

Tentative de correction de l'examen de physique statistique - PA102 - Juin 2016

1. L'indiscernabilité et la non-limitation du nombre de particules par sous-cellule conduisent pour une cellule à permuter les $g_i - 1$ parois avec les n_i particules donc $W_i = \frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!}$, soit pour l'ensemble $W = \prod_i W_i$. On peut simplifier ce résultat compte-tenu des hypothèses, en effet

$$W_i = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} = \frac{g_i(g_i + 1) \cdots (n_i + g_i - 1)}{n_i!} = \frac{g_i^{n_i} \left(1 + \frac{1}{g_i}\right) \cdots \left(1 + \frac{n_i-1}{g_i}\right)}{n_i!}$$

en négligeant devant 1 tous les termes du produit ayant g_i au dénominateur car $\frac{n_i}{g_i} \ll 1$, on trouve finalement $W_i = \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$ et donc $W = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$.

2. La distribution d'équilibre correspond au maximum de $\ln W_i$ sous les contraintes $N_g = \sum_i n_i = cste$ et $E_g = \sum_i n_i \varepsilon_i = cste$. Ce maximum est atteint lorsque $d \ln W_i + b dE + \alpha dN = 0$ où a et b sont deux multiplicateurs de Lagrange. Avec Stirling, on calcule $\ln W_i = \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i)$ puis $d \ln W_i = \sum_i dn_i \ln \frac{g_i}{n_i}$ et comme $dN_g = \sum_i dn_i$ et $dE = \sum_i \varepsilon_i dn_i$ il vient finalement $\ln \frac{g_i}{n_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$ soit $n_i^o = \lambda g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$ avec $\lambda = e^\alpha$ et $\beta = -b$. La conservation du nombre de particules s'écrit $N_g = \sum_i \lambda g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$ soit $\frac{N_g}{Z} = \lambda$. On trouve donc finalement $n_i^o = N_g \frac{g_i}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i}$. Finalement comme $E = \sum_i n_i \varepsilon_i$ on trouve $E = \frac{N_g}{Z} \sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = \frac{N_g}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} (-\sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}) = -N_g \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$.
3. La relation de Boltzmann donne $S = k_B \ln W$ donc à l'équilibre

$$\begin{aligned} S &= k_B \sum_i \left(n_i^o \ln \frac{g_i}{n_i^o} + n_i^o \right) = N_g k_B + k_B \sum_i \left(n_i^o \beta \varepsilon_i + n_i^o \ln \left(\frac{Z}{N_g} \right) \right) \\ &= N_g k_B + k_B \beta E + N_g k_B \ln \left(\frac{Z}{N_g} \right) = k_B \beta \left[\frac{N_g}{\beta} + E + \frac{N_g}{\beta} \ln \left(\frac{Z}{N_g} \right) \right] \end{aligned}$$

On en déduit $F = E - TS = E - \frac{S}{k_B \beta} = -\frac{N_g}{\beta} \left[1 + \ln \left(\frac{Z}{N_g} \right) \right]$

4. $dF = dE - TdS - SdT = -PdV + \mu dN - SdT$ soit $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T}$ et $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T}$ ainsi

$$\mu = \frac{\partial}{\partial N_g} \left[-\frac{N_g}{\beta} - \frac{N_g}{\beta} \ln(Z) + \frac{N_g}{\beta} \ln(N_g) \right] = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{Z}{N_g} \right)$$

et

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{N_g}{\beta} - \frac{N_g}{\beta} \ln(Z) + \frac{N_g}{\beta} \ln(N) \right]_{N,\beta} = -\frac{N_g}{\beta} \left[\frac{\partial \ln(Z)}{\partial V} \right]_{N,\beta}$$

5. Comme $Z = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$ il vient $P = \frac{N_g}{\beta V}$ et donc $\mu = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{(2\pi m)^{3/2}}{\beta^{5/2} P h^3} \right) = k_B T \ln \left(\frac{P}{P_o} \right)$ avec $P_o = \frac{(2\pi m)^{3/2} k_B^{5/2}}{h^3} T^{5/2}$ donc $\alpha = \frac{(2\pi m)^{3/2} k_B^{5/2}}{h^3}$.

