

# Physique Statistique

## Corrigé de la petite classe n°3

### 1 Étude d'un gaz parfait en rotation uniforme

Deux remarques préliminaires :

- On raisonne dans le repère en rotation avec le gaz. Par conséquent, la force d'inertie centrifuge doit être considérée comme un simple champ de force extérieure et on peut oublier alors le mouvement de rotation. Il n'y a donc pas d'énergie cinétique autre que celle de l'agitation thermique à prendre en compte.
- La force est centrifuge, donc dirigée vers l'extérieur du cylindre. Elle tend à plaquer les atomes vers les parois. Il faut donc bien faire attention au signe de l'énergie potentielle provenant de cette force.

1. L'énergie potentielle de la force centrifuge est  $U_c = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2$  : le signe est négatif car la force  $\vec{F} = -\vec{\nabla}U_c$  est dirigée vers l'extérieur et les particules vont vers les potentiels décroissants. On est dans le cas d'un fluide classique (non quantique). Le gaz est parfait, mais il contient une énergie potentielle d'interaction avec un champ extérieur. Dans le chapitre du cours sur les fluides classiques, on a vu que la fonction de partition se factorise en  $Z = Z_C \times Z_P$  où  $Z_C$  est la partie correspondant à l'énergie cinétique d'agitation – la même que pour le gaz parfait sans champ de force extérieure, partie dans laquelle est pris en compte le facteur  $N_0!$  dû au caractère indiscernable des particules – et où  $Z_P$  est la partie qui nous concerne ici. La formule donnant  $Z_P$  est explicitée dans le cours :

$$Z_P = \frac{1}{V_0^{N_0}} \int \exp \left( -\beta_0 \sum_i U_c(\vec{r}_i) \right) d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_{N_0} \quad .$$

Ici, l'énergie potentielle totale pour une configuration de positions d'atomes est simplement la somme des énergies potentielles de chaque atome dans le champ centrifuge. De ce fait,  $Z_P$  se factorise en  $z_P^{N_0}$  avec :

$$z_P = \frac{1}{V_0} \int \exp(-\beta_0 U_c(\vec{r})) d^3r \quad .$$

Il reste à substituer dans cette formule la valeur de l'énergie potentielle pour un atome pour trouver :

$$z_P = \frac{1}{V_0} \int \exp \left( \frac{\beta_0}{2} m \omega^2 r^2 \right) d^3r \quad .$$

Comme  $U_c$  est une quantité négative, l'exposant de l'exponentielle est maintenant positif. Ce facteur favorise, comme il se doit, la présence des atomes près des parois. On peut remarquer au passage que  $Z_P$  et  $z_P$  sont, comme toutes fonction de partition, des quantités sans dimension. En dehors du facteur exponentiel, on voit apparaître le volume  $V_0$  au dénominateur et l'élément de volume tridimensionnel  $d^3r$  au numérateur. Tout se passe comme si l'on avait une « densité d'états » par unité de volume constante et normalisée.

En appelant  $H$  la hauteur du cylindre et  $z$  la coordonnée le long de cet axe (rien à voir avec la fonction de partition!), on a :

$$z_P = \frac{1}{\pi R^2 H} \int_{z=0}^H \int_{r=0}^R \exp \left( \frac{\beta_0}{2} m \omega^2 r^2 \right) 2\pi r dr dz$$

En posant  $u = r^2/2$ , cette intégrale devient :

$$z_P = \frac{1}{R^2} \int_0^{R^2/2} \exp(\beta_0 m \omega^2 u) du = \frac{1}{\beta_0 m \omega^2 R^2} \left( \exp\left(\beta_0 m \omega^2 \frac{R^2}{2}\right) - 1 \right)$$

En introduisant la variable  $T_R$  telle que  $k_B T_R = \frac{1}{2} m \omega^2 R^2$ , on obtient :

$$z_P = \frac{T_0}{T_R} \left( e^{\frac{T_R}{T_0}} - 1 \right)$$

On en déduit :  $\ln(Z_P) = N_0 \ln \left[ \frac{T_0}{T_R} \left( e^{\frac{T_R}{T_0}} - 1 \right) \right]$ .

2. Le nombre  $n$  d'atomes par unité de volume est proportionnel au coefficient de la différentielle  $d^3r$  (l'élément de volume) dans l'intégrale donnant  $z_P$ ; on se restreint en effet dans l'intégrale à ce petit élément entourant le point  $\vec{r}$ . À une constante de normalisation près, c'est donc  $\exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T_0}\right)$ , et donc  $n \propto \exp\left(\frac{T_R r^2}{T_0 R^2}\right)$ . Si  $T_0$  est petit devant  $T_R$ , l'effet de la force centrifuge est fort et la densité augmente notablement près des parois. Si au contraire,  $T_0$  est grand devant  $T_R$ , la densité reste quasiment uniforme du fait de la (relativement) forte agitation thermique et la rotation n'affecte presque pas l'état interne du gaz.
3. On a donc pour le gaz dans le repère en rotation :  $\ln Z = \ln Z_C + \ln Z_P$ . Comme l'énergie moyenne est donnée par  $\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta_0}$ , on peut décomposer  $\bar{U}$  en deux termes, l'un correspondant à ce qu'on aurait en l'absence de rotation, soit  $\bar{U}_{GP}$ , et l'autre,  $\bar{U}_R = -\frac{\partial \ln Z_P}{\partial \beta_0}$ . À partir de l'expression précédente de  $\ln Z_P$ , on obtient :

$$\bar{U}_R = N_0 k_B T_0 - \frac{N_0 k_B T_R}{1 - \exp\left(-\frac{T_R}{T_0}\right)}$$

