

Travaux dirigés de physique statistique
 PA 102
 Concepts classiques ...
 Correction

Exercice 1 Calculons le nombre de complexions distinctes (façon de répartir les particules dans les boites) sous les diverses hypothèses statistiques :

1. Equilibre de particules discernables dans des niveaux d'énergie quelconques et dégénérés.

On considère que la boite i contenant les particules d'énergie ε_i est décomposée en g_i compartiments pouvant contenir chacun un nombre quelconque de particules. Pour trouver le nombre de complexions correspondant, Dans le niveau i , il y a g_i compartiments disponibles pour la première particule, toujours g_i pour la deuxième, car rien ne l'interdit en mécanique classique, etc... il y a donc $g_i^{n_i}$ possibilités offertes par la dégénérescence de chaque niveau. Par ailleurs les particules étant discernables chaque permutation des N particules donnera une nouvelle complexion. Enfin, les permutations des n_i particules ne donnent pas un nouvel état, final le nombre total de complexion est donné par

$$W_1 = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \times \prod_i g_i^{n_i}$$

2. Equilibre de particules indiscernables dans des niveaux d'énergie quelconques et dégénérés. Si les particules sont indiscernables rien n'est changé lorsque l'on permute deux particules d'une boite à l'autre. Le facteur de permutation $N! / \left(\prod_i n_i! \right)$ est donc ramené à 1 ... Dans une boite donnée il n'y a plus $g_i^{n_i}$ répartitions distinctes mais $w_i = C_{n_i}^{g_i-1+n_i}$, comme dans la répartition qui conduit à la distribution de Bose-Einstein. On comprend très facilement ce calcul, il y a en tout $n_i + g_i - 1$ éléments à permuer : les $g_i - 1$ parois des cellules et les n_i particules, les parois sont indiscernables comme les particules, leurs permutations ne doivent pas être comptabilisées, finalement on a bien

$$w_i = \frac{(g_i - 1 + n_i)!}{(g_i - 1)!n_i!} = C_{n_i}^{g_i-1+n_i} = C_{g_i-1}^{g_i-1+n_i}$$

en explicitant on trouve

$$\begin{aligned} w_i &= \frac{g_i \times (g_i + 1) \times \cdots \times (g_i - 1 + n_i)}{n_i!} \\ &= \frac{(g_i + 0) \times (g_i + 1) \times \cdots \times (g_i + n_i - 1)}{n_i!} \\ &= \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \left(1 + \frac{0}{g_i} \right) \times \left(1 + \frac{1}{g_i} \right) \times \cdots \times \left(1 + \frac{n_i - 1}{g_i} \right) \end{aligned}$$

Si l'on peut faire l'hypothèse de faible dégénérescence

$$\frac{n_i}{g_i} \ll 1$$

tous les termes du produit sont égaux à 1 hormis le premier et l'on obtient

$$w_i = \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \text{ et donc } W_2 = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

On peut à présent se « lancer » dans les calculs de répartition d'équilibre, d'énergie et d'entropie.

1. Equilibre avec dégénérescence particules discernables

$$W_1 = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

déterminons la distribution d'équilibre, c'est comme dans le poly...

$$\begin{aligned} d \ln W_1 &= \sum_i \left(dn_i \ln \frac{g_i}{n_i} + n_i \frac{dn_i}{n_i} \right) = \sum_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} + 1 \right) dn_i = 0 \\ dU &= \sum_i dn_i \varepsilon_i = 0 \\ dN &= \sum_i dn_i = 0 \end{aligned}$$

avec trois multiplicateurs non nuls, on trouve

$$\begin{aligned} a \sum_i \left(\ln \frac{g_i}{n_i} + 1 \right) dn_i + b \sum_i dn_i \varepsilon_i + c \sum_i dn_i &= 0 \\ \sum_i \left(a \ln \frac{g_i}{n_i} + a + c + b \varepsilon_i \right) dn_i &= 0 \end{aligned}$$

les variations dn_i étant indépendantes, en posant $\beta = -b/a$ et $\lambda = \exp\left(\frac{a+c}{a}\right)$, il vient

$$n_i^o = \lambda g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

La contrainte sur le nombre de particules permet d'avoir

$$N = \sum_i n_i^o = \sum_i \lambda g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \text{ soit } \lambda = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

