Examen de thermodynamique et physique statistique

14 juin 2013

Questions de cours :

1. $$Z = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int \cdots \int d\vec{q}_1 \cdots d\vec{p}_N \, e^{-\beta \mathcal{H}}$$

indiscernabilité

h^{3N} : volume élémentaire de l'espace des phases contenant 1 état

$\int \cdots \int d\vec{q}_1 \cdots d\vec{p}_N$: intégrale sur l'espace des phases

$\beta = 1/k_B T$

pour un gaz parfait : $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}$

2. $$e^{-\beta \mathcal{H}} = \prod_{i=1}^{N} e^{-\beta \vec{p}_i^{\,2}/2m}$$ donc l'intégrale multiple se sépare en $$\Big(\underbrace{\int \frac{d\vec{q}\,d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta \vec{p}^{\,2}/2m}}_{= z}\Big)^N$$

et $$\boxed{Z = \frac{z^N}{N!}}$$

de plus, $$z = \int \frac{d\vec{q}\,d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta \vec{p}^{\,2}/2m} = \frac{V}{h^3} \Big(\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \, e^{-\beta p_x^2/2m}}_{\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}}\Big)^3$$

au final : $\boxed{z = \frac{V}{\lambda_T^3}}$ avec $\boxed{\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}}$

longueur thermique de de Broglie

3. énergie libre : $\boxed{F = -k_B T \ln Z}$

$$F = -k_B T N \ln \frac{V}{\lambda_T^3} + k_B T \underbrace{\ln N!}_{\simeq N \ln N - N} = \boxed{-N k_B T \left\{ \ln\left(\frac{V}{N \lambda_T^3}\right) + 1 \right\}}$$

énergie interne : $\boxed{E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z} \overset{\text{cours}}{=} \boxed{\frac{3}{2} N k_B T}$

entropie : $\boxed{S = \frac{E - F}{T}} \overset{\text{cours}}{=} \boxed{N k_B \left\{ \ln\left(\frac{V}{N \lambda_T^3}\right) + \frac{5}{2} \right\}}$

4. $$p(\vec{p}) = \int \cdots \int d\vec{q}_1 \cdots d\vec{q}_N \, d\vec{p}_2 \cdots d\vec{p}_N \, w(\vec{q}_1, \ldots, \vec{q}_N, \vec{p}, \vec{p}_2, \ldots, \vec{p}_N)$$

on n'intègre pas sur $\vec{p}_1$

on choisit $\vec{p}_1 \equiv \vec{p}$, loi marginale, on intègre sur les autres variables

à cause de la séparabilité, on obtient

$$p(\vec{p}) = \frac{1}{N!\,h^{3N} Z} e^{-\beta \vec{p}^{\,2}/2m} (h^3 z)^{N-1} \times V = \frac{V}{h^3 z} e^{-\beta \vec{p}^{\,2}/2m}$$

et $z = \frac{V}{\lambda_T^3} = \frac{V}{h^3} \left(\sqrt{2\pi m k_B T}\right)^3$ d'où $$\boxed{p(\vec{p}) = \frac{1}{\left(\sqrt{2\pi m k_B T}\right)^3} e^{-\vec{p}^{\,2}/2m k_B T}}$$

5. distribution des vitesses : $\vec{p} = m\vec{v}$

$p(\vec{p})\,d\vec{p} = p(\vec{v})\,d\vec{v}$ et $d\vec{p} = m^3 d\vec{v}$ d'où

$$\boxed{p(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-m\vec{v}^{\,2}/2k_B T}}$$

ou $p(\vec{v}) = g(v_x) g(v_y) g(v_z)$ avec $\boxed{\sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}}$

6. $$\bar{v} = \sqrt{\langle \vec{v}^{\,2} \rangle} = \sqrt{\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$$

équipartition (à rappeler) $\left\langle \frac{1}{2} m \vec{v}^{\,2} \right\rangle = 3 \times \frac{k_B T}{2}$.

