

Travaux dirigés de physique statistique - Corrigé

1 Gaz de « sphères dures » à une dimension

1.1 Étude dans l'ensemble canonique

1. Pour ces particules indiscernables régies par un hamiltonien $\mathcal{H}(\{q_i, p_i\})$ la fonction de partition s'écrit :

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{h^N N!} \int \prod_{i=1}^N dq_i dp_i e^{-\beta \mathcal{H}(\{q_i, p_i\})}$$

Or dans le cas du gaz de « sphères dures », le hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H}(\{q_i, p_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N u(|x_i - x_j|) = \underbrace{\mathcal{K}(\{p_i\})}_{\text{énergie cinétique}} + \underbrace{\mathcal{U}(\{q_i\})}_{\text{énergie d'interaction}}.$$

Donc :

$$\mathcal{Z} = \left(\frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N dq_i e^{-\beta \mathcal{U}(\{q_i\})} \right) \left(\frac{1}{h^N} \int \prod_{i=1}^N dp_i e^{-\beta \mathcal{K}(\{p_i\})} \right) = \mathcal{Z}_{\mathcal{K}} \cdot \mathcal{Z}_{\mathcal{U}},$$

ce qui nous amène à calculer :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\mathcal{K}} &= \frac{1}{h^N} \int \left(\prod_{i=1}^N dp_i \right) e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} \\ &= \frac{1}{h^N} \prod_{i=1}^N \left(\int dp_i e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} \right) \\ &= \frac{1}{h^N} \left(\int dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^N \\ &= \frac{1}{h^N} \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^N, \quad \text{car } \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \\ &= \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{N/2} \end{aligned}$$

2. Voyons comment se comporte le terme d'interaction

$$\mathcal{U}(\{q_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N u(|x_i - x_j|).$$

— S'il existe un couple de particules (i, j) tel que $|x_i - x_j| \leq l$ alors

$$u(|x_i - x_j|) = +\infty, \quad \text{et} \quad e^{-\beta \mathcal{U}(\{x_i\})} = 0$$

— A contrario si toutes les particules (i, j) sont telles que $|x_i - x_j| > l$ alors

$$\forall i, j, \quad u(|x_i - x_j|) = 0 \quad \text{et} \quad e^{-\beta \mathcal{U}(\{x_i\})} = 1$$

Par conséquent l'intégrande $e^{-\beta U(\{q_i\})}$ dans l'expression de \mathcal{Z}_U est non nulle uniquement sur le domaine où la configuration $\{q_i\}$ coïncide avec une configuration de positions $\{x_i\}$ où les particules ne se touchent ni ne se chevauchent et elle vaut 1.

Donc $\int \prod_{i=1}^N dq_i e^{-\beta U(\{q_i\})}$ est le volume de l'espace des configurations correspondant à des particules qui ne se chevauchent pas. Dans une approximation grossière on peut considérer qu'il s'agit de « l'espace libre », c'est-à-dire le « volume » total L , auquel on retranche le « volume » occupé par les N particules Nl et ce pour chaque variable d'intégration q_i :

$$\int \prod_{i=1}^N dq_i e^{-\beta U(\{q_i\})} = (L - Nl)^N.$$

Puis on obtient :

$$\mathcal{Z}_U = \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N dq_i e^{-\beta U(\{q_i\})} = \frac{(L - Nl)^N}{N!}.$$

3. L'énergie libre de ce gaz s'exprime comme :

$$F = -k_B T \ln(\mathcal{Z}) = -k_B T \left\{ \frac{N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + N \ln(L - Nl) - \ln(N!) \right\}.$$

La pression se calcule en dérivant l'énergie libre F par rapport au volume, L ici :

$$P \stackrel{(\text{d\'ef.})}{=} -\frac{\partial F}{\partial L} = \frac{k_B T N}{L - Nl},$$

ce qui nous amène à l'équation d'état :

$$P(L - Nl) = k_B T N.$$

On remarque une grande similitude avec l'équation d'état du gaz parfait :

$$PV = Nk_B T, \quad \text{où en 1D « } V = L \text{ ».}$$

Le terme de volume est remplacé par un « volume disponible » $L - Nl$. On a, dans cet exercice un gaz non parfait, au sens où les particules sont non ponctuelles.

