TD 4

A] 1°/ On a $\mathcal{E}_M = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} M$, avec $M = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ et $n_x > 0$, $n_y > 0$ et $n_z > 0$.

Niveau fondamental : $M = 3 \Rightarrow \mathcal{E}_3 = \frac{3h^2}{8mV^{2/3}}$

Premier état excité : $M = 6$ ($n_x = 2, n_y = 1, n_z = 1$) $\Rightarrow \mathcal{E}_6 = \frac{6h^2}{8mV^{2/3}}$

$\hookrightarrow \boxed{\Delta E = \mathcal{E}_6 - \mathcal{E}_3 = \frac{3h^2}{8mV^{2/3}}} = \frac{3 \times (6{,}62.10^{-34})^2}{8 \times \frac{4{,}0.10^{-3}}{6{,}02.10^{23}} \times (1.10^{-2})^2} = 2{,}5.10^{-29}$ J.

On a donc $\Delta E = 1{,}6.10^{-10}$ eV. Or, $k_B T \simeq 1/40$ eV à $T = 300$ K. Donc $k_B T \gg \Delta E$ et à T ambiante, un grand nombre d'états excités sont donc peuplés.

2°/ $\Phi(\mathcal{E} + \delta\mathcal{E}) - \Phi(\mathcal{E})$ représente le nombre d'états dont l'énergie est comprise entre $\mathcal{E}$ et $\mathcal{E} + \delta\mathcal{E}$.

3°/ Le nombre de points compris sur l'enveloppe de la sphère $S_\mathcal{E}$ est $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{8mV^{2/3}}{h^2}\mathcal{E} = M$ et il correspond au nombre d'états ayant pour énergie $\mathcal{E}$. Or on a $n_x > 0$, $n_y > 0$ et $n_z > 0$, donc seulement 1/8 ème de l'enveloppe à considérer. Par ailleurs, tous les points contenus dans la sphère ont une énergie inférieure à $\mathcal{E}$. Pour M grand, la densité d'état est continue et donc $\Phi(\mathcal{E})$ correspond au 1/8 ème du volume de $S_\mathcal{E}$ (NB: $\Phi(\mathcal{E})$ est homogène à un volume).

$\Rightarrow \Phi(\mathcal{E}) = \frac{1}{8} \times \frac{4}{3}\pi R_\mathcal{E}^3$ où $R_\mathcal{E} = \left(\frac{8mV^{2/3}}{h^2}\mathcal{E}\right)^{1/2}$, soit

$$\boxed{\Phi(\mathcal{E})} \overset{!}{=} \frac{\pi}{6}\left(\frac{8mV^{2/3}}{h^2}\mathcal{E}\right)^{3/2} = \boxed{\frac{4\pi}{3}\frac{V}{h^3}(2m\mathcal{E})^{3/2}}.$$

4°/ $$\boxed{\rho(\mathcal{E})} \overset{!}{=} \frac{\partial\Phi(\mathcal{E})}{\partial\mathcal{E}} = 2\pi\frac{V}{h^3}(2m)^{3/2}\mathcal{E}^{1/2} = \boxed{\frac{\pi}{4}\left(\frac{8m}{h^2}\right)^{3/2} V \mathcal{E}^{1/2}}$$ (NB: ρ en J^{-1})

$\rho(\mathcal{E})$ correspond au remplissage d'une sphère par des cubes. A T ambiante, le volume de la sphère est très grand devant celui des cubes (= voxels) et la surface de la sphère est donc quasi-plane. $\Phi(\mathcal{E}+\delta\mathcal{E})$, $\Phi(\mathcal{E})$ On fait donc peu d'erreur sur $\Phi(\mathcal{E})$ et $\Phi(\mathcal{E}+\delta\mathcal{E})$.

5°/ $\mathcal{E} = \frac{3}{2}k_B T = 6{,}21.10^{-21}$ J à $T = 300$ K

$\Rightarrow \rho(\mathcal{E}) = \frac{\pi}{4} \times \left(\frac{8 \times \frac{4.10^{-3}}{6{,}02.10^{23}}}{(6{,}64.10^{-34})^2}\right)^{3/2} \times 1.10^{-3} \times (6{,}21.10^{-21})^{1/2} \simeq 2{,}6.10^{48}$ états par J^{-1} ($\gg \mathcal{N}_A^2$!!!)