Refroidissement d'un gaz par évaporation

1. on fait le changement de variables $(v_x, v_y, v_z) \to (\theta, v_\perp, v_z)$

$$p(v_x, v_y, v_z)\, dv_x dv_y dv_z = p(\theta, v_\perp, v_z)\, d\theta\, dv_\perp\, dv_z \times v_\perp$$

soit $$p(\theta, v_\perp, v_z) = v_\perp \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{3/2}} e^{-\underbrace{\frac{m}{2k_BT}}_{1/2\sigma^2}(v_\perp^2 + v_z^2)}$$

on intègre sur $\theta \in [0, 2\pi]$ pour obtenir $p(v_\perp, v_z)$

$$p(v_\perp, v_z) = \int_0^{2\pi} d\theta\, p(\theta, v_\perp, v_z) = \frac{2\pi v_\perp}{(2\pi\sigma^2)^{3/2}} \times \dots$$

soit $p(v_\perp, v_z) = f(v_\perp)\, g(v_z)$ avec $\boxed{f(v_\perp) = \frac{v_\perp}{\sigma^2} e^{-v_\perp^2/2\sigma^2}}$

2. normalisation:

$$\int_0^{+\infty} dv_\perp\, f(v_\perp) = \int_0^{+\infty} dv_\perp \frac{v_\perp}{\sigma^2} e^{-v_\perp^2/2\sigma^2} \overset{s = v_\perp^2/2\sigma^2,\ ds = \frac{v_\perp dv_\perp}{\sigma^2}}{=} \int_0^{\infty} ds\, e^{-s} = 1$$

3. Gaz parfait à l'équilibre: $\boxed{E_i = \frac{3}{2} N_i k_B T_i}$

4. nombre d'atomes qui s'évaporent:

$$\frac{1}{2} m v_\perp^2 \geqslant \varepsilon_0 \iff v_\perp \geqslant v_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{m}}$$

et $N_e = N_i \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{v_0}^{\infty} dv_\perp\, f(v_\perp) g(v_z)$ $\Rightarrow$ compte les atomes tels que $v_\perp \geqslant v_0$, v_z quelconque

or $\int_{-\infty}^{\infty} dv_z\, g(v_z) = 1$ et $\int_{v_0}^{\infty} dv_\perp \frac{v_\perp}{\sigma^2} e^{-v_\perp^2/2\sigma^2} \underset{s = \frac{v_\perp^2}{2\sigma^2}}{=} \int_{v_0^2/2\sigma^2}^{\infty} ds\, e^{-s}$

$$= \left[-e^{-s}\right]_{v_0^2/2\sigma^2}^{\infty} = e^{-v_0^2/2\sigma^2}$$

et $\frac{v_0^2}{2\sigma^2} = \frac{2\varepsilon_0}{m} \frac{m}{2k_BT_i}$

d'où $\boxed{N_e = N_i\, e^{-\varepsilon_0/k_BT_i}}$

5. énergie emportée par les atomes:

$$E_e = N_i \int_{+\infty}^{\infty} dv_z \int_{v_0}^{\infty} dv_\perp\, p(v_\perp, v_z) \underbrace{\frac{1}{2} m (v_\perp^2 + v_z^2)}_{\text{énergie emportée par un atome}}$$

N_i : nombre total d'atome

$p(v_\perp, v_z)$: proba d'avoir $v_\perp, v_z$

v_0 : on ne compte que les atomes qui s'évaporent

avec $\boxed{v_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{m}}}$

6. calcul: $\frac{2}{m}\frac{E_e}{N_i} = \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{v_0}^{\infty} dv_\perp\, f(v_\perp) g(v_z)\, v_\perp^2 + \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{v_0}^{\infty} dv_\perp\, v_z^2 f(v_\perp) g(v_z)$

$$\underbrace{\left(\int_{-\infty}^{\infty} dv_z\, g(v_z)\right)}_{=1} \underbrace{\left(\int_{v_0}^{\infty} dv_\perp \frac{v_\perp^3}{\sigma^2} e^{-v_\perp^2/2\sigma^2}\right)}_{= 2\sigma^2 \underbrace{\int_{v_0^2/2\sigma^2}^{\infty} ds\, s\, e^{-s}}_{\text{IPP}}} \quad \underbrace{\left(\int_{v_0}^{\infty} dv_\perp\, f(v_\perp)\right)}_{N_e/N_i} \underbrace{\left(\int_{-\infty}^{\infty} dv_z\, v_z^2 g(v_z)\right)}_{\sigma^2 = \frac{k_BT_i}{m}}$$