4. L'énergie moyenne \bar{E} est calculée grâce à la distribution statistique de Boltzmann :

$$\bar{E} = \int \prod_{i=1}^N dq_i dp_i \mathcal{H}(\{q_i, p_i\}) \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\{q_i, p_i\})}}{\mathcal{Z}} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial \beta}$$

Or :

$$\ln(\mathcal{Z}) = \frac{N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) + N \ln(L - Nl) - \ln(N!) \underset{(\text{Stirling})}{\simeq} \frac{N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right) + N \ln(L - Nl) - N(\ln(N) - 1).$$

Puis

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial \beta} = \frac{N}{2\beta} = \frac{Nk_B T}{2}.$$

La chaleur spécifique à « volume constant » est définie dans un cadre très général par $C_L = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$, ici on a

$$C_L \stackrel{(\text{d\'ef.})}{=} \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{Nk_B}{2}$$

5. On définit le potentiel chimique par $\mu \stackrel{(\text{d\'ef.})}{=} \frac{\partial F}{\partial N}$

$$\begin{aligned} \mu &= -\frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) - k_B T \ln(L - Nl) + \frac{k_B T Nl}{L - Nl} + k_B T \ln(N). \\ &= k_B T \left(\frac{Nl}{L - Nl} + \ln \left(\frac{Nh}{(L - Nl)\sqrt{2\pi m k_B T}} \right) \right). \end{aligned}$$

Or pour le gaz parfait on a :

$$\mu_{GP} = k_B T \ln \left(\frac{Nh}{L\sqrt{2\pi m k_B T}} \right) = \mu|_{l=0}.$$

On remarque donc que dans la limite $l \rightarrow 0$ le gaz non parfait que nous avons considéré se comporte exactement comme un gaz parfait. Ainsi nous avons décrit une légère correction au gaz parfait prenant en compte l'extension non nulle des particules du gaz.

1.2 Étude dans l'ensemble microcanonique

1. Calculons $\Phi_0(E_0, L, N)$ le volume d'espace des phases correspondant à tous les *micro-états* dont l'énergie est inférieure à E_0

$$\Phi_0(E_0, L, N) = \frac{1}{N!} \int_{\Delta} \left(\prod_{i=1}^N dq_i dp_i \right) 1 \quad \text{où } \Delta = \{\text{micro-états tq. } E \leq E_0\}.$$

Or

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N u(|q_i - q_j|),$$

et si deux particules se chevauchent, alors $E = +\infty > E_0$.

L'ensemble Δ ne contient donc que des configurations où les particules ne se touchent ni ne se chevauchent, et on a donc $\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N u(|q_i - q_j|) = 0$ et $E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} =$ énergie cinétique.

Ainsi Δ correspond aux configurations où aucune particule ne se chevauchent (énergie potentielle nulle) et où l'énergie cinétique est inférieure à E_0 , ce qui se traduit par :

$$\Delta = \underset{\text{(domaine des } q_i)}{\Omega} \times \underset{\text{(domaine des } p_i)}{\Upsilon}$$

$$\text{où } \Omega = \{\text{micro-états sans chevauchement}\} \quad \text{et } \Upsilon = \{\text{micro-états tq. } \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \leq E_0\}.$$

$$\text{Donc } \Phi_0(E_0, L, N) = \frac{1}{N!} \left(\int_{\Omega} \prod_{i=1}^N dq_i 1 \right) \left(\int_{\Upsilon} \prod_{i=1}^N dp_i 1 \right)$$