Ainsi, le nombre d'états contenus dans une frange $\delta\mathcal{E} = 1.10^{-23}$ J est $\rho(\mathcal{E})\delta\mathcal{E} = 2{,}6.10^{25}$ états, ce qui est supérieur au nombre d'Avogadro !

B/ Par définition, $q(V,T) = \sum_{n_x,n_y,n_z} e^{-\frac{\varepsilon_M}{k_BT}}$ ou $q(V,T) = \sum_{\varepsilon_M=3}^{\varepsilon_M=\infty} \Omega(\varepsilon_M) e^{-\frac{\varepsilon_M}{k_BT}}$. (2)

D'après A/, $\Omega(\varepsilon_M) = \rho(\varepsilon_M)\,\delta\varepsilon_M = \frac{\pi}{4}\left(\frac{8m}{h^2}\right)V\varepsilon_M^{1/2}\,\delta\varepsilon_M$ pour les M grands, qui sont prépondérants.

$$\Rightarrow q(V,T) \simeq \sum_{\varepsilon_M} \frac{\pi}{4}\left(\frac{8m}{h^2}\right)^{3/2} V \varepsilon_M^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_M}{k_BT}} \delta\varepsilon_M \quad (0 < \varepsilon_M < \infty).$$

De plus, pour les M grands, ε_M est une fonction quasi-continue de M.

$\hookrightarrow q(V,T) \simeq \int_0^\infty \frac{\pi}{4}\left(\frac{8m}{h^2}\right)^{3/2} V\varepsilon_M^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_M}{k_BT}} d\varepsilon_M$. On pose alors $x = \varepsilon_M^{1/2}$ et

$dx = \frac{1}{2}\frac{d\varepsilon_M}{\varepsilon_M^{1/2}} = \frac{d\varepsilon_M}{2x}$.

$$\Rightarrow q(V,T) \simeq \int_0^\infty \frac{\pi}{4}\left(\frac{8m}{h^2}\right)^{3/2} V x\, e^{-\frac{x^2}{k_BT}} \times 2x \times dx = \frac{\pi}{2}\left(\frac{8m}{h^2}\right)^{3/2} V \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{(k_BT)^{-3}}}.$$

Or $8 = 2^3 = 4^{3/2}$ $\Rightarrow$ $\boxed{q(V,T) = \left(\frac{2\pi m k_BT}{h^2}\right)^{3/2} V}$.

($q(V,T) = \frac{V}{\Lambda^3}$, où $\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_BT}\right)^{1/2}$ est la longueur thermique de de Broglie, similaire à la longueur d'onde de de Broglie : $\varepsilon_c = \frac{p^2}{2m} = \frac{3}{2}k_BT$ et $\lambda = h/p = h/\sqrt{3mk_BT}$.)

2/ $Q^D = q(V,T)^N$

3/ $Q(N,V,T) = \frac{q(V,T)^N}{N!}$ "arrangement" de N molécules

Maxwell-Boltzmann valable si :

- pas d'interaction entre les particules (fluide parfait)
- découplage du Hamiltonien moléculaire
- haute dilution : dégénérescence $\gg N$.

Cette expression est valable autant pour les fermions que pour les bosons.

En effet, on a $\Omega_{FD} = \frac{g!}{N!(g-N)!}$ et $\Omega_{BE} = \frac{(N+g-1)!}{N!(g-1)!}$ et si $g \gg N$, alors on montre que $\Omega_{FD} = \Omega_{BE} \simeq \frac{g^N}{N!}$ (cf annexe).

C/ 1/ $U^D = k_BT^2\frac{\partial \ln Q^D}{\partial T} = kT^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\ln q(V,T)^N\right) = Nk_BT^2\frac{\partial \ln q(V,T)}{\partial T}$, avec

$q(V,T) = \left(\frac{2\pi m k_BT}{h^2}\right)^{3/2} V \Rightarrow \ln q(V,T) = \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m k_BT\, V^{2/3}}{h^2}\right)$ et donc

$\boxed{U^D} = Nk_BT^2 \times \frac{3}{2} \times \frac{1}{T} = \boxed{\frac{3}{2}Nk_BT}$ (résultat attendu !)

