

# Examen de Physique Statistique.

M1 Physique-Chimie  
(Dated: Mars 2010)

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

## I. ALLIAGE BINAIRE : CRISTAL À UNE DIMENSION.

### A. 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).]

En dérivant les deux côtés de l'égalité (1), nous obtenons

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

Si maintenant nous multiplions les deux côtés par  $\lambda$ , nous obtenons la relation demandée.

(Voir figure 1).

### B. Le calcul.

2. 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 ?

La réponse est évidemment

$$\binom{N}{n}$$

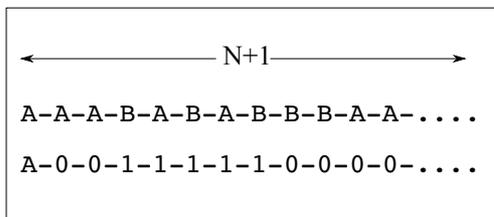


FIG. 1: Une conformation d'un alliage binaire et sa représentation par des 0,1

3. Calculer la fonction de partition  $Z$  des conformations d'un alliage formé de  $N$  atomes.

$$Z = \sum_{\eta} e^{-E(\eta)}$$

L'énergie d'un état est le nombre de ses 1, et d'après la question précédente, nous avons  $(N, n)$  état ayant  $n$  nombre 1. Donc

$$Z = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} e^{-n\epsilon/T} = (1 + e^{-\epsilon/T})^N$$

4. Calculer l'énergie moyen de l'alliage, et la chaleur spécifique associée à la conformation.

Nous pouvons utiliser directement

$$\begin{aligned} U &= - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \\ &= \frac{N\epsilon e^{-\epsilon/T}}{(1 + e^{-\epsilon/T})} \end{aligned}$$

Pour  $C_v$ , nous trouvons

$$C_v = N \frac{\epsilon^2/T^2}{(1 + e^{-\epsilon/T})^2}$$

5. Quel est la probabilité d'observer  $n$  nombre 1 ? Calculer alors  $\langle n/N \rangle$  exactement, donner son développement haute et basse température. Commenter le résultat obtenu en terme de conformation de l'alliage à haute et basse température.

Nous avons

$$p(n) = \frac{1}{Z} \binom{N}{n} e^{-n\epsilon/T}$$

Comme

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N np(n)$$

d'après la première question, nous avons

$$\langle n \rangle = \frac{Ne^{-\epsilon/T}}{(1 + e^{-\epsilon/T})}$$

Il n'est pas difficile de voir que

$$U = \langle n \rangle \epsilon$$

## II. 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. Calculer la fonction de partition  $Z'_N$  et l'énergie libre  $F'$  de  $N$  particules indépendantes et *discernables*.

$$\begin{aligned} Z'_N &= (Z_1)^N \\ F' &= -T \log Z'_N \\ &= -NT \log(eV/\Lambda^3) \end{aligned}$$

2. Calculer l'énergie interne et la chaleur spécifique de ce gaz. Y'a t'il une différence avec le gaz parfait de particule indiscernable ?

$$\begin{aligned} S &= -\partial_T F \\ &= N \log(eV/\Lambda^3) + (3/2)N \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} U &= F + TS \\ &= (3/2)NT \end{aligned}$$

Ce qui donne

$$C_v = 3/2$$

Aucune différence par rapport au calcul indiscernable.

3. Quelle est l'énergie libre  $F'_0$  du système  $S_0$  ?  
Chaque chambre a une énergie libre de  $-NT \log(eV/\Lambda^3)$ , donc l'énergie libre totale du système est

$$F'_0 = -2NT \log(eV/\Lambda^3)$$

4. 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 avons cette fois  $2N$  molécules dans un volume  $2V$ , donc

$$F'_1 = -2NT \log(2eV/\Lambda^3)$$

5. Nous rabaissons à nouveau la barrière, consistant à nouveaux deux réservoir étanche. 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  $F'_2 - F'_0$ .

$$F'_2 - F'_1 = -2NT \log 2$$

6. 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  $\Delta F'$ . Le système  $S_2$  est
7. Faire les même calculs de variation d'énergie libre, mais en supposant cette fois les particules discernables. Commentez à nouveau vos calculs.