Problème – Cours de physique - Physique statistique

Xavier Blase, Institut Néel, Grenoble – xavier.blase@grenoble.cnrs.fr

Gaz parfait monoatomique: Limite classique du cas quantique.

1) Dans le cas quantique: $\epsilon_n = \epsilon_0 n^2$, avec $\epsilon_0 = h^2/(8mL^2)$. 2) La fonction de partition quantique (canonique) s'écrit donc:

$$Z = \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\beta\epsilon_0 n^2) = \frac{1}{\sqrt{\beta\epsilon_0}} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\beta\epsilon_0 n^2)\Delta n\sqrt{\beta\epsilon_0}$$

avec $\Delta n = 1$. A haute température et/ou basse densité (L grand), $\Delta n\sqrt{\beta\epsilon_0}$ est petit et on peut passer à la limite continue (somme de Riemann, méthode des rectangles, etc.):

$$Z = \frac{1}{\sqrt{\beta\epsilon_0}} \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = L/\lambda_T, \quad \text{avec:} \quad y = n\sqrt{\beta\epsilon_0} \quad \text{et} \quad \lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k_B T}.$$

On retrouve bien la limite classique (voir PC 4) ce qui justifie en particulier le facteur en (1/h) dans la fonction de partition classique. λ_T représente l'extension du paquet d'onde quantique associé à chaque particule ($\Delta x \Delta p \simeq \hbar$ avec $p^2/2m \simeq k_B T$, soit $\Delta x \simeq \lambda_T$). Si ce paquet d'onde est bien plus petit que la distance entre particules, il ne peut y avoir d'interférences quantiques (et donc pas de comportement quantique).

3) Hélium (m=4x1,67x10^{-27} kg) à T=300 K donne $\lambda_T \simeq 0,5 \times 10^{-10}$ m, bien inférieur aux dimensions macroscopiques du récipient et à la distance d entre particules, avec $d \simeq (\text{volume}/N_g)^{1/3} \simeq 3,3 \times 10^{-9}$ m pour 1 mole de gaz dans 22,4 litres aux conditions ambiantes.

Défauts interstitiels dans les solides: Eléments de corrections.

Ces défauts interstitiels sont souvent nommés défauts de Frenkel. Des traitements très similaires permettent d'étudier les lacunes dans les solides, ou défauts de Schottky (diffusion d'atomes en surface), les alliages binaires (mélange d'atomes A et B), etc.

1) L'énoncé donnait explicitement le nombre M de sites accessibles pour un atome qui sort de sa position de plus basse énergie: il y a donc N choix possibles pour le "départ" d'un atome, et M choix pour "l'arrivée". La fonction de partition canonique Z s'écrit donc:

$$Z = \sum_n g[E(n)] \exp[-\beta E(n)] = \sum_n \begin{pmatrix} N \\ n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M \\ n \end{pmatrix} \exp(-\beta n\epsilon),$$

avec $g[E(n)] = \begin{pmatrix} N \\ n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M \\ n \end{pmatrix}$ le nombre de micro-états d'énergie $E(n) = n\epsilon$. Cette expression de Z donne en principe $< E >= -\partial ln(Z)/\partial\beta$ en fonction de β, c'est-à-dire $< E >$ en fonction de T. Ensuite, nécessairement: $< n >=< E > /\epsilon$. Ce calcul est cependant difficile (il me semble ...).

2) Dans la limite thermodynamique, l'énergie moyenne est aussi l'énergie la plus probable. On calcul donc la dérivée de $ln[P(E)]$ (plus simple et ln monotone croissant). On trouve facilement en utilisant la formule de Stirling:

$$P[E(n)] = \begin{pmatrix} N \\ n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M \\ n \end{pmatrix} \frac{\exp(-\beta n\epsilon)}{Z}, \qquad \text{soit:} \quad \frac{\partial ln P[E(n)]}{\partial n} = -\beta\epsilon + ln\left[\frac{(N-n)(M-n)}{n^2}\right].$$

En annulant cette dérivée, on trouve;

$$\exp(\beta\epsilon) = \frac{(N-n)(M-n)}{n^2}$$

soit: $n \simeq \sqrt{NM}\exp(-\epsilon/2k_BT)$, avec $(N-n)(M-n) \simeq NM$ (des basses températures aux conditions ordinaires, le nombre d'atomes interstitiels est effectivement bien plus petit que N ou M. La formule de Stirling utilisée à cet ordre n'est de toute façon valable que dans la limite $n << N, M$).

Equilibre solide-vapeur.

1) On utilise le résultat de la PC3 sur la capacité calorifique des solides dans le modèle d'Einstein avec le terme supplémentaire d'énergie ϕ. Pour un seul oscillateur à une dimension sans l'énergie ϕ:

$$z_{1D} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta(n+\frac{1}{2}\hbar\omega)\right) = \frac{1}{2\sinh(\beta\hbar\omega/2)}$$

et donc pour un atome en tenant compte de ϕ (énergie -ϕ pour un atome dans le solide par rapport au gaz):

$$z_s = \sum_{n_x,n_y,n_z=0}^{\infty} \exp\left(-\beta(n_x+n_y+n_z+\frac{3}{2}\hbar\omega)\right)\exp(\beta\phi) = \exp(\beta\phi)\ z_{1D}^3,$$

soit pour le solide (atomes discernables car à des positions fixes repérables):

$$Z_s = {z_s}^{N_s} = \exp(\beta N_s\phi)\left(\frac{1}{2\sinh(\beta\hbar\omega/2)}\right)^{3N_s}.$$

2) On utilise les résultats ci-dessus ou ceux de la PC4 sur le gaz parfait classique (N_g particules dans un volume V):

$$Z_g = z_g^{N_g}/(N_g!) \quad \text{avec pour une seule molécule:} \quad z_g = V/\lambda_T^3.$$

3) Le nombre total d'atomes est constant: $N = N_s + N_g$. Il y a donc un seul paramètre (disons N_g) et nous pouvons essayer de minimiser l'énergie libre totale en fonction de N_g:

$$\frac{\partial(F_s+F_g)}{\partial N_g} = 0, \quad \text{qui conduit à:} \quad -k_BT\left[ln(z_g/N_g) - ln(z_s)\right] = 0$$

puisqu'en utilisant Stirling: $ln(Z_g) \simeq N_g ln(z_g/N_g) + N_g$. Cela revient à poser l'égalité des potentiels chimiques des deux phases. On obtient donc:

$$N_g = \frac{z_g}{z_s} = \frac{V}{\lambda_T^3}\cdot\frac{[2\sinh(\beta\hbar\omega/2]^3}{\exp(\beta\phi)}.$$

N_g diminue exponentiellement avec ϕ. Pour que N_g augmente avec T comme on peut s'y attendre, il faut que $\phi > 3\hbar\omega/2$. C'est le cas, avec ϕ de l'ordre de l'eV, et $\hbar\omega$ de l'ordre du meV. De nouveau, il faut garder en mémoire que la physique statistique n'aime pas trop les limites des bas nombres, c'est-à-dire N_g ou N_s tendant vers zero, ce qui rend "incertaines" les limites à trop haute ou basse température.