



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

TD5 - Gaz parfait d'atomes ponctuels

Jérôme Tribollet

Transcrit par
PIERRE GUICHARD

L3 Semestre 5 2020

On rappelle que :

- la fonction de partition canonique d'un système composé de N particules est définie par

$$Q(N, V, T) = \sum_{(1)} \exp^{-\beta \epsilon_1}$$

où la somme porte sur tous les états quantiques (1) du système de N particules.

- l'énergie libre est reliée à Q par $F = -k_B T \ln Q$.

- la densité d'état d'une particule libre dans un volume V est donnée par

$$\Omega(\epsilon) = \frac{\pi}{4} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} V \sqrt{\epsilon} \quad (1)$$

1. En utilisant la formule pour $\Omega(\epsilon)$, montrer que la fonction de partition d'une seule particule ponctuelle dans une boîte macroscopique est donnée par

$$q(V, T) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

Montrer que la fonction de partition de 2 particules sans interactions s'écrirait à priori $Q = q^2$. Généraliser avec N particules.

$$q(1, V, T) = \sum_{|l\rangle} \exp^{-\beta E(|l\rangle)} = \sum_{E_l} g(E_l) \exp^{-\beta E_l}$$

Si on voulait l'écrire avec un continuum plutôt qu'avec des états discrets,

$$q(1, V, T) = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \rho(E) dE \exp^{-\beta E}$$

Alors,

$$q(1, V, T) = \int_0^{+\infty} dE A V \sqrt{E} \exp^{-\beta E}$$

On pose $u = \sqrt{E}$, alors $du = dE/2\sqrt{E} \rightarrow 2udu = dE$, d'où

$$q(1, V, T) = \int_0^{+\infty} 2udu A V u \exp^{-\beta u^2}$$

On reconnaît l'intégrale Gaussienne, on fait alors une intégration par parties :

$$q(1, V, T) = - \left(\frac{AV}{\beta} \right) \left(\underbrace{\left[u \exp^{-\beta u^2} \right]_{=0}^{+\infty}}_0 - \int_0^{+\infty} \exp^{-\beta u^2} du \right)$$

Alors,

$$q(1, V, T) = \frac{AV}{\beta} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V = \frac{V}{(\lambda(T))^3}$$

où $\lambda(t)$ est la longueur d'onde de De Broglie associée à la particule T

Remarque :

- $q(1, V, T)$ est sans dimension, tout comme $V/\lambda(t)$ ce qui est bien juste.
- On retrouve rapidement ce résultat avec un calcul semi-classique pour une particule dans V , libre, ($E = p^2/2m$) :

$$q(1, V, T) = \frac{1}{h^3} \iiint_V d^3\vec{r} \iiint d^3\vec{p} \exp^{-\beta\vec{p}^2/2m} = \frac{V}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dp_\alpha \exp^{-\beta p_\alpha^2/2m} \right)^3$$

$$q(1, V, T) = \frac{V}{h^3} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta/2m}} \right)^3 = \frac{V}{\lambda^3(T)}$$

Montrons que la fonction de partition de deux particules sans interaction s'écrirait à priori $Q_{\text{disc}} = q^2$, si elles sont *discernables*. Généralisons à N particules,

Si il n'y a pas d'interactions alors, $E_{\text{tot}}^{(\hat{a} 2)} = E_{1\text{e particule}}^{(\hat{a} 1)} + E_{2\text{e particule}}^{(\hat{a} 1)} + 0$, les particules sont discernables, alors les états quantiques à deux particules sont du type

$$|l^{(\hat{a} 2)}\rangle = |l_1^{(\hat{a} 1)}\rangle \otimes |l_2^{(\hat{a} 1)}\rangle = |l_1, l_2\rangle$$

Remarque : il n'y a pas d'états quantiques à deux particules du type

$$|\varphi^{(\hat{a} 2)}\rangle = \frac{|l_1, l_2\rangle - |l_2, l_1\rangle}{\sqrt{2}}$$

dans l'*hypothèse discernables* : cette *hypothèse* faite ici, est *fausse* bien sûr. L'idée de ce TD est de montrer que l'équation d'état du gaz parfait semi-classique (dilué et ou à haute température, voir plus loin), i.e. $PV = Nk_B T$, peut bien être retrouvée avec pourtant cette hypothèse fautive, mais on devine qu'il y a un problème avec la non-extensivité de F_{disc} et S_{disc} avec cette hypothèse fautive. C'est donc à la *question 7 et 8*, que l'on corrigera, comme il convient, cette hypothèse fautive, en tenant compte de la *véritable indiscernabilité quantique* de N bosons (de spin entier) ou de N fermions (de spin demi-entier).

