

# Examen de Physique Statistique.

M1 Physique-Chimie

Mars 2010

L'examen est en deux parties complètement indépendantes. Commencez par la partie qui vous plaît le plus.

## 1 Alliage binaire : cristal à une dimension.

### 1.1 Préliminaire mathématique.

Nous connaissons la relation binomiale

$$\sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \lambda^n = (1 + \lambda)^N \quad (1)$$

1. Démontrer que

$$\sum_{n=0}^N n \binom{N}{n} \lambda^n = N\lambda(1 + \lambda)^{N-1} \quad (2)$$

[Help : penser à dériver les deux côtés de l'égalité (1).]

### 1.2 Le problème.

Considérons un cristal unidimensionnel, formé à part égal d'atome  $A$  et  $B$ . Nous allons dans ce problème nous intéresser qu'aux degrés de conformation de cet alliage (la disposition des  $A$  et  $B$  les uns par rapport aux autres) et calculer les quantités statistiques y relevant. L'énergie d'interaction entre les atomes est la suivante : quand deux sites voisins sont occupés par des atomes de même type, l'énergie d'interaction est  $E = 0$ . Quand deux sites voisins sont occupés par des atomes de types différents, l'énergie d'interaction est  $E = \epsilon$ . Nous voyons ainsi que si  $\epsilon < 0$ , les atomes auront tendance à s'alterner, tandis que si  $\epsilon > 0$ , les atomes auront tendance à se grouper de façon uniforme. C'est ce que nous allons étudier.

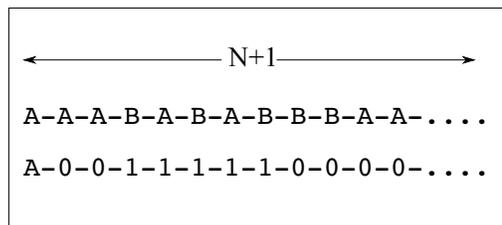


FIGURE 1: Une conformation d'un alliage binaire et sa représentation par des 0,1

Un micro-état de la conformation est de la forme suivante :

$$\eta_i = \{A, A, A, B, A, B, A, B, B, B, A, \dots\}$$

L'énergie d'un tel micro-état est donnée par le nombre de voisins de type  $AB$ . Dans l'exemple ci-dessus, l'énergie est  $6\epsilon$  (au moins). Une méthode plus astucieuse pour représenter les micro-états et de fixer le premier atome à  $A$  par exemple, et représenter les atomes par 0 ou 1 selon que leur voisin de gauche est de même type qu'eux ou non. Dans l'exemple ci-dessus, on peut représenter le micro-état par

$$\eta_i = A, \{0, 0, 1, 1, 1, 1, 0, 0, 1, \dots\}$$

(Voir figure 1). Pour calculer l'énergie d'un micro-état, nous devons juste compter le nombre de 1.

### 1.3 Le calcul.

Donnons nous  $N$  nombre, soit des 0 soit des 1. De combien de façon on peut avoir  $n$  nombre 1 parmi ces  $N$  nombres? Quelle est l'énergie d'une telle conformation?

Calculer la fonction de partition  $Z$  des conformations d'un alliage formé de  $N$  atomes (nous considérons l'atome 0 fixé et n'en tenons pas compte).

Calculer l'énergie moyen  $U$  et la chaleur spécifique  $C_v$  de l'alliage, dues aux conformations. Tracer  $U$  en fonction de la température.

Quel est la probabilité d'observer  $n$  nombre 1 ? Calculer alors  $\langle n \rangle$  exactement. Quelle est la relation entre  $U$  et  $\langle n \rangle$  ?

## 2 Paradoxe de Gibbs.

Nous avons calculé en cours la fonction de partition d'un gaz parfait en supposant ses molécules *indiscernables*. Supposons que nous n'avions pas fait cette hypothèse et que nous considérons les particules parfaitement *discernables*. Calculons la fonction de partition dans ce cas.

1. Sachant que la fonction de partition  $Z_1$  d'une particule est

$$Z_1 = \frac{eV}{\Lambda^3}$$

où  $\Lambda = \hbar/\sqrt{2\pi mT}$ , calculer la fonction de partition  $Z'_N$  et l'énergie libre  $F'$  de  $N$  particules indépendantes et *discernables*.

2. Calculer l'énergie interne  $U$  et la chaleur spécifique  $C_v$  de ce gaz. Y'a t'il une différence avec le gaz parfait de particules indiscernables ?

Considérons un système  $S_0$  formée de deux réservoirs de volume  $V$ , chaque réservoir contenant  $N$  molécules  $A$  que nous considérons distinguable (voir figure 2) .

Quelle est l'énergie libre  $F'_0$  du système  $S_0$  ?

Nous enlevons maintenant, sans effectuer aucun travail, la barrière qui sépare les deux réservoirs et formons ainsi le système  $S_1$ . Quelle est l'énergie libre  $F'_1$  du système  $S_1$  ?

Nous rabaissons à nouveau la barrière, constituant à nouveaux deux réservoir étanche. Comme nous supposons le nombre de molécules  $N$  très grand, nous supposons que nous retrouvons à nouveau  $N$  molécules dans chaque réservoir. Nous appelons ce nouveau système  $S_2$  et comme l'abaissement de la barrière s'est fait sans travail, nous supposons que son énergie libre  $F'_2 = F'_1$ . Calculer alors  $F'_2 - F'_0$ .

Est ce que le système  $S_2$  est différent du système  $S_1$  ? Commentez le résultat que vous venez d'obtenir pour le calcul de  $\Delta F'$ .

Faire les même calculs de variation d'énergie libre, mais en supposant cette fois les particules indiscernables. Commentez à nouveau vos calculs.

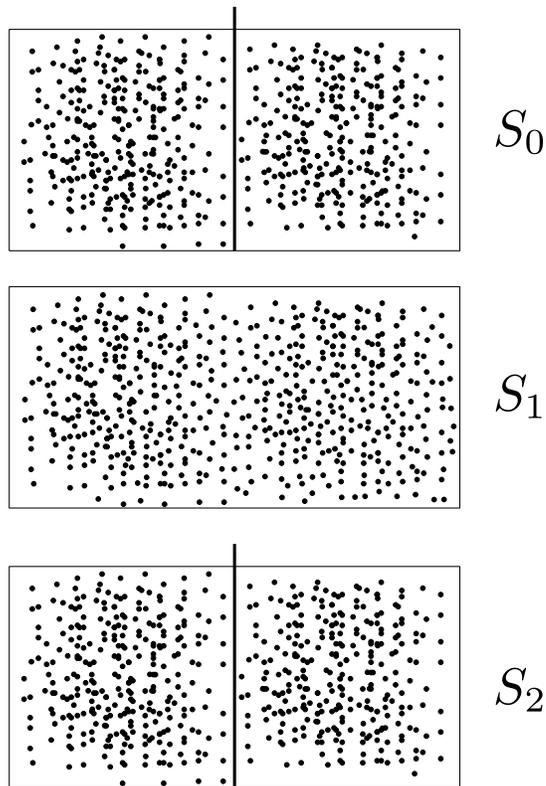


FIGURE 2: Deux réservoir de volume  $V$ , chacun contenant  $N$  molécules. On enlève et on remet la barrière étanche séparant les deux chambres.