacun des compartiments en fonction de  $V, N_1, N_2$ .

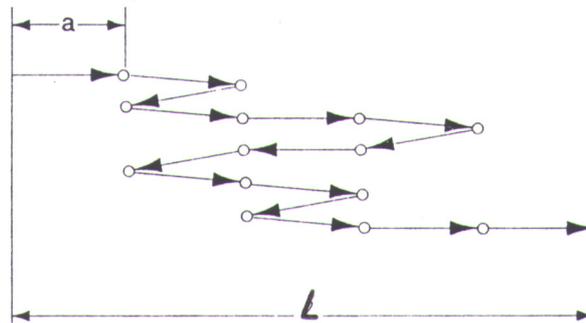
C. On considère le système isolé en équilibre thermique et mécanique mais dont les deux compartiments possèdent des potentiels chimiques différents ( $\mu_1 \neq \mu_2$ )

7. Montrer que lorsque le système évolue vers l'équilibre les particules tendent à se déplacer du compartiment ayant le potentiel chimique le plus élevé vers celui dont le potentiel chimique est le plus faible.

## V. Modèle simple d'une chaîne de polymère - Elasticité entropique

Soit une chaîne polymère linéaire comportant  $N$  maillons, de longueur  $a$  (Figure ci-dessous). On peut associer à un maillon individuel un vecteur pointant soit vers la droite soit vers la gauche.

En l'absence de force extérieure, chaque unité a une probabilité égale d'être droite ou gauche. On désigne par  $L$  la longueur totale de la chaîne et par  $T$  la température.



1. Exprimer le premier principe de la thermodynamique pour une transformation réversible infinitésimale sous l'action d'une force extérieure  $\vec{F}$  s'exerçant sur la chaîne.
2. Calculer  $\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_U$  en fonction de  $\vec{F}$  et  $T$ ,  $S$  désignant l'entropie du système.
3. Calculer le nombre de configurations de la chaîne conduisant à une longueur totale  $L$
4. Justifier l'utilisation du formalisme microcanonique et calculer l'entropie du système lorsque  $a \ll L \ll Na$ . Dans ces conditions on peut remplacer la distribution binomiale par sa limite gaussienne et utiliser la formule de Stirling. Montrer que :  $S(L) = S_0 - A L^2$  et déterminer  $S_0$  et  $A$ .
5. Calculer la force  $\vec{F}$  à appliquer pour que la longueur de la chaîne soit  $L$ .
6. Pour une force constante appliquée, comment varie la longueur de la chaîne lorsque la température augmente ? Comparer ce comportement avec celui d'un fil métallique placé dans les mêmes conditions.