L'intégrale sur les variables de positions $\{q_i\}$ mesure, comme à la question 1.1.2, dans le domaine $[0, L]^N$, le volume « autorisé », c'est à dire

$$\int_{\Omega} \prod_{i=1}^N dq_i = (L - Nl)^N$$

Intéressons-nous à la partie cinétique :

$$\int_{\Upsilon} \left(\prod_{i=1}^N dp_i \right) 1, \quad \text{où } \Upsilon = \{\text{micro-états tq. } \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \leq E_0\}.$$

Υ est donc la boule de centre 0 et de rayon $\sqrt{2mE_0}$ en dimension N et son volume est

$$\int_{\Upsilon} \left(\prod_{i=1}^N dp_i \right) 1 \underset{\text{(volume d'une } N\text{-sphère)}}{=} \frac{\pi^{N/2} (\sqrt{2mE_0})^N}{\Gamma(N/2 + 1)}, \quad \text{où } \Gamma \text{ désigne la fonction gamma d'Euler.}$$

Au final on obtient :

$$\Phi(E_0, L, N) = \frac{(L - Nl)^N}{N!} \cdot \frac{(2\pi m E_0)^{N/2}}{\Gamma(N/2 + 1)}.$$

2. Afin de calculer la température nous allons utiliser la relation $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E_0}$, pour cela nous avons besoin de calculer dans un premier temps l'entropie S :

$$S = k_B \ln(\Phi(E_0, L, N)) = k_B \left\{ N \ln(L - Nl) - \ln(N!) + \frac{N}{2} \ln(2\pi m E_0) - \ln(\Gamma(N/2 + 1)) \right\},$$

Or dans la limite $N \rightarrow \infty$ on a les équivalents suivants :

$$\ln(N!) \underset{N \rightarrow \infty}{\simeq} N \ln(N) - N \quad \text{et} \quad \ln(\Gamma(N/2 + 1)) \underset{N \rightarrow \infty}{\simeq} \frac{N}{2} \ln\left(\frac{N}{2}\right) - \frac{N}{2}.$$

Par conséquent :

$$S = k_B \frac{N}{2} \ln(2\pi m E_0) - k_B \frac{N}{2} \left(\ln\left(\frac{N}{2}\right) - 1 \right) + k_B N \ln(L - Nl) - k_B N (\ln(N) - 1),$$

ce qui permet de calculer T grâce à

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E_0} = \frac{k_B N}{2E_0}.$$

On retrouve alors l'expression de l'énergie interne $E_0 = \frac{Nk_B T}{2}$

Il est aussi possible de calculer la pression dans l'ensemble microcanonique via

$$P \underset{\text{(déf.)}}{=} T \frac{\partial S}{\partial L} = \frac{k_B T N}{L - Nl},$$

et on retrouve bien le même résultat que dans l'ensemble canonique traité ci-dessus.

3. Tous les résultats (que nous avons calculés dans la limite $N \rightarrow +\infty$) sont identiques dans l'ensemble canonique et microcanonique. Ceci découle de l'équivalence des ensembles statistiques dans la limite thermodynamique $N \rightarrow +\infty$.

2 Glace à une dimension

1. Si la liaison entre les molécules 1 et 2 est de type (a) alors, l'atome d'oxygène de la molécule 2 est forcément accepteur des deux atomes d'hydrogène de la molécule 3, et la liaison entre les molécules 2 et 3 est donc de type (a) également. En poursuivant de proche en proche ce raisonnement on constate que l'ensemble des liaisons de la chaîne sont de type (a), donc d'énergie $-\varepsilon_1$: l'énergie totale d'une telle configuration est $-N\varepsilon_1$.

Si la liaison entre les molécules 1 et 2 est de type (b) un raisonnement similaire montre que toutes les liaisons de la chaîne sont de type (b), donc d'énergie $-\varepsilon_1$. L'énergie totale de cette configuration est également $-N\varepsilon_1$.

Bilan : on a donc 2 configurations d'énergie $-N\varepsilon_1$.