$$= \left[-s e^{-s}\right]_{v_0^2/2\sigma^2}^{\infty} + \int_{v_0^2/2\sigma}^{\infty} ds\, e^{-s} = e^{-\varepsilon_0/k_BT_i}$$

$$\frac{v_0^2}{2\sigma^2} e^{-\varepsilon_0/k_BT_i}$$

Au total:

$$E_e = \frac{m}{2} v_0^2 N_i e^{-\varepsilon_0/k_BT_i} + \frac{m}{2} 2 \frac{k_BT_i}{m} N_i e^{-\varepsilon_0/k_BT} + N_e \frac{k_BT_i}{2}$$

en utilisant $\frac{m v_0^2}{2} = \varepsilon_0$ et $N_e = N_i e^{-\varepsilon_0/k_B T_i}$

on obtient

$$\boxed{E_e = N_e\left(\frac{3}{2}k_B T_i + \varepsilon_0\right)}$$

$$\frac{E_e}{N_e} \geqslant \frac{3}{2}k_B T_i$$

↳ énergie moyenne des atomes dans le gaz

car on prélève les atomes les plus énergétiques ils ont une énergie moyenne plus grande que celle de l'ensemble des atomes.

7. on a $\boxed{\begin{cases} N_f = N_i - N_e \\ E_f = E_i - E_e \end{cases}}$

8. on pose $\eta = \frac{\varepsilon_0}{k_B T_i}$ donc $N_e = N_i e^{-\eta}$

et $N_f = N_i(1 - e^{-\eta})$

de plus $E_f = \frac{3}{2} N_f k_B T_f = \frac{3}{2} N_i k_B T_i - \left(\frac{3}{2}k_B T_i + \varepsilon_0\right) N_e$

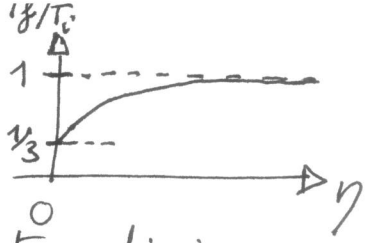
↑ gaz à l'équilibre à T_f

soit $T_f = (1-e^{-\eta})^{-1} T_i - T_i e^{-\eta}(1-e^{-\eta})^{-1} - \frac{2}{3}\overbrace{\frac{\varepsilon_0}{k_B T_i}}^{\eta} T_i e^{-\eta}(1-e^{-\eta})^{-1}$

$$= \frac{T_i}{1-e^{-\eta}}\left[1 - e^{-\eta} - \frac{2}{3}\eta e^{-\eta}\right]$$

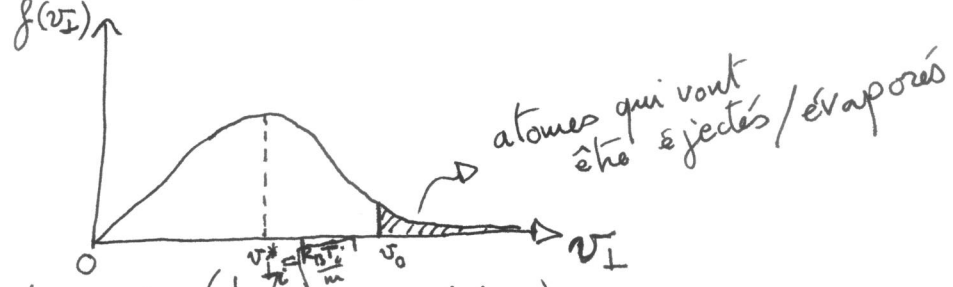
d'où le résultat :

$$\boxed{\frac{T_f}{T_i} = 1 - \frac{2}{3}\frac{\eta}{e^{\eta}-1}}$$

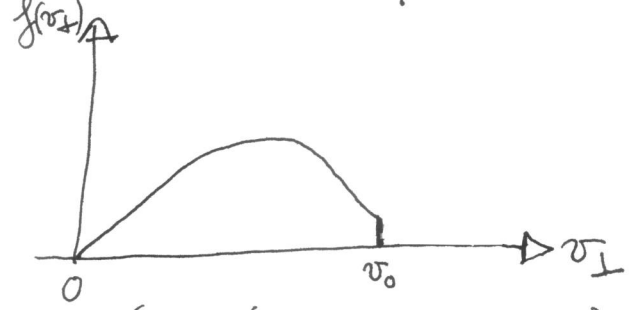


$< 1 \rightarrow$ la température diminue.