4. De même, la capacité calorifique à volume constante  $C_V$  se décompose en somme du terme habituel pour le gaz parfait et de  $C_R = \frac{\partial \bar{U}_R}{\partial T_0}$ . On obtient :

$$C_R = N_0 k_B \left[ 1 - \left( \frac{T_R}{T_0} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{T_R}{T_0}\right)}{\left( \exp\left(\frac{T_R}{T_0}\right) - 1 \right)^2} \right]$$

On vérifie que si  $T_0 \ll T_R$ ,  $C_R \approx N_0 k_B$ , soit une unité  $R$  pour une mole. En effet, si l'on veut augmenter la température, c'est-à-dire uniformiser un peu plus la densité du gaz dans le récipient (voir la question 2), il faut lutter contre la force centrifuge, donc apporter de l'énergie supplémentaire. Peut-on aller plus loin que cette explication qualitative et justifier l'augmentation d'une unité  $R$  pour une mole? L'énergie potentielle est du même type que celle d'un oscillateur harmonique à 2 dimensions (au signe près). À première vue, le théorème d'équipartition s'applique ici avec deux degrés de liberté (correspondant aux 2 coordonnées  $x$  et  $y$ ) et on explique l'augmentation de  $2 \times \frac{R}{2}$ . Oui, mais une objection vient tout de suite à l'esprit : pourquoi le théorème ne s'applique-t-il que dans la limite  $T_0 \ll T_R$ ? En fait, pour appliquer exactement le théorème comme dans le cours, l'intégration des variables  $x$  ou  $y$  doit être effectuée de  $-\infty$  à  $+\infty$ . Dans notre problème, ces coordonnées sont limitées à  $R$ . Faire tendre  $R$  vers l'infini consiste à faire tendre  $T_R$  vers l'infini, soit  $T_0/T_R \rightarrow 0$ . On se rapproche bien des conditions du théorème lorsque  $T_0 \ll T_R$ . En revanche, dans le cas opposé, la force centrifuge n'affecte que très peu l'agitation thermique : la densité d'atomes est quasiment uniforme quoiqu'il arrive et l'état interne du gaz diffère très peu de celui du gaz parfait uniforme.

## 2 Étude de la sublimation d'un solide par un modèle

1. On appelle  $Z_E(T_0)$  la fonction de partition d'un atome (donc de 3 oscillateurs unidimensionnels) telle que vue dans le cours. Son expression est :

$$z_E(T_0) = \left( \frac{\exp(-\beta_0 \hbar \omega / 2)}{1 - \exp(-\beta_0 \hbar \omega)} \right)^3 \quad \text{avec} \quad \beta_0 = \frac{1}{k_B T_0}$$

Il faut en plus tenir compte ici de l'énergie de liaison  $-\varepsilon_0$ . La fonction de partition d'un atome dans le solide vaut donc :

$$z = z_E(T_0) \exp(\beta_0 \varepsilon_0)$$

Si l'on fixe le nombre  $N_0$  d'atomes du gaz, le nombre d'atomes dans la phase solide vaut  $N_s = N_0 - N_g$  et la fonction de partition à  $N_g$  fixé vaut :

$$Z_s = z_s^N = z^{N_0 - N_g} = \exp[\beta_0 \varepsilon_0 (N_0 - N_g)] [z_E(T_0)]^{N_0 - N_g}$$

2. Le gaz est supposé parfait et composé d'atomes de spin 0. Sa fonction de partition vaut donc :

$$Z_g = \frac{V_0^{N_g}}{N_g!} \left( \frac{mk_B T_0}{2\pi \hbar^2} \right)^{3N_g/2} = \frac{(V_0 G(T_0))_g^N}{N_g!}, \quad \text{avec} \quad G(T_0) = \left( \frac{mk_B T_0}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}.$$

3. La fonction de partition de l'ensemble solide-gaz à  $N_g$  fixé s'écrit (factorisation de  $Z$ ) :

$$Z_{N_g} = Z_s \times Z_g = \exp[\beta_0 \varepsilon_0 (N_0 - N_g)] [z_E(T_0)]^{N_0 - N_g} \frac{(V_0 G(T_0))_g^N}{N_g!}$$

En prenant le logarithme et en utilisant la formule de Stirling, il vient :

$$\ln Z_{N_g} = \ln Z_s + \ln Z_g = \beta_0 \varepsilon_0 (N_0 - N_g) + (N_0 - N_g) \ln z_E(T_0) + N_g \ln [V_0 G(T_0)] - N_g \ln N_g + N_g$$

La valeur la plus probable de  $N_g$  (soit  $\tilde{N}_g$ ) est obtenue en maximisant  $\ln Z_{N_g}$  (ou en minimisant le potentiel thermodynamique  $F = -k_B T_0 \ln Z_{N_g}$ ) :

$$-\beta_0 \varepsilon_0 - \ln z_E(T_0) + \ln [V_0 G(T_0)] - \ln \tilde{N}_g - 1 + 1 = 0,$$

d'où l'on tire :

$$\tilde{N}_g = \frac{V_0 G(T_0)}{z_E(T_0)} \exp(-\beta_0 \varepsilon_0) = \frac{V_0 G(T_0)}{z_E(T_0)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T_0}\right).$$

Si le solide et le gaz coexistent, on a nécessairement  $\tilde{N}_g \leq N_0$ , ce qui impose :

$$V_0 \leq N_0 \frac{z_E(T_0)}{G(T_0)} \exp\left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T_0}\right),$$

faute de quoi il ne subsiste plus de solide. On vérifie qu'une énergie de liaison plus forte dans le solide rend la sublimation plus difficile et augmente la taille du volume critique à température fixée.