en introduisant la fonction de partition

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

on obtient finalement

$$n_i^o = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

On admet que $Z = V h^{-3} (2\pi m/\beta)^{3/2}$. Ce résultat est indépendant du reste du propos, il provient d'un passage à la limite complètement justifié et d'un résultat de mécanique quantique, il sera démontré en cours un peu plus tard! Par définition $S_1 = k \ln W_1$, l'expression de W_1 permet donc d'écrire

$$S_1 = kN \ln N + k \sum_i n_i \ln \frac{g_i}{n_i}$$

à l'équilibre nous avons

$$\frac{n_i^o}{g_i} = \frac{N}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad \text{donc} \quad \ln \frac{g_i}{n_i^o} = \ln \frac{Z}{N} + \beta \varepsilon_i$$

et pour l'entropie d'équilibre

$$\begin{aligned}
 S_1 &= kN \ln N + k \sum_i n_i^o \left(\ln \frac{Z}{N} + \beta \varepsilon_i \right) \\
 &= kN \ln N + k \ln \frac{Z}{N} \sum_i n_i^o + k\beta \sum_i n_i \varepsilon_i \\
 &= kN \ln N + kN \ln \frac{Z}{N} + k\beta U \\
 &= kN \ln Z + k\beta U
 \end{aligned}$$

en utilisant l'expression de Z gracieusement fournie par les gentils organisateurs, on trouve

$$S_1 = kN \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) + \beta \frac{U}{N} \right)$$

on peut même aller plus loin en écrivant l'énergie interne à l'équilibre

$$U = \sum_i n_i^o \varepsilon_i = \sum_i \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \varepsilon_i = \frac{N}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} (-g_i e^{-\beta \varepsilon_i}) = -\frac{N}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

on reconnaît la fonction de partition et l'on a

$$U = -\frac{N}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_V = -N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V$$

avec l'expression de Z on trouve, l'équipartition de l'énergie

$$U = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta}$$

et l'entropie se simplifie en

$$S_1 = \frac{3}{2} kN \left(\frac{2}{3} \ln V + \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) + 1 \right)$$

On a donc $S_1 = S_1(N, V, \beta)$ En réunissant deux systèmes identiques à la même température, le nombre de particule et le volume sont doublés (paramètres extensifs) comme devrait l'être l'entropie or

$$S_1(2N, 2V, \beta) \neq 2S_1$$

Il y a un problème car l'entropie n'est pas extensive dans ce modèle!

2. Equilibre avec dégénérescence faible et indiscernabilité des particules.

Si les particules sont indiscernables, il suffit de tout refaire une troisième fois avec la nouvelle expression du nombre complexions distinctes

$$W_2 = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

C'est le nombre de complexions pris en compte dans la statistique de Maxwell-Boltzmann *Corrigée*. On constate que

$$W_1 = N! \times W_2$$

mais le raisonnement qui permet de le comprendre n'est pas aussi simple que cela ...

Le reste n'est plus qu'un calcul que nous avons déjà fait 3 fois :

la distribution d'équilibre est toujours celle de Maxwell-Boltzmann car $d(\ln W_1) = d(\ln W_2)$, il en va donc de même de l'énergie interne $U = \sum_i n_i \varepsilon_i$. Par contre, l'entropie (et tous les potentiels qui en sont construits à partir de l'entropie $F = U - TS$, $G = H - TS$ par exemple) sont modifiés.

Pour l'entropie le calcul donne à l'équilibre

$$\begin{aligned} S_2 &= k \ln W_2 = kN + k \sum_i n_i \ln \frac{g_i}{n_i} \\ &= kN + k \sum_i n_i \left(\ln \frac{Z}{N} + \beta \varepsilon_i \right) \\ &= kN + k \ln \frac{Z}{N} \sum_i n_i + k\beta \sum_i n_i \varepsilon_i \\ &= kN \left(1 + \ln \frac{Z}{N} + \frac{\beta U}{N} \right) \end{aligned}$$

la même expression de la fonction de partition Z permet toujours d'écrire $U = -N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V$ on a donc

$$S_2 = kN \left(1 + \ln \frac{Z}{N} - \beta \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V \right)$$

avec toujours $Z = Vh^{-3} (2\pi m/\beta)^{3/2}$ on a maintenant

$$S_2 = \frac{3}{2} kN \left(\frac{5}{3} + \frac{2}{3} \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) \right)$$

On a toujours $S_2 = S_2(N, V, \beta)$ mais maintenant le rapport des deux grandeurs extensives V et N permet d'écrire

$$S_2(2N, 2V, \beta) = 2 S_2(N, V, \beta)$$

L'entropie est bien extensive conformément à l'expérience et surtout à sa définition ...