2. Si la liaison entre les molécules 1 et 2 est de type (c) alors l'atome d'oxygène de la molécule 2 doit être accepteur pour un atome d'hydrogène et donneur pour l'autre atome d'hydrogène dans sa liaison avec la molécule 3. De proche en proche on voit que la chaîne est constituée de liaison (c) ou (d), toutes deux d'énergie $-\varepsilon_2$, et que ce choix est libre à chaque liaison. L'énergie totale d'une telle configuration est $-N\varepsilon_2$.

Pour chaque liaison on choisit la configuration (c) ou (d) : il y a donc 2^N configurations distinctes.

Bilan : on a donc 2^N configurations d'énergie $-N\varepsilon_2$.

3. La fonction de partition canonique s'écrit comme une somme sur l'ensemble des configurations $\{c\}$

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{c\}} e^{-\beta H(c)} = 2(e^{\beta\varepsilon_1})^N + (2e^{\beta\varepsilon_2})^N$$

4. L'énergie libre est donc

$$F = -k_B T \ln(\mathcal{Z}) = -k_B T \ln \left(2 (e^{\beta \varepsilon_1})^N + (2e^{\beta \varepsilon_2})^N \right)$$

5. Afin d'étudier la limite thermodynamique ($N \rightarrow \infty$) nous allons comparer les deux termes composant \mathcal{Z} et nous intéresser à :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2 (e^{\beta \varepsilon_1})^N}{(2e^{\beta \varepsilon_2})^N} = \lim_{N \rightarrow \infty} 2 \exp(\beta N \varepsilon_1 - \beta N \varepsilon_2 - \beta N \ln(2)) = \lim_{N \rightarrow \infty} 2 \exp(\beta N (\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \ln(2)/\beta))$$

On distingue alors trois cas :

- si $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \ln(2)/\beta > 0$ alors cette limite vaut $+\infty$,
- si $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \ln(2)/\beta < 0$ alors cette limite vaut $-\infty$,
- si $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \ln(2)/\beta = 0$ alors cette limite vaut 1.

Ce troisième cas est un cas limite qui correspond à une température critique T_0 qui vérifie

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \ln(2)/\beta_0 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \ln(2)k_B T_0 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad T_0 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{k_B \ln(2)}$$

Revenons aux deux premiers cas :

- $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \ln(2)/\beta > 0$ signifie, en remplaçant $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ par $k_B T_0 \ln(2)$ que $T < T_0$ et dans ce cas

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2 (e^{\beta \varepsilon_1})^N}{(2e^{\beta \varepsilon_2})^N} = +\infty \quad \Rightarrow \quad \mathcal{Z} \simeq 2 (e^{\beta \varepsilon_1})^N \quad \Rightarrow \quad F \simeq -k_B T \ln \left(2 (e^{\beta \varepsilon_1})^N \right).$$

Puis

$$f(\beta) = \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{F(\beta, N)}{N} = \lim_{N \rightarrow +\infty} -\frac{k_B T \ln(2)}{N} - k_B T \beta \varepsilon_1 = -\varepsilon_1$$

- $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \ln(2)/\beta < 0$ signifie, en remplaçant $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ par $k_B T_0 \ln(2)$ que $T > T_0$ et dans ce cas

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{2 (e^{\beta \varepsilon_1})^N}{(2e^{\beta \varepsilon_2})^N} = -\infty \quad \Rightarrow \quad \mathcal{Z} \simeq (2e^{\beta \varepsilon_2})^N \quad \Rightarrow \quad F \simeq -k_B T \ln \left((2e^{\beta \varepsilon_2})^N \right).$$

Puis

$$f(\beta) = \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{F(\beta, N)}{N} = \lim_{N \rightarrow +\infty} -k_B T \ln(2) - k_B T \beta \varepsilon_2 = -\varepsilon_2 - k_B T \ln(2).$$

Bilan : lorsque $T < T_0$, $f(\beta) = -\varepsilon_1$ et lorsque $T > T_0$, $f(\beta) = -\varepsilon_2 - k_B T \ln(2)$.

