

# Travaux Dirigés de Physique Statistique

## 1 Gaz de « sphères dures » à une dimension

Le gaz de « sphères dures » est un modèle simplifié de gaz *non parfait* classique constitué de particules infiniment dures, qui n'interagissent que lorsqu'elles sont en contact. Nous en examinerons ici une version à une dimension schématisée sur la Figure 1.

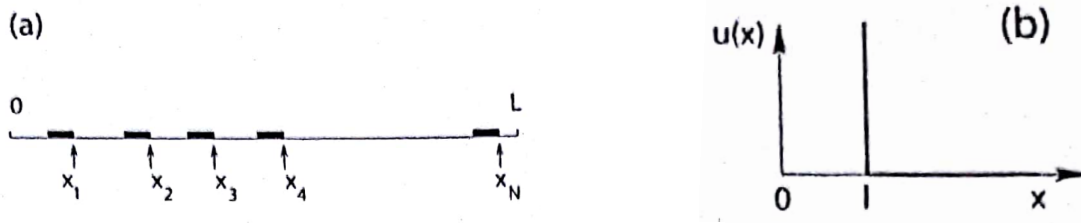


FIGURE 1 – (a) Représentation graphique du gaz unidimensionnel de sphères dures. Les particules sont mobiles sur le segment  $[0, L]$ . (b) Potentiel d'interaction entre particules. Il est infini pour  $x \leq l$  et nul pour  $x > l$ .

Un segment de longueur  $L$ , qui constitue le « volume » de ce système unidimensionnel, contient  $N$  particules qui sont des bâtons rigides, de longueur  $l$ , repérés par l'abscisse  $x_i$  de l'une de leurs extrémités. Deux particules voisines dont les abscisses diffèrent de  $x$  interagissent avec le potentiel  $u(x)$  représenté sur la Figure 1 :

$$u(x) = +\infty \text{ pour } x \leq l \quad \text{et} \quad u(x) = 0 \text{ pour } x > l.$$

### 1.1 Étude dans l'ensemble canonique

1. Donner l'expression de la fonction de partition *canonique* de ce gaz unidimensionnel et montrer qu'elle se factorise sous la forme  $Z = Z_K \cdot Z_U$  où  $Z_U$  est la partie associée à l'énergie potentielle des particules. Calculer  $Z_K$ . On considère pour le calcul de  $Z_K$  le cas de particules discernables : l'indiscernabilité des particules sera prise en compte dans le calcul de la partie associée à l'énergie potentielle .
2. Justifier simplement que la partie potentielle vaut :

$$Z_U = \frac{1}{N!} (L - Nl)^N .$$

3. Exprimer l'énergie libre du gaz et sa pression  $P$ . Donner l'équation d'état de ce gaz non parfait. Commenter le résultat. Aurait-on pu le prévoir sans calcul ?
4. Calculer l'énergie moyenne  $\bar{E}$  du gaz et sa chaleur spécifique à « volume constant »  $C_L$ . Commenter le résultat.
5. Calculer le potentiel chimique du gaz et le comparer à celui d'un gaz parfait (unidimensionnel) à la même température. Commenter le résultat.

### 1.2 Étude dans l'ensemble microcanonique

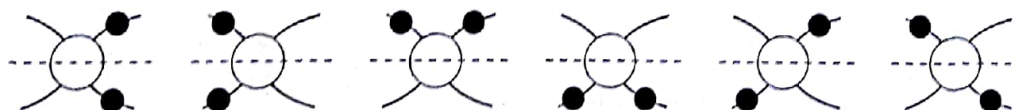
1. Calculer le volume  $\Phi(E_0, L, N)$  de la portion d'espace des phases correspondant à tous les états du gaz dont l'énergie est inférieure à une valeur donnée  $E_0$ .

2. En déduire la température du gaz en fonction de son énergie  $E_0$  puis exprimer la pression  $p$  microcanonique.
3. Comparer les résultats avec ceux obtenus dans l'ensemble canonique.