Donc, avec l'hypothèse fautive de deux particules discernables, indépendants, dans V , on a :

$$\begin{aligned} q_{\text{disc}}(2, T, V) &= \sum_{\{|l_1, l_2\}} \exp^{-\beta(E_{(|l_1\rangle)} + E_{(|l_2\rangle)} + 0)} \\ &= \sum_{\{|l_1\}} \sum_{\{|l_2\}} \exp^{-\beta E_{(|l_1\rangle)}} \exp^{-\beta E_{(|l_2\rangle)}} \\ &= \left(\sum_{\{|l_1\}} \exp^{-\beta E_{(|l_1\rangle)}} \right) \left(\sum_{\{|l_2\}} \exp^{-\beta E_{(|l_2\rangle)}} \right) \end{aligned}$$

$$q_{\text{disc}}(2, T, V) = q_{1^{\text{ère}}}(1, T, V) \times q_{2^{\text{ème}}}(1, T, V)$$

$$q_{\text{disc}}(2, T, V) = (q(1, V, T))^2$$

On générale, pour un gaz parfait à N particules indépendantes et discernables et identiques, dans V , on attend :

$$Q_{\text{disc}}(N, V, T) = (q(1, V, T))^N$$

où

$$q(1, V, T) = \frac{V}{\lambda^3(T)}$$

2. De la question précédente, en déduire libre de N particules ponctuelles indépendantes . Est-elle extensive ?

$$F_{\text{disc}}(T, V, N) - k_B T \ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N = -N k_B T \ln \left(\frac{V}{\lambda^3(T)} \right)$$

Vérifions que c'est une quantité extensive,

$$\begin{aligned} F_{\text{disc}}(T, \alpha V, \alpha N) &= -N \alpha k_B T \ln \left(\frac{\alpha V}{\lambda^3} \right) \\ &= -N \alpha k_B T \ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) - N \alpha k_B T \ln \alpha \\ &= \alpha F_{\text{disc}}(T, V, N) - N \alpha k_B T \ln \alpha \end{aligned}$$

Il y a un terme en trop, $F_{\text{disc}}(T, V, N)$ n'est pas attractive.

Alors, il y a un problème, cela provient de l'hypothèse fautive de discernabilité faite ici.

3. Trouver l'équation d'état de ce gaz.

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

et,

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

Donc,

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

Donc,

$$-P = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N}$$

ici,

$$P = - \left. \frac{\partial F_{\text{disc}}}{\partial V} \right|_{T,N} = - \frac{\partial}{\partial V} \left(-Nk_B T \ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) \right)$$

$$P = \frac{Nk_B T}{V}$$

$$PV = Nk_B T$$

Donc on constate que l'indiscernabilité des particules n'est pas observable sur un gaz parfait semi-classique, c'est un effet subtil de la Mécanique Quantique. Les effets sont spectaculaires à basse température seulement (voir gaz quantiques)

4. On rappelle (?) que la probabilité d'observer un état (l) est donnée par

$$p_l = \frac{\exp^{-\beta \epsilon_l}}{Q}$$

Montrer que, pour tous les systèmes, l'énergie moyenne du gaz peut s'écrire

$$\langle E \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Q) = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Q)$$

Comment s'appelle cette quantité en thermodynamique? La calculer pour le gaz de N particules ponctuelles sans interactions.

$$\langle E \rangle = U$$

On appelle U l'énergie interne.

$$Q(\beta) = \sum_{\{l\}} \exp^{-\beta \epsilon(l)}$$

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = \frac{\partial Q}{\partial \beta} \cdot \frac{1}{Q} = \frac{1}{Q} \sum_{\{l\}} (-\epsilon_l) \exp^{-\beta \epsilon_l}$$

Et,

$$\langle E \rangle = \sum_{\{|l\rangle\}} \epsilon_l p(\{|l\rangle\}) = \sum_{\{|l\rangle\}} \epsilon_l \frac{\exp^{-\beta \epsilon_l}}{Q(\beta)}$$

d'où, le résultat,

$$\langle E \rangle = U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}$$

Ici, pour un gaz parfait de N particules indépendantes, libres, discernables, identiques, dans V , on a,

$$\begin{aligned} U_{\text{disc}} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln (V \alpha \beta^{-3/2})^N \\ &= \frac{3}{2} N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta \\ &= \frac{3}{2} N k_B T \end{aligned}$$

La encore on voit que l'hypothèse fautive de discernabilité donne quand même le résultat connu sur le gaz parfait semi-classique,

$$U_{\text{GP}} = \frac{3}{2} N k_B T$$

5. En déduire l'entropie de notre gaz parfait. Est-elle extensive ?

$$F = U - TS \rightarrow S_{\text{disc}} = \frac{U_d - F_d}{T}$$

$$U_{\text{disc}} = \frac{3}{2} N k_B T \qquad F_{\text{disc}} = -N k_B T \ln \left(\frac{V}{\lambda^3(T)} \right)$$