9. Avant : (à l'équilibre, N_i, T_i)

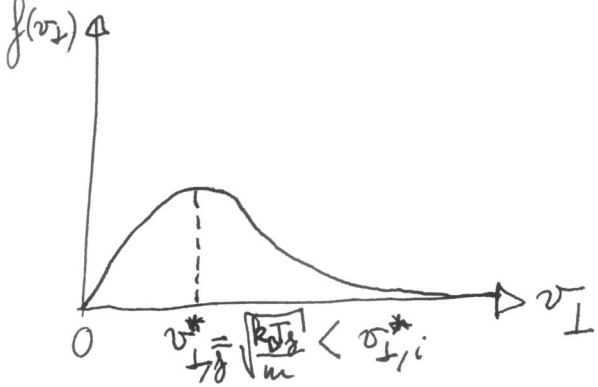


Juste après : (hors-équilibre)



la distribution est tronquée

Après : (à l'équilibre, N_f, T_f)



Quelques phénomènes de transport dans les conducteurs électriques.

1. par définition : $\boxed{\ell = \bar{v}\tau}$ (on ne tient pas compte de l'effet de la vitesse relative)

2. $\boxed{\mathcal{E} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T}$

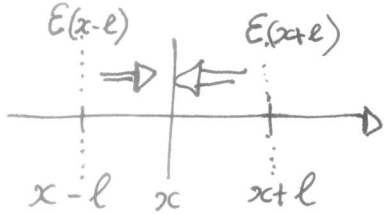
3. en régime permanent, $\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{0}$ et les forces se compensent : selon $\vec{e}_x$, il vient $qE - \frac{m\bar{v}_x}{\tau} = 0$

soit $\boxed{\bar{v}_x = \frac{q\tau}{m} E}$

4. le courant électrique vaut : $j_e = nq\bar{v}_x = \frac{nq^2\tau}{m} E$

d'où $\boxed{\sigma = \frac{nq^2\tau}{m}}$ (positif)

5.



le flux de chaleur correspond au transport d'énergie.

Les particules venant de la gauche ne subissent pas de collision sur une distance caractéristique ℓ, par définition de ℓ et emportent une énergie $\mathcal{E}(x-\ell)$. Leur flux est $\frac{n\bar{v}}{6}$, le facteur $\frac{1}{6}$ venant du fait que seules les particules dirigé vers les $x>0$ contribuent.

De même, les particules en $x+\ell$, transportant une énergie $\mathcal{E}(x+\ell)$ et allant vers la gauche, vont réduire le flux vers les $x>0$.

Finalement : $\boxed{j_q = \frac{n\bar{v}}{6}\left[\mathcal{E}(x-\ell) - \mathcal{E}(x+\ell)\right]}$

c'est une estimation, pas un calcul exact.

6. si $\left|\frac{dT}{dx}\right| \ll \frac{T}{\ell}$ ⇝ température moyenne, on peut effectuer un développement limité : $\mathcal{E}(x \pm \ell) \simeq \mathcal{E}(x) \pm \ell \frac{d\mathcal{E}}{dx}$

et $\mathcal{E} = \frac{3}{2} k_B T$ donne $\frac{d\mathcal{E}}{dx} = \frac{3}{2} k_B \frac{dT}{dx}$

au total, on obtient : $j_q = -\frac{n\bar{v}\ell}{2} k_B \frac{dT}{dx}$ et $\ell = \bar{v}\tau$

soit $\boxed{K \simeq \frac{n\bar{v}^2 \tau k_B}{2}}$

7. On écrit $\bar{v}^2 = \frac{2}{m}\frac{3}{2}k_B T = \frac{3k_B T}{m}$ ⇝ $K \simeq \frac{3}{2} n\tau k_B^2 T/m$

et $\boxed{\frac{K}{\sigma T}} = \frac{\frac{3}{2} n\tau k_B^2/m}{\frac{nq^2\tau}{m}} = \boxed{\frac{3}{2}\left(\frac{k_B}{q}\right)^2}$ ⇝ constante universelle.