## 2 Glace à une dimension

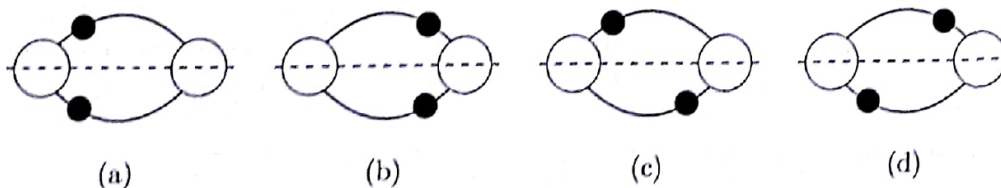
Lorsque deux atomes sont liés par une liaison hydrogène, l'atome d'hydrogène localisé entre les deux est fortement lié à l'un, appelé donneur, et faiblement lié à l'autre, appelé accepteur. De ce fait, la liaison n'est pas symétrique et l'atome d'hydrogène est plus proche du donneur.

Nous allons étudier un modèle caricatural du réseau de liaisons hydrogène dans la glace d'eau. Dans ce modèle à une dimension, les atomes d'oxygène sont alignés et équidistants. Chaque atome est impliqué dans exactement quatre liaisons hydrogène à raison de deux avec chacun de ses voisins. Il est donneur pour deux liaisons et accepteur pour les deux autres. Chacunes de ces liaisons est supposée séparément identifiable. On a donc six arrangements possibles autour d'un atome d'oxygène (les cercles *blancs* représentent les atomes d'oxygène, les *cercles noirs* les atomes d'hydrogène, les *lignes continues* les liaisons hydrogène) :



On suppose toutes ces configurations équivalentes, c'est-à-dire que molécules linéaires et molécules coudées ne diffèrent pas en énergie.

Il résulte des hypothèses du modèle quatre possibilités pour lier deux voisins :



Les « doubles liaisons » de type (a) ou (b) correspondent à une énergie totale de liaison  $-\varepsilon_1$ , celles de type (c) ou (d) à une énergie de liaison  $-\varepsilon_2$ . On prend  $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 \geq 0$ .

On considère un système de  $N$  molécules. Pour simplifier les calculs, on impose des conditions aux limites périodiques, c'est-à-dire que la chaîne se referme sur elle-même, les molécules 1 et  $N$  étant voisines. Cela revient à disposer les molécules sur un cercle. On se place dans l'ensemble *canonique* et on note  $T$  la température. On pose  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

1. On suppose que la liaison entre les molécules 1 et 2 est de type (a) ou (b). Combien de configurations globales du système sont compatibles avec cette hypothèse ? Quelle est leur énergie ?
2. Mêmes questions lorsque la liaison est de type (c) ou (d).
3. En déduire que la fonction de partition canonique du système est donnée par :

$$Z(\beta, N) = 2(e^{\beta\varepsilon_1})^N + (2e^{\beta\varepsilon_2})^N.$$

4. Donner l'expression de l'énergie libre du système  $F(\beta, N)$ .
5. On définit l'énergie libre par molécule  $f(\beta)$  par :

$$f(\beta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{F(\beta, N)}{N}.$$

En cherchant à approcher  $Z(\beta, N)$  par son plus grand terme montrer que  $f(\beta)$  prend une expression différente de part et d'autre d'une température  $T_0$  à calculer.

6. En déduire les expressions de  $e(\beta)$  et de  $s(\beta)$ , respectivement énergie interne et entropie par molécule, de part et d'autre de  $T_0$ .

7. Pour une grandeur moléculaire  $x(\beta)$ , on définit :

$$\Delta x = \lim_{\beta \rightarrow \beta_0^-} x(\beta) - \lim_{\beta \rightarrow \beta_0^+} x(\beta),$$

avec  $\beta_0 = (k_B T_0)^{-1}$ . Calculer  $\Delta f$ ,  $\Delta e$  et  $\Delta s$ . Quelle relation y a-t-il entre  $\Delta e$  et  $\Delta s$ ?

8. Tracer sur un même graphe  $f(\beta)$ ,  $e(\beta)$  et  $T.s(\beta)$ .

9. À quelle phénomène correspond la température  $T_0$ ? Commenter.