Examen de Physique Statistique.

M1 Physique-Chimie
(Dated: Mars 2010)

L'examen est en deux partie complétement indépendante. Commencez par la partie qui vous plaît le plus.

I. ALLIAGE BINAIRE : CRISTAL À UNE DIMENSION.

A. Préliminaire mathématique.

Nous connaissons la relation binomiale

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

1. Démontrer que

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

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

En dérivant les deux côtés de l'égalite (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 λ, 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

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

$\longleftarrow$ N+1 $\longrightarrow$

A-A-A-B-A-B-A-B-B-B-A-A-....

A-0-0-1-1-1-1-1-0-0-0-0-....

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

3. Calculer la fonction de partition Z des conformation 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, consituent 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 discernable*s*. Commentez à nouveau vos calculs.