2/ $\boxed{C_V^D} = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V = \boxed{\frac{3}{2}Nk_B}$

3/ On a $dF = -PdV - SdT + \mu dN$ et $F = -k_BT\ln Q^D$. On a ainsi

$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = k_BT\left(\frac{\partial \ln Q^D}{\partial V}\right) = Nk_BT\frac{\partial \ln q(V,T)}{\partial V}$. On obtient finalement $P = \frac{Nk_BT}{V}$ ... qui est bien l'équation d'état du gaz parfait ☺.

4°/ Si $q(V,T) = f(T)V$, alors $\left(\frac{\partial \ln q(V,T)^N}{\partial V}\right) = \frac{N}{V}$, quelle que soit la forme de $f(T)$. Ainsi, on obtient $P = Nk_BT/V$ quelle que soit $f(T)$, ce qui confère bien le caractère parfait du gaz.

5°/ $\boxed{S^D} = k_B \ln Q^D + k_BT\left(\frac{\partial \ln Q^D}{\partial T}\right)_{N,V}$ $\quad \left(S = \frac{F-U}{T}\right)$.

$$= k_B \ln q(V,T)^N + k_BT\left(\frac{\partial \ln q(V,T)^N}{\partial T}\right)_{N,V}$$

$$= k_B N \ln q(V,T) + Nk_BT\left(\frac{\partial \ln q(V,T)}{\partial T}\right)$$

$$= Nk_B \ln\left[\left(\frac{2\pi m k_BT}{h^2}\right)^{3/2} V\right] + \frac{3}{2}Nk_B = \boxed{Nk_B\left\{\frac{3}{2} + \ln\left[\left(\frac{2\pi m k_BT}{h^2}\right)^{3/2} V\right]\right\}}$$

7°/ P et T étant des variables intensives, on a $\boxed{P_f = P_0 \text{ et } T_f = T_0}$.

8°/ $S^D = N_0 k_B\left(\frac{3}{2} + \ln\frac{V}{\Lambda^3}\right)$, d'après 5°/

$$\Rightarrow \begin{cases} S_f^D = S_{f,1}^D + S_{f,2}^D = N_0k_B\left(\frac{3}{2} + \ln\frac{2V_0}{\Lambda_1^3}\right) + N_0k_B\left(\frac{3}{2} + \ln\frac{2V_0}{\Lambda_2^3}\right) \\ S_i^D = S_{i,1}^D + S_{i,2}^D = N_0k_B\left(\frac{3}{2} + \ln\frac{V_0}{\Lambda_1^3}\right) + N_0k_B\left(\frac{3}{2} + \ln\frac{V_0}{\Lambda_2^3}\right) \end{cases}$$

et $\boxed{\Delta S} = 2N_0k_B\ln(2V_0) - 2N_0k_B\ln V_0 = \boxed{2N_0k_B\ln 2}$.

Ainsi, $\Delta S > 0$, ce qui signifie que l'occupation du volume total $2V_0$ est spontanée pour un système isolé, résultat en accord avec le sens commun ☺.

9°/ Idem qu'en 7°/.

10°/ D'après 8°/, que les gaz soient distincts ou non, cela ne change rien au fait que $\Delta S^D = 2N_0k_B\ln 2$. Or, S étant extensive, si on double la taille d'un système isolé, on double également la valeur de S. On devrait donc avoir $S_0 = S_1 + S_2 = 2S$ et $S_f = 2S$, soit $\Delta S = 0$...

11°/ Particules indiscernables

$$\Rightarrow Q^I = \frac{q(V,T)^N}{N!} = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} V^N \left(= \frac{Q_D}{N!}\right)$$

$$\boxed{U^I} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q^I}{\partial T}\right)_{V,N} = \boxed{\frac{3}{2} N k_B T}$$

$$\boxed{C_V^I} = \left(\frac{\partial U^I}{\partial T}\right)_{V,N} = \boxed{\frac{3}{2} N k_B}$$

$$\boxed{P^I} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q^I}{\partial V}\right)_{T,N} = \boxed{\frac{N k_B T}{V}}$$ (à nouveau GP... heureusement !)