Test d'extensivité de $S_{\text{disc}}(T, V, N)$:

$$S_{\text{disc}}(T, \alpha V, \alpha N) = \frac{3}{2} N \alpha k_B + N \alpha k_B \ln \left(\frac{\alpha V}{\lambda^3} \right)$$

$$\alpha S_{\text{disc}}(T, V, N) = \frac{3}{2} N \alpha k_B + N \alpha k_B \ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)$$

On voit alors que $S_{\text{disc}}(T, \alpha V, \alpha N) \neq \alpha S_{\text{disc}}(T, V, N)$, donc il y a encore un problème, S_{disc} n'est pas extensive, c'est dû encore une fois, à l'hypothèse fautive de discernabilité des N particules identiques du gaz parfait.

6. Quelle est la relation thermodynamique entre U et C_V (extensif) ? En se servant de la relation (2), montrer que C_V s'exprime comme une moyenne. Remarquer que C_V est intimement reliée aux fluctuations d'énergie du système. Quel est le signe de C_V ?

$$V_E = \sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right) = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial U}{\partial \beta}$$

On remarque par analyse dimensionnelle, que $[k_B T C_V] = [V_E]$

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_{\{l\}} \frac{\epsilon_l \exp^{-\beta \epsilon_l}}{Q(\beta)} \right) \\ &= \sum_{\{l\}} \left(\frac{\epsilon_l (-\epsilon_l \exp^{-\beta \epsilon_l}) Q(\beta) - \epsilon_l \exp^{-\beta \epsilon_l} \frac{\partial Q}{\partial \beta}}{(Q(\beta))^2} \right) \\ &= -\sum_{\{l\}} (\epsilon_l)^2 \frac{\exp^{-\beta \epsilon_l}}{Q(\beta)} - \left(\sum_{\{l\}} \frac{\epsilon_l \exp^{-\beta \epsilon_l}}{Q(\beta)} \right) \frac{1}{Q(\beta)} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \\ &= -\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle \left(\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right) \\ &= -\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle \left(\underbrace{\frac{1}{Q} \sum_{\{l\}} -\epsilon_l \exp^{-\beta \epsilon_l}}_{\equiv -\langle E \rangle} \right) \\ &= -\langle E^2 \rangle + \langle E \rangle^2 \\ &= -V_E \end{aligned}$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{V_E}{k_B T^2} = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$$

ou encore,

$$V_E = C_V k_B T^2$$

Remarque :

$$V_E = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

$$\begin{aligned} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle &= \langle E^2 - 2E\langle E \rangle + \langle E \rangle^2 \rangle \\ &= \langle E^2 \rangle - 2\langle E \rangle^2 + \langle E \rangle^2 \\ &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \\ &= V_E \end{aligned}$$

Or, $(E - \langle E \rangle)^2 > 0$, donc $V_E > 0$ donc on aura toujours,

$$C_V = \frac{1}{k_B T^2} V_E > 0$$

7. En mécanique quantique, les états quantiques de plusieurs particules identiques sont symétrisés s'il s'agit de Bosons et antisymétrisés s'il s'agit de Fermions (conduisant au principe de Pauli). Comment doit-on écrire la fonction de partition de deux particules dans chaque cas ?

$$q(2 \text{ bosons}, T, V) = \sum_{\{\varphi\}} \exp^{-\beta E(|\varphi\rangle)}$$

$$q(2 \text{ fermions}, T, V) = \sum_{\{\tilde{\varphi}\}} \exp^{-\beta E(|\tilde{\varphi}\rangle)}$$

8. Cette manifestation purement quantique se traduit pour des systèmes par trop confinés par une correction en $1/N!$:

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

Montrer que dans ce cas, l'énergie libre est bien extensive.

L'indiscernabilité de N particules quantiques identiques d'un gaz parfait, conduit, dans la limite semi-classique du gaz (dilué et/ou "haute température"), définie par,

$$\frac{N\lambda^3(T)}{V} \ll 1$$

à la correction suivante à la fonction de partition canonique :

$$Q(N, T, V) \simeq \frac{1}{N!} Q_{\text{disc}}(N, T, V)$$

$$Q(N, T, V) \simeq \frac{1}{N!} (q_{\text{disc}}(N, T, V))^N$$

formule canonique à utiliser dorénavant. Quelques arguments sont donnés ci-dessous, pour plus de détails, voir cours de l'ENS LYON (p42-43), sur les complexions et les facteurs d'indiscernabilité.