

Physique statistique – TD 2

Ensemble microcanonique

CPES – L3

1 Défauts de Frenkel

(Source : Diu, Guthmann, Lederer et Roulet, *Physique statistique, exercice II.2*)

On considère un cristal formé de N atomes. Si le cristal était parfait, les atomes occuperaient les N sites d'un réseau cristallin. Un défaut de Frenkel est défini par le fait qu'un atome se déplace vers un site interstitiel du réseau. On considèrera qu'il y a N' sites interstitiel (N' est de l'ordre de N), et que chaque défaut de Frenkel coûte une énergie $\epsilon > 0$.

1. On considère qu'il y a n défauts de Frenkel. Quel est le nombre d'états $\Omega(n, N, N')$ correspondant à cette situation?
2. On note U l'énergie du cristal (due aux défauts). On suppose que $n \ll N$ (et donc $n \ll N'$). Montrer que l'entropie s'écrit :

$$S(U, N, N') = \frac{k_B U}{\epsilon} \left[\ln(NN') - 2 \ln\left(\frac{U}{\epsilon}\right) + 2 \right] \quad (1)$$

3. Calculer la température microcanonique T . En déduire que le nombre de défauts de Frenkel s'écrit :

$$n = \sqrt{NN'} e^{-\epsilon/(2k_B T)} \quad (2)$$

Application numérique pour $N = N' = 1 \text{ mol}$, $T = 273 \text{ K}$, $\epsilon = 0,5 \text{ eV}$.

2 Entropie du gaz parfait

On s'intéresse à un gaz parfait : N particules de masse m , sans interactions sont placées dans une boîte cubique de volume $V = L^3$ (L est la longueur de la boîte). On adopte ici une description microcanonique : le système est supposé isolé et possède donc une énergie totale E fixée.

Les interactions entre particules étant inexistantes, l'énergie cinétique est la seule forme d'énergie dans le système.

1. Quelle est l'énergie cinétique d'une particule d'impulsion \vec{p} ? Comment s'écrit alors l'énergie totale E du système?
2. D'après la mécanique quantique, on décrit chaque particule par un état pur solution de l'équation de Schrödinger pour une particule libre, c'est à dire par la fonction d'onde :

$$\psi(x, y, z) = A e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad (3)$$

(\vec{k} est le vecteur d'onde, A est une constante sans importance). Pour simplifier, on adoptera des conditions aux limites périodiques pour la boîte dans laquelle se trouvent les particules :

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) \quad (4)$$

En se rappelant la relation de de Broglie ($\vec{p} = \hbar \vec{k}$), montrer que l'énergie d'une particule est quantifiée par trois entiers, et donc que l'énergie totale est quantifiée par $3N$ entiers.

3. On souhaite maintenant dénombrer tous les configurations compatibles avec une énergie totale E fixée : $\Omega(E)dE$ est le nombre de configurations d'énergie comprise entre E et $E + dE$. Il sera plus simple de dénombrer le nombre de configurations $\phi(E)$ dont l'énergie est inférieure ou égale à E . Quelle est la relation entre $\Omega(E)$ et $\phi(E)$?
4. Calculer $\phi(E)$. On supposera que les particules sont indiscernables les unes des autres. On donne la formule du volume de la d -sphère de rayon R , c'est à dire de la sphère en dimension d :

$$V_d(R) = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma\left(\frac{d}{2} + 1\right)} R^d \quad (5)$$

La fonction Gamma $\Gamma(x)$ est une généralisation de la factorielle. On a, entre autres, $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$, $\Gamma(n+1) = n!$ et $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$.

Remarque 1 : L'indiscernabilité des particules est un point crucial pour obtenir l'extensivité de l'entropie (Question ??), autrement dit l'absence d'« entropie de mélange ». Ce fait est nommé Paradoxe de Gibbs. (Voir par exemple Diu, Complément II.C).

Remarque 2 : Nous avons choisi ici de nous appuyer sur la mécanique quantique. Il est également possible de calculer $\phi(E)$ de manière « semi-classique ». On calcule l'intégrale sur l'espace des phases (\vec{r}_i, \vec{p}_i) en le divisant en cubes de taille $\Delta r \Delta p = h$ (on peut penser aux inégalités d'Heisenberg) : on a un facteur h^{-3N} devant l'intégrale. On vérifie alors que la formule suivante donne le même résultat que notre calcul :

$$\phi(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_0^L dr_{1,x} \dots dr_{N,z} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{1,x} \dots dp_{N,z} \Theta\left(E - \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2)\right)$$

avec $\Theta(x) = 1$ pour $x \geq 0$, 0 sinon.

5. Calculer l'entropie du système, $S(E, V, N)$.
6. En ne gardant que les termes dominants en N , et en posant $\rho = N/V$ la densité de particules ainsi que $\epsilon = E/N$ la densité d'énergie par particule, montrer que l'entropie est extensive. Retrouver la formule de Sackur-Tetrode de l'entropie du gaz parfait :

$$S(E, V, N) = Nk_B \left[\ln\left(\frac{1}{\rho} \left(\frac{4\pi m\epsilon}{2h^2}\right)^{3/2}\right) + \frac{5}{2} \right] \quad (6)$$

Remarque 3 : La formule de Sackur-Tétrode a été trouvée de manière indépendante par Sackur et Tétrode. On peut trouver une explication des deux dérivations, ainsi qu'une discussion de l'importance de la formule dans le contexte scientifique de l'époque, dans l'article suivant : <https://arxiv.org/pdf/1112.3748.pdf>.

7. Déterminer la température microcanonique. En déduire que le théorème d'équipartition de l'énergie est vérifié.
8. Déterminer la pression microcanonique. En déduire l'équation des gaz parfaits.