6. L'énergie interne vaut $\bar{E} \stackrel{(\text{def})}{=} -\frac{\partial \ln(\mathcal{Z})}{\partial \beta}$.

- si $T < T_0$ alors

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} \simeq 2 (e^{\beta \varepsilon_1})^N &\Rightarrow \ln(\mathcal{Z}) \simeq \ln(2) + N \beta \varepsilon_1, \quad \text{donc} \\ \bar{E} \simeq -N \varepsilon_1 &\Rightarrow e(\beta) = \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{\bar{E}(\beta, N)}{N} = -\varepsilon_1. \end{aligned}$$

- si $T > T_0$ alors

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} \simeq (2e^{\beta \varepsilon_2})^N &\Rightarrow \ln(\mathcal{Z}) \simeq N \ln(2) + N \beta \varepsilon_2, \quad \text{donc} \\ \bar{E} \simeq -N \varepsilon_2 &\Rightarrow e(\beta) = \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{\bar{E}(\beta, N)}{N} = -\varepsilon_2. \end{aligned}$$

Bilan : lorsque $T < T_0$, $e(\beta) = -\varepsilon_1$ et lorsque $T > T_0$, $e(\beta) = -\varepsilon_2$.

Afin de calculer l'entropie on utilise la relation thermodynamique :

$$F = \bar{E} - TS \quad \Rightarrow \quad S = \frac{\bar{E} - F}{T} \quad \Rightarrow \quad \frac{S}{k_B} = \beta \bar{E} - \beta F = \beta \bar{E} + \ln(\mathcal{Z}),$$

donc

— si $T < T_0$, alors $\mathcal{Z} \simeq 2(e^{\beta\varepsilon_1})^N$ et

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &\simeq \ln(2) + \beta N \varepsilon_1 + \beta N (-\varepsilon_1) = \ln(2) \quad \Rightarrow \quad S = k_B \ln(2) \\ s(\beta) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S(\beta, N)}{N} = 0. \end{aligned}$$

On a donc ici affaire à un état ordonné ($s(\beta) = 0$).

— si $T > T_0$, alors $\mathcal{Z} \simeq (2e^{\beta\varepsilon_2})^N$ et

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &\simeq N \ln(2) + \beta N \varepsilon_2 + \beta N (-\varepsilon_2) = N \ln(2) \quad \Rightarrow \quad S = k_B N \ln(2) \\ s(\beta) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S(\beta, N)}{N} = k_B \ln(2). \end{aligned}$$

On a donc ici affaire à un état désordonné ($s(\beta) = k_B \ln(2) > 0$).

Bilan : lorsque $T < T_0$, $s(\beta) = 0$ et lorsque $T > T_0$, $s(\beta) = k_B \ln(2)$.

7. Calculons Δf , Δe et Δs :

$$\begin{aligned} \Delta f &= \lim_{\beta \rightarrow \beta_0^-} f(\beta) - \lim_{\beta \rightarrow \beta_0^-} f(\beta) \\ &= -\varepsilon_2 - k_B T_0 - (-\varepsilon_1) = 0, \quad \text{par définition de } T_0, \\ &= 0. \\ \Delta e &= \lim_{\beta \rightarrow \beta_0^-} e(\beta) - \lim_{\beta \rightarrow \beta_0^-} e(\beta) \\ &= -\varepsilon_2 - (-\varepsilon_1) \\ &= \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \\ \Delta s &= \lim_{\beta \rightarrow \beta_0^-} s(\beta) - \lim_{\beta \rightarrow \beta_0^-} s(\beta) \\ &= k_B \ln(2) - 0 \\ &= k_B \ln(2). \end{aligned}$$

On a donc $\frac{\Delta e}{\Delta s} = T_0$.

8.

9. La température T_0 correspond à une transition de phase : on passe d'un état ordonné (toutes les liaisons sont de même type) lorsque $T < T_0$ à un état désordonné (les liaisons peuvent alterner) lorsque $T > T_0$.