



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

## TD3 - Ensemble microcanonique

*Jérôme Tribollet*

Transcrit par  
PIERRE GUICHARD

L3 Semestre 5 2020

## Exercice I

Dans son état électronique fondamental, la molécule d'hydrogène  $H_2$  peut exister sous deux formes : l'*ortho-hydrogène* de spin  $S = 1$ , et le *para-hydrogène* de spin  $S = 0$ . La forme *para* possède donc un seul état de spin dont on prendra l'énergie comme origine. La forme *ortho* présente trois états de spins distincts de même énergie  $\epsilon > 0$ . On note  $n$  le nombre de molécules dans l'état ortho. On considère un échantillon d'hydrogène solide à l'équilibre, constitué de  $N$  molécules indépendantes. l'échantillon est isolé, son énergie valant  $E$  telle que  $E \gg \epsilon$ .

1. Exprimer  $n$  en fonction de  $E + \epsilon$ .

$$E_{\text{total solide}} = n\epsilon + (N - n) \cdot 0 = n\epsilon \Leftrightarrow \boxed{n = \frac{E_{\text{tot}}}{\epsilon}}$$

2. Décrire les états microscopiques distincts accessibles de l'échantillon. Calculer  $\Omega$  leur nombre.

$$\Omega(n) = C_N^n 3^n = \frac{N!}{n!(N-n)!} 3^n$$

Cela représente la dégénérescence de l'état macroscopique d'énergie  $E_{\text{tot}} = n\epsilon$ .

3. Montrer que  $S^*$ , l'entropie microcanonique de l'échantillon, est égale à :

$$S^* = k_B \ln \left( \frac{N!}{n!(N-n)!} 3^n \right) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} S^* &= k_B \ln(\Omega(n)) \\ &= k_B \ln(C_N^n 3^n) \\ &= k_B \ln \left( \frac{N!}{n!(N-n)!} 3^n \right) \end{aligned}$$

4. Simplifier cette expression à la limite thermodynamique (i.e.  $1 \ll n \ll N$ ).

A la limite thermodynamique on peut utiliser la formule du Stirling pour simplifier l'expression précédente :

$$\ln(N!) \simeq N \ln N - N$$

$$\begin{aligned} S^* &= k_B (\ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! + n \ln 3) \\ &= k_B (N \ln N - N - n \ln n + n - (N-n) \ln(N-n) + (N-n) + n \ln 3) \\ &= k_B (N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) + n \ln 3) \end{aligned}$$

5. En déduire l'expression de  $T^*$  la température microcanonique de l'échantillon en fonction de  $n$ ,  $N$  et  $\epsilon$ .

$$\frac{1}{T^*} = \left. \frac{\partial S^*}{\partial E_{\text{tot}}} \right|_{V,N}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T^*} &= \frac{\partial S^*}{\partial E_{\text{tot}}} \\ &= \frac{\partial S^*}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial E_{\text{tot}}} \\ &= \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial S^*}{\partial n} \\ \frac{\epsilon}{k_B T^*} &= \frac{\partial}{\partial n} (N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n) + n \ln 3) \\ &= -\ln n - 1 - (-\ln(N - n) + (-1)) + \ln 3 \\ &= \ln\left(\frac{(N - n)3}{n}\right) \end{aligned}$$

6. Exprimer les nombres de molécules de para-hydrogène et d'ortho-hydrogène en fonction de  $N$ ,  $T^*$  et  $\epsilon$ .

$$\frac{\epsilon}{k_B T^*} \simeq \ln\left(\frac{3N}{n}\right)$$

$$n_{\text{ortho}} = 3N \exp^{-\frac{\epsilon}{k_B T^*}}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{para}} &= N - n_{\text{ortho}} \\ &= N \left(1 - 3 \exp^{-\frac{\epsilon}{k_B T^*}}\right) \end{aligned}$$

## Exercice I - Version Canonique

Même exercice que précédemment mais cette fois dans le formalisme canonique.

$$\langle n_{\text{ortho}} \rangle(T) = NP_{\text{ortho}}(T) = NP(\epsilon, T)$$

$$\langle n_{\text{para}} \rangle(T) = NP_{\text{para}}(T) = NP(0, T)$$

On cherche la fonction de partition  $Z$  (ici ces sont  $N$  particules indépendantes et discernables) :

$$z_{\text{cano}}(1, T) = \sum_{\{l\}} \exp^{-\beta E(l)}$$

où  $\beta = 1/k_B T$ .