8. Température et vitesse moyenne sont reliées par $\bar{v} = \sqrt{\frac{3k_B}{m}}\sqrt{T}$ donc une inhomogénéité de la température locale entraine une inhomogénéité de $\bar{v}$. En considérant n constant, le flux de particules de gauche à droite traversant une surface élémentaire en x est $\frac{n\bar{v}(x-\ell)}{6}$

de même pour les particules de droite à gauche : $-\frac{n\bar{v}(x+\ell)}{6}$

On multiplie par la charge pour obtenir une densité de courant électrique :

$$\boxed{j_S = \frac{qn}{6}\left[\bar{v}(x-\ell) - \bar{v}(x+\ell)\right]}$$ courant Seebeck.

9. on écrit $\bar{v}(x \pm \ell) = \bar{v}(x) \pm \frac{d\bar{v}}{dx}\ell$

or $\ell = \bar{v}\tau$ donc $\ell\frac{d\bar{v}}{dx} = \tau\,\bar{v}\frac{d\bar{v}}{dx} = \frac{\tau}{2}\frac{d\bar{v}^2}{dx}$

$$= \frac{3}{2}\frac{\tau k_B}{m}\frac{dT}{dx}$$

d'où $$\boxed{j_S = -\frac{qn\tau k_B}{2m}\frac{dT}{dx}}$$

11. on a donc $\sigma S = \frac{qn\tau k_B}{2m} = \frac{nq^2\tau}{m}S$

d'où $\boxed{S = \frac{k_B}{2q}}$ ⇝ constante universelle (négative car $q<0$)

unité : $[S] = J\,K^{-1}C^{-1} = \frac{[\text{Volt}]}{[\text{Kelvin}]}$

ordre de grandeur : $\boxed{S \simeq -\frac{1{,}4.10^{-23}}{2.1{,}6.10^{-19}} \simeq 0{,}5.10^{-4} = -50\,\mu V.K^{-1}}$

11. Le courant total est : $j_e = \sigma E + j_S$

$$= -\sigma\left(\frac{dU}{dx} + S\frac{dT}{dx}\right) = 0$$

si le fil est ouvert, aucun courant net le traverse ⇒ j_S et σE se compensent. On a donc

$$\frac{dU}{dx} = -S\frac{dT}{dx}$$ et on intègre de A à B

$$\int_A^B \frac{dU}{dx}dx = -\underset{S \simeq \text{cste}}{S}\int_A^B \frac{dT}{dx}dx \Rightarrow \boxed{U_B - U_A = -S(T_B - T_A)}$$

12. On utilise les résultats précédents, un voltmètre étant comme un interrupteur ouvert en première approximation

$$\left.\begin{aligned} U_C - U_A &= -S(T_C - T_A) \\ U_A - U_B &= -S'(T_A - T_B) \\ U_B - U_D &= -S(T_B - T_D) \\ \text{et } T_D &= T_C \end{aligned}\right\} \boxed{U_C - U_D = (S'-S)(T_B - T_A)}$$

la tension lue sur le voltmètre est directement proportionnelle à $T_B - T_A$ ⇝ très pratique.

13. L'expérience est équivalente à la situation

on note σ, σ' les conductivités ($\sigma \neq \sigma'$). On suppose les conducteurs de même section : la densité de courant est uniforme ⇝ $j = \sigma\Delta U - \sigma S\Delta T = \sigma'\Delta U - \sigma' S'\Delta T$

d'où $\boxed{j = \frac{\sigma'\sigma}{\sigma'-\sigma}(S-S')\Delta T}$

Rq : $j = 0$ si $\Delta T = 0$ ou si $S = S'$