Le paradoxe de Gibbs est donc le suivant : Pour retrouver une expression correcte de l'entropie à partir de considérations statistiques il est *nécessaire* de considérer que les particules classiques sont indiscernables. Cette propriété est pourtant l'apanage de la théorie quantique. Historiquement, Gibbs s'était aperçu dès la deuxième moitié du XIX^e siècle que le calcul de l'entropie en utilisant la formule de Boltzmann posait des problèmes avec la statistique de Maxwell-Boltzmann. La correction apportée en retirant le facteur $N!$ n'allait venir que bien plus tard lorsque la mécanique quantique viendra imposer l'indiscernabilité des particules. On parle alors de statistique de Maxwell-Boltzmann *corrigée*.

Exercice 2

Les phonons étant des bosons le nombre de complexions réalisables par leur répartition dans les divers états d'énergie est donné par

$$W^p = \prod_i C_{n_i^p}^{n_i^p + g_i^p - 1} = \prod_i \frac{(n_i^p + g_i^p - 1)!}{n_i^p! (g_i^p - 1)!} .$$

Les électrons étant des fermions, ce même nombre est maintenant donné par

$$W^e = \prod_j C_{n_j^e}^{g_j^e} = \prod_j \frac{g_j^e!}{n_j^e! (g_j^e - n_j^e)!}$$

Le nombre de complexions réalisables par le mélange est le produit $W = W^p W^e$. Sous l'hypothèse de Boltzmann, l'équilibre correspond aux répartitions n_α^p et n_β^e qui rendent maximal W ou, ce qui est équivalent, $\ln W$. En outre chaque répartition doit satisfaire les contraintes

$$U = U^e + U^p = \sum_j n_j^e \varepsilon_j^e + \sum_i n_i^p \varepsilon_i^p = cste \quad \text{et} \quad N^e = \sum_j n_j^e = cste$$

Nous verrons que les phonons correspondent à des modes de vibration, ils sont sans cesse émis et absorbés, leur nombre total n'est pas conservé.

L'état d'équilibre correspond à la solution du problème d'optimisation suivant :

$$\max_{n_i^p, n_j^e} \ln(W^p W^e) \quad \text{avec} \quad \sum_j n_j^e \varepsilon_j^e + \sum_i n_i^p \varepsilon_i^p = cste \quad \text{et} \quad \sum_j n_j^e = cste$$

L'extremum est atteint lorsque l'on a simultanément

$$\begin{aligned} d \ln(W^p W^e) &= \sum_i \frac{\partial}{\partial n_i^p} \ln \left(\frac{(n_i^p + g_i^p - 1)!}{n_i^p! (g_i^p - 1)!} \right) dn_i^p + \sum_j \frac{\partial}{\partial n_j^e} \ln \left(\frac{g_j^e!}{n_j^e! (g_j^e - n_j^e)!} \right) dn_j^e = 0 \\ dU &= \sum_j dn_j^e \varepsilon_j^e + \sum_i dn_i^p \varepsilon_i^p = 0 \\ dN^e &= \sum_j dn_j^e = 0 \end{aligned}$$

Si les quantités n_i^p , n_j^e , g_i^p et g_j^e sont toutes très grandes devant 1, on peut utiliser la formule de Stirling et l'on a

