

TD 4 : L'ensemble canonique I

1 Entropie de Gibbs et distribution canonique

On rappelle que l'entropie de Gibbs est donnée par $S_G(\{P_i\}) \hat{=} -k \sum_i P_i \ln P_i$, où P_i désigne la probabilité d'un microétat i .

- ▷ **1-1** Donner l'expression de l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ en fonction de P_i et de l'énergie E_i d'un microétat i .
- ▷ **1-2** Montrer que si l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ du système considéré est fixée, la distribution de probabilité qui maximise S_G est la distribution canonique.

2 Cristal d'hydrogène

Un cristal de dihydrogène est en contact avec un thermostat¹ à la température T . Les N molécules étant placées aux nœuds d'un réseau cristallin on les considérera comme discernables. On néglige par ailleurs leur énergie cinétique et leur énergie d'interaction. Une molécule peut être dans quatre états électroniques :

- l'état parahydrogène, noté (1), d'énergie $\epsilon_1 = 0$
- trois états orthohydrogène, notés (2), (3) et (4), d'énergie $\epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon_4 = \Delta > 0$.

- ▷ **2-1** Calculer la fonction de partition du système.
- ▷ **2-2** En déduire l'énergie moyenne, la chaleur spécifique et les valeurs moyennes $\langle n_i \rangle$, pour $i = 1, 2, 3, 4$, du nombre de molécules dans l'état (i).
- ▷ **2-3** Exprimer l'entropie en fonction de la température. Tracer $S(T)$. Quelle est la limite de $S(T)$ quand $kT \gg \Delta$?

3 Distribution des vitesses dans un gaz

Un gaz monoatomique est constitué de N atomes de masse m contenus dans un récipient de volume V , en contact avec un thermostat à la température T .

3.1 Le gaz parfait

Dans un premier temps on considère le gaz comme parfait.

- ▷ **3-1** Écrire le Hamiltonien du gaz.
- ▷ **3-2** Calculer la fonction de partition Z_{GP} du système en fonction de la longueur d'onde thermique $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$.
- ▷ **3-3** Calculer l'énergie moyenne, la pression, le potentiel chimique et l'entropie du gaz dans la limite $N \gg 1$.

¹Mais rien ne vous empêche de traiter cet exercice à l'aide du formalisme microcanonique.

3.2 Distribution des vitesses dans un gaz réel

Dans un gaz réel, les particules interagissent avec un potentiel à deux corps $u(r)$, où r est la distance entre deux particules.

▷ **3-4** Écrire le Hamiltonien du système.

▷ **3-5** Montrer que la fonction de partition s'écrit sous la forme

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Q(N, V, T),$$

où $Q(N, V, T)$ est une fonction appelée intégrale de configuration.

▷ **3-6** En déduire les expressions de l'énergie moyenne, de la pression et du potentiel chimique.

▷ **3-7** Dans un gaz de sphères dures, le potentiel $u(r)$ vaut 0 si $r > \sigma$ et $+\infty$ sinon, où σ est le diamètre des particules. En déduire que dans ce cas, l'intégrale de configuration ne dépend pas de la température. Quelle est l'énergie moyenne d'un gaz de sphères dures ?

▷ **3-8** Dans le cas général d'un gaz réel, quelle est la probabilité qu'une particule ait la vitesse \mathbf{v} à $d\mathbf{v}$ près ?

▷ **3-9** En déduire que la probabilité que le module de la vitesse d'une particule soit compris entre v et $v + dv$ est donnée par la distribution de Maxwell

$$W(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

Calculer la vitesse moyenne $\langle v \rangle$, la vitesse la plus probable v^* et la vitesse quadratique moyenne $\langle v^2 \rangle$. Donner une estimation de ces vitesses pour de l'azote (N_2) dans les conditions normales de température et de pression. On rappelle que, si on note

$$I_n(\alpha) = \int_0^\infty v^n \exp(-\alpha v^2) dv \quad \text{pour } \alpha > 0,$$

$$\text{on a } I_0(\alpha) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad I_1(\alpha) = \frac{1}{2\alpha}, \quad I_2(\alpha) = \frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad I_3(\alpha) = \frac{1}{2\alpha^2} \quad \text{et} \quad I_4(\alpha) = \frac{3}{8\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

▷ **3-10** A quelle condition un gaz peut-il être considéré comme un système classique (et non quantique) ? En déduire une condition sur la longueur d'onde thermique. L'approximation classique est-elle valable pour un gaz d'argon dans les conditions normales de température et de pression ?

4 Effusion

On perce un trou de surface \mathcal{A} dans le récipient qui contient le gaz. Des particules peuvent donc s'échapper du récipient, mais le trou est suffisamment petit pour que l'évolution du système soit quasi-statique et isotherme.

▷ **4-1** Quel est le nombre de particules $-dN$ qui sortent pendant la durée dt ?

▷ **4-2** En déduire l'évolution $N(t)$ du nombre de particules dans le récipient.

▷ **4-3** Au bout de combien de temps, un récipient contenant initialement 1 litre d'hélium aux conditions normales de température et de pression aura-t-il perdu la moitié de ses atomes ? ($\mathcal{A} = 1 \mu m^2$).

▷ **4-4 Application.** L'uranium possède deux isotopes, ^{238}U (à 99.3 %) et ^{235}U (à 0.7 %), mais seul ce dernier est fissile. Pour enrichir l'uranium en ^{235}U , on utilise un gaz d'hexafluorure d'uranium UF_6 , qu'on laisse effuser d'un récipient dans un autre. Combien faudrait-il d'étapes successives d'effusion pour porter la concentration de ^{235}U à 5 % ? (usage civil pour des réacteurs à eau légère).

5 Expérience de Kappler (1931)

Kappler a mesuré les fluctuations angulaires d'un petit miroir suspendu verticalement à un fil de torsion et placé dans une enceinte maintenue à la température $T = 287.1$ K. Il trouva les fluctuations temporelles de l'angle θ entre le miroir et sa position d'équilibre $\langle \theta^2 \rangle = 4.178 \cdot 10^{-6}$ (en radian carré). Sachant que la constante de rappel du fil de torsion valait $9.428 \cdot 10^{-9} \text{ gcm}^2\text{s}^{-2}$, quelle est la valeur mesurée de la constante de Boltzmann ?