ENS Cachan - UPMC

Introduction à la Physique Statistique LP357
2011-2012

Contrôle continu

Lundi 12 mars 2012
Durée : 1 heures 30

Les documents et les calculatrices ne sont pas autorisés pendant l'épreuve.
Les réponses doivent être justifiées.

1 L'entropie de la glace

En 1935, Linus Pauling[1] a proposé un modèle permettant d'estimer l'entropie de la glace d'eau sous sa forme cristalline (Ih) que l'on observe à pression atmosphérique entre 200 K et 273 K (voir figure ci-dessous).

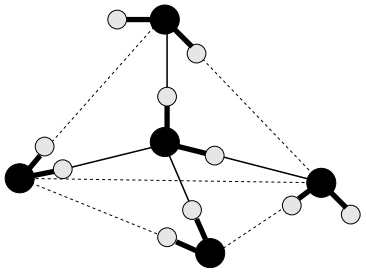


FIG. 1 – Dans la forme cristalline Ih, chaque atome d'oxygène (en noir) est au centre d'un tétraèdre (à trois dimensions), dont les sommets sont occupés par un atome d'oxygène. Chaque atome d'oxygène forme une molécule d'eau en étant lié à deux atomes d'hydrogène (en gris) par une liaison covalente 0−H (lien épais), de telle sorte que chaque paire d'atomes d'oxygène voisins partage **un seul** atome d'hydrogène.

Le microétat de la glace étant caractérisé uniquement par l'orientation de chaque molécule, on cherchera à estimer l'entropie de ce cristal d'eau. Dans la suite, on s'intéressera à la molécule d'eau placée au centre du tétraèdre (voir figure ci-dessus).

▷ **1-1** Combien une molécule d'eau a-t-elle de voisines ? Sans tenir compte de l'orientation des molécules d'eau voisines, quel est le nombre k d'orientations qu'a la molécule centrale pour diriger ses deux liaisons covalentes O−H ? Les deux atomes d'hydrogène d'une molécule d'eau sont indiscernables et on rappelle qu'il s'agit d'orientations dans un espace à trois dimensions.

▷ **1-2** Un seul atome d'hydrogène est partagé par deux atomes d'oxygène voisins. Quelle est la probabilité qu'une molécule d'eau voisine donnée ait dirigé l'un de ses atomes d'hydrogène vers la molécule centrale ? En déduire la probabilité qu'une des k orientations de la molécule centrale soit compatible avec les orientations des molécules d'eau voisines.

▷ **1-3** Quel est alors le nombre moyen Ω_c d'orientations acceptables pour la molécule centrale ? En négligeant les effets de surface du cristal, en déduire le nombre total Ω_t d'orientations des N molécules d'eau et l'expression de l'entropie S_t de la glace, que l'on comparera à sa valeur expérimentale $S_{exp} = 3.41$ Jmol^{-1}K^{-1} (on donne à titre indicatif $\ln(2) \simeq 0.693$, $\ln(3) \simeq 1.099$ et $\ln(5) \simeq 1.609$).

[1] Chimiste et physicien américain (1901-1994), prix Nobel de chimie en 1954.

2 Le gaz parfait dans un champ de pesanteur

Un gaz parfait classique constitué de $N \gg 1$ particules de masse m *indiscernables* est contenu dans une enceinte isolée de volume V, de forme cylindrique de section de surface $\mathcal{A}$ et de hauteur verticale L. Le gaz étant placé dans un champ de pesanteur d'intensité g supposée constante et dirigé selon l'axe Oz, son Hamiltonien est donc donné par

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i{}^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} mgz_i, \tag{1}$$

où $\vec{p}_i$ et $0 \leq z_i \leq L$ sont respectivement le vecteur impulsion et l'altitude de la particule i.

▷ **2-1** Montrer que l'on peut négliger l'énergie gravitationnelle du gaz devant son énergie thermique pour des hauteurs L petites devant une hauteur caractéristique du système, L_0, dont on donnera l'expression et un ordre de grandeur pour de l'air à la température $T = 300$ K. La masse molaire de l'air est $M_{air} = 29$ g mol^{-1} et la valeur de la constante des gaz parfaits est $R = 8.31$ J mol^{-1}K^{-1}.

A Enceinte de faible hauteur

Dans un premier temps, on considère une enceinte à l'altitude z de faible hauteur $L = dz$, où $dz \ll z$, de telle sorte que les altitudes de toutes les molécules sont comprises entre z et $z + dz$. Le Hamiltonien (1) s'écrit donc

$$\mathcal{H} = Nmgz + \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i{}^2}{2m}, \qquad \text{où } z \text{ est une constante.}$$

▷ **2-2** Donner l'expression formelle du nombre $\Phi(N, V, E)$ de microétats d'énergie inférieure à E.