$$Z_{\text{cano}}(N, T) = (z_{\text{cano}}(1, T))^N$$

$$\begin{aligned} z_{\text{cano}}(1, T) &= \sum_{\{l\}} \exp^{-\beta E(l)} \\ &= \exp^{-\beta 0} + \exp^{-\beta \epsilon} + \exp^{-\beta \epsilon} + \exp^{-\beta \epsilon} \\ &= 1 \exp^{-\beta 0} + 3 \exp^{-\beta \epsilon} \\ &= 1 + 3 \exp^{-\beta \epsilon} \end{aligned}$$

$$P_{\text{ortho}}^c = \frac{1}{z(1, T)} \exp^{-\beta \epsilon} \times 3$$

$$P_{\text{para}}^c = \frac{1}{z(1, T)} \exp^{-\beta 0} = \frac{1}{z(1, T)}$$

$$\begin{aligned} \langle n_{\text{ortho}} \rangle(T) &= NP_{\text{ortho}}(T) \\ &= NP(\epsilon, T) \\ &= N \times \frac{3 \exp^{-\beta \epsilon}}{(1 + 3 \exp^{-\beta \epsilon})} \end{aligned}$$

Si on se place à la limite thermodynamique basse température :  $\beta \epsilon \gg 1$ , et on trouve alors

$$3N \exp^{-\beta \epsilon}$$

Ce qui est bien ce qu'on avait trouvé en microcanonique précédemment.

## Exercice II

On considère un cristal isolé à l'équilibre. Il est constitué de  $N$  atomes identiques, sans spins et sans interactions. On notera  $E$  son énergie totale. Le cristal est *parfait* lorsque les  $N$  atomes occupent les  $N$  sites du réseau. Soit  $N'$  le nombre de sites interstitiels du réseau :  $N'$  est du même ordre de grandeur que  $N$ . Lorsque  $n$  atomes sont transférés des sites du réseau aux sites interstitiels, le cristal est imparfait avec  $n$  défauts de Frenkel. L'énergie d'un atome sur un site du réseau est égale à 0 (choix de l'origine des énergies) alors que l'énergie d'un atome sur un site interstitiel est égale à  $\epsilon$ .

1. Exprimer  $n$  en fonction de  $E$  et de  $\epsilon$ . Quel est le signe de  $\epsilon$  ?

$$E_{\text{tot}} = n\epsilon$$

2. Montrer que  $\Omega(n)$ , le nombre d'états microscopiques à  $n$  défauts du cristal, s'écrit :  $\Omega(n) = C_N^n C_{N'}^n$ .

Il faut choisir (peu importe l'ordre du tirage) les  $n$  atomes parmi les  $N$  à "sortir" du cristal parfait, puis il faut choisir  $n$  sites interstitiels parmi les  $N'$  du cristal (peu importe l'ordre du tirage) où on va les replacer les atomes sortis, donc

$$\Omega(n) = C_N^n C_{N'}^n$$

et  $N' \sim N$ .

3. En déduire l'expression de l'entropie à  $n$  défauts  $S^*(n)$  du cristal. Simplifier cette expression à la limite thermodynamique (i.e.  $N \sim N' \gg 1$  et  $n \gg 1$ ).

$$S^* = k_B \ln(\Omega(n)) = k_B \ln(C_N^n C_{N'}^n)$$

On va utiliser l'approximation de Stirling

$$\begin{aligned} S^* &= k_B \ln\left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \frac{N'!}{n!(N'-n)!}\right) \\ &\simeq k_B (N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) + N' \ln N' - n \ln n - (N'-n) \ln(N'-n)) \end{aligned}$$

4. Calculer la température microcanonique  $T^*$  du cristal.

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T^*} &= \left. \frac{\partial S^*}{\partial E_{\text{tot}}} \right|_{V,N} \\
 &= \frac{\partial S^*}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial E_{\text{tot}}} \\
 &= \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial S^*}{\partial n} \\
 &= \frac{k_B}{\epsilon} (-\ln n - 1 - (-\ln(N-1) - 1) - \ln n - 1 - (-\ln(N'-1) - 1)) \\
 &= \frac{k_B}{\epsilon} \left( \ln \left( \frac{(N-n)(N'-n)}{n} \right) \right)
 \end{aligned}$$

$$\frac{\epsilon}{k_B T} = \left( \ln \left( \frac{(N-n)(N'-n)}{n} \right) \right)$$

$$\exp^{\beta\epsilon} = \frac{(N-n)(N'-n)}{n^2}$$

$$n^2 = (N-n)(N'-n) \exp^{-\beta\epsilon}$$

5. Montrer, en supposant que  $1 \ll n \ll N \simeq N'$ , que le nombre de défauts peut se mettre sous la forme :  $n = \sqrt{NN'} \exp \left[ \frac{-\epsilon}{2k_B T^*} \right]$ .

Si  $N, N' \gg n \gg 1$

$$n = \sqrt{NN'} \exp^{-\frac{1}{2}\beta\epsilon}$$

6. Discuter les deux limites haute et basse température.

Si  $k_B T \ll \epsilon$

$$n^2 \simeq NN' \exp^{-\beta\epsilon}$$

$$n = \sqrt{NN'} \exp^{-\frac{1}{2}\beta\epsilon}$$

Il y a très peu de paire de Frenkel dans le cristal tant que  $k_B T \ll \epsilon$ .

Si  $k_B T \gg \epsilon$

$$n^2 \simeq (N - n)(N' - n)$$

$$n \simeq \frac{N}{2} \simeq \frac{N'}{2}$$

La moitié du cristal est détruit par les paire de Frenkel.