Université Lyon I / ENS Lyon
Magistère de Sciences de la Matière
2001–2002 [1]

Travaux Dirigés
Physique Statistique

GRANDEURS ET COMPORTEMENTS STATISTIQUES
ELEMENTS DE SOLUTION

1 Distributions de Gauss et de Poisson.

1.
$$f(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}\left(\frac{v}{V}\right)^n\left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}$$

2.
$$F(x) = (1 - v/V + xv/V)^N$$
$$\overline{n} = F'(1) = vN/V$$
$$F"(1) = \overline{n^2} - \overline{n} = N(N-1)(v/V)^2$$

donc
$$\sigma = \overline{n^2} - (\overline{n})^2 = Nv/V - Nv^2/V^2$$

3. On pose $x = n/N$, $\alpha = v/V$ et dans la limite N grand, α fixe on développe les exponentielles en utilisant Stirling
$$n! \sim \sqrt{2\pi} n^{n+1/2}\exp(-n)$$
$$p(x) \sim \sqrt{\frac{N}{2\pi x(1-x)}}\left(\frac{\alpha}{x}\right)^{Nx}\left(\frac{1-\alpha}{1-x}\right)^{N(1-x)}$$
On développe ensuite $\ln p$ au voisinage du maximum (qui est obtenu pour $x = \alpha$). En ne tenant compte que des termes proportionnels à N
$$\frac{d\ln p}{dx} = N[\ln(\frac{\alpha}{x}) - \ln(\frac{1-\alpha}{1-x})]$$
$$\frac{d^2\ln p}{dx^2} = N[-1/x - 1/(1-x)]$$
$$\frac{d^3\ln p}{dx^3} = N[1/x^2 - 1/(1-x)^2]$$
Donc au voisinage de $x = \alpha$ on a
$$\ln p = -N\frac{(x-\alpha)^2}{2\alpha(1-\alpha)} + O(N(x-\alpha)^3)$$
et finalement
$$p(x) \simeq \sqrt{\frac{N}{2\pi\alpha(1-\alpha)}}\exp(-N\frac{(x-\alpha)^2}{2\alpha(1-\alpha)})$$
Approximer p par une gaussienne revient à prendre en compte uniquement le terme en $(x-\alpha)^2$. Ceci peut se justifier a posteriori: si on se limite à ce terme, on voit que les valeurs de $(x-\alpha)$ plus grandes que typiquement $1/\sqrt{N}$ sont très improbables. Or pour $(x-\alpha) = O(1/\sqrt{N})$ le terme en $N(x-\alpha)^3$ est d'ordre $1/\sqrt{N}$, donc effectivement négligeable.

4. On considère maintenant une limite différente, celle d'un sous volume fixe en contact avec un 'réservoir' de densité ρ, dont la taille tend vers l'infini. On utilise Stirling pour les termes $N!$ et $(N-n)!$ (n n'est pas un grand nombre) et on a
$$p(n) = \frac{N^N e^n}{(N-n)^{N-n} n!}\left(\frac{\overline{n}}{N}\right)^n\left(1 - \frac{\overline{n}}{N}\right)^{N-n}$$
en utilisant $(1 - n/N)^{N-n} \simeq \exp(-n)$ pour $n >> N$ on arrive à la distribution de Poisson demandée.

[1] Jean-Louis Barrat; 04 72 44 85 65; barrat@dpm.univ-lyon1.fr ; http://dpm.univ-lyon1.fr/~barrat

2 Oscillateur harmonique quantique.

2.1 Première approche: Méthode de Ehrenfest.

1. $$W(M) = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!}$$

2. $$S/k_B = \ln W = (M+N)\ln(M+N) - M\ln(M) - N\ln(N)$$
$$\frac{1}{k_BT} = \frac{1}{\epsilon}(\ln\frac{(M+N)}{M})$$

3. $$M = E/\epsilon - N/2 = \frac{N}{\exp(\epsilon/k_BT)-1}$$
$$E/N\epsilon = 1/2 + \frac{1}{\exp(\epsilon/k_BT)-1}$$
Si $k_BT >> \epsilon$ on a $E \simeq Nk_BT$, limite classique (cf équipartition de l'énergie).

2.2 Seconde approche: Répartition dominante.

Considérons la suite de niveaux accessibles $(j), j \in \{0, 1, \cdots, M\}$. Notons $\{n_j\}$ une distribution des N oscillateurs sur ces $M+1$ niveaux, et $W_{\{n_j\}}$ son poids statistique.