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{(n_i^p + g_i^p - 1)!}{n_i^p! (g_i^p - 1)!} \right) &= \ln [(n_i^p + g_i^p - 1)!] - \ln [n_i^p!] - \ln [(g_i^p - 1)!] \\ &\simeq (n_i^p + g_i^p - 1) \ln (n_i^p + g_i^p - 1) - (n_i^p + g_i^p - 1) - n_i^p \ln (n_i^p) + n_i^p \\ &\quad - (g_i^p - 1) \ln (g_i^p - 1) + (g_i^p - 1) \\ &= n_i^p \ln \left(\frac{n_i^p + g_i^p - 1}{n_i^p} \right) + (g_i^p - 1) \ln \left(\frac{n_i^p + g_i^p - 1}{g_i^p - 1} \right) \\ &\simeq n_i^p \ln \left(\frac{n_i^p + g_i^p}{n_i^p} \right) + g_i^p \ln \left(\frac{n_i^p + g_i^p}{g_i^p} \right) \end{aligned}$$

ainsi

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_i^p} \ln \left(\frac{(n_i^p + g_i^p - 1)!}{n_i^p! (g_i^p - 1)!} \right) &= \ln \left(\frac{n_i^p + g_i^p}{n_i^p} \right) - \frac{g_i^p}{n_i^p + g_i^p} + \frac{g_i^p}{n_i^p + g_i^p} \\ &= \ln \left(\frac{n_i^p + g_i^p}{n_i^p} \right) \end{aligned}$$

de même

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{g_j^e!}{n_j^e! (g_j^e - n_j^e)!} \right) &\simeq g_j^e \ln g_j^e - g_j^e - n_j^e \ln n_j^e + n_j^e - (g_j^e - n_j^e) \ln (g_j^e - n_j^e) + (g_j^e - n_j^e) \\ &= g_j^e \ln \left(\frac{g_j^e}{g_j^e - n_j^e} \right) - n_j^e \ln \left(\frac{n_j^e}{g_j^e - n_j^e} \right) \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_j^e} \ln \left(\frac{g_j^e!}{n_j^e! (g_j^e - n_j^e)!} \right) &= \frac{g_j^e}{g_j^e - n_j^e} - \ln \left(\frac{n_j^e}{g_j^e - n_j^e} \right) - 1 - \frac{n_j^e}{g_j^e - n_j^e} \\ &= \ln \left(\frac{g_j^e - n_j^e}{n_j^e} \right) \end{aligned}$$

le système à résoudre s'écrit donc

$$\begin{aligned} \sum_i \ln \left(\frac{n_i^p + g_i^p}{n_i^p} \right) dn_i^p + \sum_j \ln \left(\frac{g_j^e - n_j^e}{n_j^e} \right) dn_j^e &= 0 \\ \sum_i dn_i^p \varepsilon_i^p + \sum_j dn_j^e \varepsilon_j^e &= 0 \\ \sum_j dn_j^e &= 0 \end{aligned}$$

On multiplie chaque ligne par un réel *non nul* et on fait la somme pour trouver

$$a \sum_i \ln \left(\frac{n_i^p + g_i^p}{n_i^p} \right) dn_i^p + a \sum_j \ln \left(\frac{g_j^e - n_j^e}{n_j^e} \right) dn_j^e + b \sum_i dn_i^p \varepsilon_i^p + b \sum_j dn_j^e \varepsilon_j^e + c \sum_j dn_j^e = 0$$

en regroupant les sommes il vient

$$\sum_i \left[a \ln \left(\frac{n_i^p + g_i^p}{n_i^p} \right) + b \varepsilon_i^p \right] dn_i^p + \sum_j \left[a \ln \left(\frac{g_j^e - n_j^e}{n_j^e} \right) + b \varepsilon_j^e + c \right] dn_j^e = 0 \quad (1)$$

Les quantités dn_i^p sont indépendantes entre elles et indépendantes des dn_j^e . Les deux combinaisons linéaires que représentent les sommes (1) ne sont donc nulles que si tous les coefficients des deux sommes sont nuls, soit

$$\begin{cases} \forall i, & a \ln \left(\frac{n_i^p + g_i^p}{n_i^p} \right) + b \varepsilon_i^p = 0 \\ \forall j, & a \ln \left(\frac{g_j^e - n_j^e}{n_j^e} \right) + b \varepsilon_j^e + c = 0 \end{cases}$$

comme $a \neq 0$, on peut poser $\beta = -b/a$ et $\alpha = c/a$ pour avoir

$$\begin{cases} \forall i, & n_i^p = \frac{g_i^p}{\exp(\beta \varepsilon_i^p) - 1} \\ \forall j, & n_j^e = \frac{g_j^e}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_j^e) + 1} \end{cases}$$

On retrouve bien les répartitions d'équilibre de chaque famille associées au même paramètre β .