$$\boxed{S^I} = k_B \ln Q^I + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q^I}{\partial T}\right)_{N,V} = -k_B \ln N! + k_B \ln Q^D + \frac{3}{2} N k_B$$

$$= \boxed{S^D - k_B \ln N!}$$

On a $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q^I}{\partial N}\right)_{V,T} = -k_B T \left(\frac{\partial [N \ln (q(V,T)/N!)]}{\partial N}\right)_{V,T}$,

soit $\mu = -k_B T \ln q(V,T) + k_B T \left(\frac{\partial (N \ln N - N)}{\partial N}\right)$ (en supposant N grand)

$$= -k_B T \ln q(V,T) + k_B T (\ln N + 1 - 1)$$

$$= -k_B T \ln \frac{q(V,T)}{N} = -k_B T \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{V}{N}\right].$$

Or $\frac{V}{N} = \frac{k_B T}{P}$, donc $\mu = -k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{P \Lambda^3}\right)$. Finalement, on obtient

$$\boxed{\mu = \mu^\circ(T) + k_B T \ln \frac{P}{P^\circ} \quad \text{avec} \quad \mu^\circ(T) = k_B T \ln \frac{P^\circ \Lambda^3}{k_B T}}.$$

12°/ Gaz distincts

$$\left.\begin{aligned} S_0^I &= S_{0,1}^I + S_{0,2}^I = -k_B \ln N_0! + S_{0,1}^D - k_B \ln N_0! + S_{0,2}^D \\ S_f^I &= S_{f,1}^I + S_{f,2}^I = -k_B \ln N_0! + S_{f,1}^D - k_B \ln N_0! + S_{f,2}^D \end{aligned}\right\} \Rightarrow \boxed{\Delta S^I = 2N_0 k_B \ln 2}$$ (ok ☺)

Gaz identiques

$$S_0^I = S_{0,1}^I + S_{0,2}^I = -2 k_B \ln N_0! + S_{0,1}^D + S_{0,2}^D$$

$$S_f^I = -k_B \ln (2N_0!) + S_{f,1}^D + S_{f,2}^D$$

$$\Rightarrow \Delta S^I = -k_B \left(\ln (2N_0!) - 2 \ln N_0!\right) + 2 k_B N_0 \ln 2$$

$$= -k_B \left(2N_0 \ln (2N_0) \cancel{- 2N_0} - 2N_0 \ln N_0 \cancel{+ 2N_0}\right) + 2 k_B N_0 \ln 2$$

$$= -k_B \left(2N_0 \ln 2 + 2N_0 \ln N_0 - 2N_0 \ln N_0\right) + 2 k_B N_0 \ln 2$$

$= \underline{\underline{0}}$ le paradoxe est levé !

$$g\ln g \cancel{-g} - N\ln N \cancel{+N} - (g-N)\ln(g-N) + \cancel{g} \cancel{-N} = g\ln g - N\ln N - (g-N)\ln(g-N)$$

$$= g\ln g - N\ln(N) - (g-N)\left[\ln g + \ln\left(1-\frac{N}{g}\right)\right]$$

$$\simeq g\ln g - N\ln N - (g-N)\ln g + (g-N)\frac{N}{g}$$

$$\simeq -N\ln N + N + N\ln g - \frac{N^2}{g}$$

$$\simeq -N\ln N + N + N\ln g \quad \simeq -\ln N! + \ln g^N$$

et $\Omega_{FO} \simeq \dfrac{g^N}{N!}$

$$(N+g-1)\ln(N+g-1) - (N+g-1) - N\ln N + N - (g-1)\ln(g-1) + g - 1 = (N+g-1)\ln(N+g-1) - N\ln N - (g-1)\ln(g-1)$$

$$= (N+g-1)\ln g + (N+g-1)\ln\left(\frac{N}{g} - \frac{1}{g} + 1\right) - N\ln N - (g-1)\ln g$$
$$- (g-1)\ln\left(1 - \frac{1}{g}\right)$$

$$\simeq (N+g-1)\ln g + (N+g-1)\left(\frac{N}{g} - \frac{1}{g}\right) - N\ln N - (g-1)\ln g$$
$$- (g-1)\times -\frac{1}{g}$$

$$\simeq N\ln g - N\ln N + N - 1 + \frac{(N-1)^2}{g}$$

$$\simeq N\ln g - N\ln N + N$$

et $\Omega_{BE} \simeq \dfrac{g^N}{N!}$

Annexe