1. $$W(M) = \sum_{\sum_j n_j = N; \sum_j jn_j = M} \Omega(n_1, .., n_N)$$

2. $$\Omega(n_1, .., n_N) = \frac{N!}{n_1!...n_M!}$$
On doit maximiser $\ln\Omega$ avec les contraintes $n_1 + .. + n_M = N$ et $\sum_j jn_j = M$. On utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange ce qui conduit à
$$\ln n_j = -\alpha - \beta j$$
donc
$$n_j = \frac{N}{Z}\exp(-\beta j) \quad avec \quad Z = \sum_{j=0}^{M}\exp(-\beta j) \simeq 1/(1-\exp(-\beta)) \quad (M >> 1)$$
et le multiplicateur β fixé par la condition
$$\frac{1}{Z}\sum_{j=1}^{M} j\exp(-\beta j) \simeq \frac{1}{\exp(\beta)-1} = \frac{M}{N}$$

3. On peut maintenant calculer l'entropie $S = \ln\Omega^*$ associée à la répartition dominante. On a
$$\ln\Omega^* = N\ln N - \sum_j n_j \ln n_j = N\ln Z + \beta M$$
et en utilisant $e^{-\beta} = M/(M+N)$ et $Z = (M+N)/N$ on retrouve bien l'expression de la première question pour S.

3 Gaz parfait microcanonique.

1. On part de l'intégrale I_n indiquée, qui vaut $(\pi/a)^n$. I_n peut aussi s'écrire $A_n \int drr^{n-1} \exp(-ar^2) = A_n\Gamma()$ où A_n est la surface de la sphère unité.

   Le volume V_n vaut

   $$V_n = A_n \int_0^\infty r^{n-1} dr = A_n r^n/n$$

   ce qui en utilisant $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$ conduit au résultat demandé.

   Si on part de la transformée de volume indiquée, on peut étendre les intégrales sur $x_1,..x_n$ en introduisant une fonction de Heaviside $H(r^2 - \sum_i x_i^2)$. On permute ensuite les intégrations sur x et r pour obtenir

   $$\tilde{V}_n(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1..dx_n \int_0^\infty rdr\mathrm{e}^{-sr^2} H(r^2 - \sum_i x_i^2) = \frac{1}{2s} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1..dx_n \mathrm{e}^{-s\sum_i x_i^2} \quad (1)$$

   Comme on a par ailleurs $V_n(r) = C_n r^n$ on en déduit $\tilde{V}_n(s) = (C_n/2)\int_0^\infty drr^{n+1}\exp(-sr^2) = (C_n/2s^{n/2+1})\Gamma(n/2+1)$ ce qui donne à nouveau le résultat demandé.

2.
   $$\Gamma(E,N,V) = V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2+1} (2mE)^{3N/2}$$

   $$\Omega(E,N,V) = \frac{1}{N!h^{3N}}\Gamma(E,N,V)$$

   Considérons une enceinte de volume V contenant un gaz parfait formé de N particules ponctuelles sans interaction.

   $\ln\Omega$ et $\ln\delta\Omega$ diffèrent de $\ln(\delta E/E)$, qui même si l'énergie est définie avec une très grande précision relative est toujours négligeable par rapport à $\ln(Omega)$.

   $$\Omega = (V/N)^N (2m\pi E/(h^2(3N/2)))^{3N/2} \exp(5N/2)$$

   (en utilisant la formule de stirling pour $N!$ et $\Gamma(N+1) = N!$.

   $$(\partial S/\partial V)_E = P/T = Nk_B/V$$

   $$(\partial S/\partial E)_V = 1/T = 3Nk_B/2E$$

   $$-\mu/k_BT = (3/2)\log(2m\pi E/(3Nh^2/2)) + \ln(V/N) = k_BT\ln(V/N\lambda^3) = (3/2)\ln(2\pi m/h^2) + (5/2)\ln(k_BT) - \ln P$$

4 Modèle d'une chaîne de polymères: Ressort entropique.

Posons $N_+ = N/2 + x/2a$ $N_- = N/2 - x/2a$. On a $\Omega(N,x) = N!/(N_+!)(N_-!)$

$$S(N,x)/k_B = N\ln N - N_+\ln N_+ - N_-\ln N_-$$

$$S/Nk_B = \ln 2 - \frac{1}{2}(1 + x/aN)\ln(1 + x/aN) - \frac{1}{2}(1 - x/aN)\ln(1 - x/aN)$$

$$f/T = -\partial S/\partial x = \frac{k_B}{2a}\ln\frac{1 + x/aN}{1 - x/aN}$$