Magistère des Sciences de la Matière **Thierry Dauxois**

Physique Statistique
T.D. N° 5

ENSEMBLE ISOTHERME ISOBARE

(Examen de Février 1989)

Dans de nombreuses situations expérimentales on étudie des systèmes fermés maintenus à température et à pression constante, plutôt qu'à température et à volume constants. Pour décrire de façon statistique de telles situations, on est amené à considérer un **ensemble** de systèmes de composition fixée, en contact avec un réservoir de chaleur et de pression, qui impose la température T et la pression P : c'est **l'ensemble isobarique** (ou **isotherme-isobare**). Si les systèmes de cet ensemble ne contiennent que des atomes d'une seule espèce, les variables fixées dans l'ensemble isobarique sont N (nombre total d'atomes dans chacun des systèmes), P et T. Par contre le volume V des systèmes est variable, par exemple par le jeu d'un piston mobile maintenu à la pression P (voir figure).

On se propose de déterminer la densité de probabilité de trouver un système de l'ensemble avec une énergie E, à ΔE près, et un volume V, à ΔV près.

1. Dans un premier temps, on procèdera en considérant que le système $\mathcal{S}$, formé par le système $\mathcal{S}_1$ et le réservoir $\mathcal{S}_2$, est isolé, les deux sous-systèmes $\mathcal{S}_1$ et $\mathcal{S}_2$ pouvant échanger de l'énergie et du volume. En invoquant le postulat d'équiprobabilité en phase et la définition de l'entropie d'un système isolé, exprimer la probabilité de trouver le système $\mathcal{S}_1$ dans un état d'énergie E_1 et un volume V_1, en tenant compte de ce que le réservoir $\mathcal{S}_2$ est beaucoup plus grand que le système $\mathcal{S}_1$ ($|\,E_2\,| \gg |\,E_1\,|$, $|\,V_2\,| \gg |\,V_1\,|$). Si $\mathcal{H}\left(\{\vec{r}_i,\vec{p}_i\}\right)$ désigne le hamiltonien du système $\mathcal{S}_1$, fonction des positions $\vec{r}_1,...,\vec{r}_{N_1}$ et des quantités de mouvement $\vec{p}_1,...,\vec{p}_{N_1}$ des N_1 atomes de $\mathcal{S}_1$, quelle est l'expression de la densité de probabilité $\rho\left(V_1,\{\vec{r}_i,\vec{p}_i\}\right)$ dans l'espace des phases Γ_1 de $\mathcal{S}_1$? La normalisation de cette densité est la fonction de partition isobarique $\mathcal{Q}_N$ qu'on explicitera. Comment est-elle reliée à la fonction de partition canonique $Q_N\left(V,T\right)$?

2. A partir du résultat précédent calculer la densité de probabilité $\mathcal{P}(V_1)$ de trouver le système $\mathcal{S}_1$ avec un volume V_1 à la pression P et à la température T imposées par le réservoir. Montrer que cette probabilité s'exprime naturellement en fonction de grandeurs thermodynamiques dont on précisera la signification ainsi que les variables dont elles dépendent.

3. Retrouver rapidement le résultat pour $\mathcal{P}(V_1)$ en supposant cette fois-ci que l'ensemble $\mathcal{S}$ du système $\mathcal{S}_1$ et du réservoir $\mathcal{S}_2$ constitue un système fermé de volume total V en contact avec un thermostat qui impose la température T.

4. Dorénavant on omettra l'indice 1 pour les propriétés du système en contact avec le réservoir de pression et de chaleur. Pour un système macroscopique, on admettra que la densité de probabilité $\mathcal{P}(V)$ est très piquée autour de la valeur la plus probable du volume, V^*. On en déduira que $\mathcal{P}(V)$ est une fonction gaussienne que l'on précisera. Utiliser cette distribution gaussienne du volume pour calculer la fluctuation relative :

$$\frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{\langle V \rangle}$$

5. Montrer que le résultat pour la fluctuation relative du volume s'obtient directement en calculant les moyennes $\langle V \rangle$ et $\langle V^2 \rangle$ à partir de leurs définitions dans l'ensemble isobarique.

6. L'enthalpie H du système peut s'exprimer comme la moyenne sur l'ensemble isobarique d'une grandeur que l'on précisera. En déduire l'expression de la chaleur spécifique à pression constante, C_p, comme fluctuation de l'enthalpie. Que peut-on dire sur le signe de C_p ?

7. Calculer la fonction de partition $\mathcal{Q}_N(P,T)$ pour un gaz parfait classique et en déduire l'équation d'état du gaz parfait ainsi que sa chaleur spécifique par atome à pression constante, $\frac{C_p}{Nk_B}$.

On rappelle que : $\displaystyle\int_0^\infty e^{-ax}\, x^n \, dx \; = \; \frac{n!}{a^{n+1}}$

N. B. *Les parties 4 à 7 ne dépendent pas de la réponse à la partie 3. De même les parties 6 et 7 peuvent être traitées indépendamment de la partie 4.*