▷ **2-3** Intégrer cette expression, d'abord sur les positions des particules, puis sur les impulsions. Le volume de l'hypersphère de rayon 1 en dimension n est $C_n = \dfrac{\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2}\right)!}$.

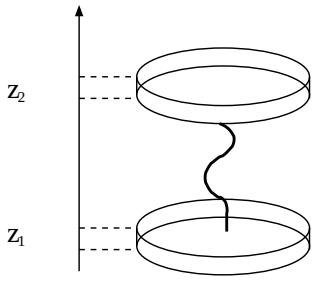
▷ **2-4** En déduire, en la justifiant, l'expression de l'entropie $S(N, V, E)$ du gaz. Est-elle extensive ?

▷ **2-5** En déduire la température T et l'expression de l'énergie du gaz en fonction de la température. Commentaire.

▷ **2-6** Exprimer la pression $P = T\left.\dfrac{\partial S}{\partial V}\right|_{N,E}$ et le potentiel chimique $\mu = -T\left.\dfrac{\partial S}{\partial N}\right|_{V,E}$ du gaz en fonction de la température.

B Loi barométrique

Soient deux enceintes identiques et d'épaisseur dz suffisamment faible pour qu'au sein de chacune d'entre elles toutes les particules aient la même altitude. Les enceintes (1) et (2) sont placées à l'altitude $z_1 = 0$ et $z_2 = z > 0$ et contiennent $N_1 \gg 1$ et $N_2 \gg 1$ particules respectivement. Les deux enceintes sont reliées par un tube qui permet d'échanger des particules (voir la figure ci-dessous).



▷ **2-7** A l'équilibre thermodynamique quelles sont les relations entre les températures T_1 et T_2 et les potentiels chimiques μ_1 et μ_2 des deux gaz ? Que peut-on dire des pressions P_1 et P_2 ?

▷ **2-8** En déduire le rapport N_2/N_1 à l'équilibre, puis la loi barométrique donnant la pression $P(z)$ en fonction de l'altitude $z > 0$ à la température T. Tracer $P(z)$ et commenter. Quelle est la pression atmosphérique au sommet de l'Everest ? Pourquoi cette valeur théorique est-elle (un peu) plus élevée que la pression effectivement mesurée ?

C Cas général

La hauteur L de l'enceinte cylindrique est maintenant quelconque. Le Hamiltonien du gaz est donc donné par l'équation (1).

▷ **2-9** Donner l'expression formelle du nombre $\Phi(N, \mathcal{A}, E)$ de microétats d'énergie inférieure à E que l'on intégrera sur les coordonnées x_i et y_i des particules.

▷ **2-10** Montrer que $\Phi(N, \mathcal{A}, E)$ s'écrit sous la forme

$$\Phi(N, \mathcal{A}, E) = a \int_{\mathcal{D}} dz_1 ... dz_N \ (1 - \sum_{j=1}^{N} \frac{z_j}{H})^{\gamma},$$

où a, H et γ sont des constantes dont on donnera les expressions. On indiquera également le domaine d'intégration $\mathcal{D}$.

▷ **2-11** Quelle est la signification de la hauteur H ? Estimer sa valeur pour une mole d'air d'énergie totale E.

On suppose à présent que la hauteur de l'enceinte cylindrique est $L \geq H$.

▷ **2-12** Calculer dans ce cas $\Phi(N, \mathcal{A}, E)$. On utilisera pour cela la formule de l'intégrale de Dirichlet :

$$\int_{0 \leq \sum_{i=1}^{n} t_i \leq 1} t_1^{\alpha_1 - 1} ... t_n^{\alpha_n - 1} \left(1 - \sum_{i=1}^{n} t_i\right)^{\alpha_{n+1} - 1} dt_1 ... dt_n = \frac{\prod_{i=1}^{n+1} \Gamma(\alpha_i)}{\Gamma(\sum_{i=1}^{n+1} \alpha_i)},$$

où pour tout i, $0 \leq t_i \leq 1$ et où $\Gamma(x)$ est la fonction gamma telle que $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x) = x!$

▷ **2-13** En déduire l'entropie $S(N, \mathcal{A}, E)$ du gaz.

▷ **2-14** Déterminer la température et en déduire l'expression de E en fonction de T.

▷ **2-15** Justifier simplement l'expression de la probabilité de trouver une particule donnée à l'altitude z à dz près :

$$F(z)dz = c \ \frac{\Omega(N-1, \mathcal{A}, E - mgz)}{\Omega(N, \mathcal{A}, E)} dz,$$

où c est une constante et $\Omega(N, \mathcal{A}, E)$ le nombre de microétats accessibles à un système de N particules d'énergie totale E contenues dans un cylindre dont la base a une surface $\mathcal{A}$. En déduire l'expression de la densité de probabilité $F(z)$ en fonction de T et z. Conclure.