

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 boîtes) sous les diverses hypothèses statistiques :

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

On considère que la boîte  $i$  contenant les particules d'énergie  $\varepsilon_i$  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 boîte à l'autre. Le facteur de permutation  $N! / \left( \prod_i n_i! \right)$  est donc ramené à 1 ... Dans une boîte 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<sup>e</sup> 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  $n_\alpha^p$  et  $n_\beta^e$  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  $\beta$ .