6. Les niveaux d'énergie de vibration d'une molécule diatomique sont non dégénérés, la fonction de partition est simplement $Z_{\text{vib}} = \sum_n \exp(-\beta \varepsilon_{\text{vib},n}) = \exp(-\beta \hbar \omega / 2) \sum_n \exp(-n\beta \hbar \omega) = \exp(-\beta \hbar \omega / 2) \sum_n x^n$ avec $x = \exp(-\beta \hbar \omega) < 1$. On peut donc sommer la série géométrique : en allant jusqu'à l'infini on trouve

$$Z_{\text{vib}} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{e^{+\beta \hbar \omega / 2} - e^{-\beta \hbar \omega / 2}} = \frac{1}{2 \text{sh}(\beta \hbar \omega / 2)} \quad \blacksquare$$

7. La fonction de partition totale est multiplicative, elle s'écrit $Z = Z_{\text{tr}} \times Z_{\text{rot}} \times Z_{\text{vib}}$. Donc $P = -\frac{N_g}{\beta} \left[\frac{\partial \ln(Z_{\text{tr}})}{\partial V} + \frac{\partial \ln(Z_{\text{rot}})}{\partial V} \right]_{N,\beta}$ et comme Z_{rot} ne dépend pas de V , le résultat est inchangé pour la pression.

8. Pour un gaz parfait diatomique, $\ln Z_{\text{rot}} = -\ln(\beta k_B \theta_{\text{rot}}) + \frac{1}{3} \beta k_B \theta_{\text{rot}} + \frac{1}{90} (\beta k_B \theta_{\text{rot}})^2 + o(\beta k_B \theta_{\text{rot}})^2$ et $Z_{\text{vib}} = [2 \text{sh}(\frac{1}{2} \beta k_B \theta_{\text{vib}})]^{-1}$

(a) A température ambiante pour l'azote $\beta k_B \theta_{\text{rot}} \gg 1$ et $\beta k_B \theta_{\text{vib}} \ll 1$, il ne faut prendre en compte que la rotation de la molécule de diazote.

(b) Le potentiel chimique est affecté par la rotation de la molécule.

$$\mu^{\text{dia}} = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{Z_{\text{tr}}}{N_g} \right) - \frac{1}{\beta} \ln(Z_{\text{rot}}) = \mu^{\text{mono}} - \frac{1}{3} k_B \theta_{\text{rot}} + k_B T \ln \left(\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} \right) - \frac{k_B T}{90} \left(\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 + o(\beta k_B \theta_{\text{rot}})^2$$

à température ambiante ($T \simeq 300$ K) on a $k_B T \simeq \frac{1}{40}$ eV et $\theta_{\text{rot}} \simeq 3$ K, avec $\alpha = 3 \times 10^5$ Pa·K^{-5/2} donc on peut calculer

$$\mu^{\text{dia}} [\text{eV}] = \underbrace{\mu^{\text{mono}} [\text{eV}]}_{-0,38} - \underbrace{\frac{1}{3} k_B \theta_{\text{rot}}}_{8,3 \cdot 10^{-5}} + \underbrace{k_B T \ln \left(\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} \right)}_{-0,12} - \underbrace{\frac{k_B T}{90} \left(\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2}_{8,3 \cdot 10^{-8}} + o(\beta k_B \theta_{\text{rot}})^2$$

A température et pression ambiante la contribution de la rotation du diazote à son potentiel chimique est principalement due au terme $k_B T \ln \left(\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} \right) \simeq -0,11$ eV qui est le seul notable devant les $-0,38$ eV de μ^{mono} . En combinant les deux logarithmes il vient

$$\mu^{\text{dia}} \simeq k_B T \ln \left(\frac{P}{\alpha T^{5/2}} \right) + k_B T \ln \left(\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} \right) = k_B T \ln \left(\frac{P}{P'_o} \right) \text{ avec } P'_o = \frac{\alpha}{\theta_{\text{rot}}} T^{7/2}$$

9. Il s'agit simplement du nombre de permutations entre les $N-n$ sites vides et les n sites occupés, soit $W_a = \frac{(n+N-n)!}{(N-n)!n!} = \frac{N!}{(N-n)!n!}$ dans l'hypothèse des grands nombres $\ln W_a \simeq N \ln N - N - (N-n) \ln(N-n) + N - n - n \ln n + n = n \ln \left(\frac{N}{n} - 1 \right) - N \ln \left(1 - \frac{n}{N} \right)$
10. L'équilibre correspond au maximum du nombre de complexions sous la contrainte $E = -n\varepsilon = \text{cste}$ et $n = \text{cste}$. On calcule

$$d \ln W_a = dn \ln(N-n) + dn - dn \ln n - dn = dn \ln \left(\frac{N}{n} - 1 \right)$$

les contraintes imposées conduisent à l'équilibre à la relation $d \ln W_a^{\text{eq}} + Adn + BdE = 0$ soit $dn \left[\ln \left(\frac{N}{n^{\text{eq}}} - 1 \right) - B\varepsilon + A \right] = 0$ soit

$$n^{\text{eq}} = \frac{N}{\exp(B\varepsilon - A) + 1}$$

Il s'agit d'une statistique de type Fermi-Dirac, c'est normal car on a la même contrainte d'exclusion que pour les fermions mais elle apparaît ici pour d'autres raisons : une fois que le site est occupé il ne peut plus recevoir d'autre particule.

11. Il suffit d'explicitier n à l'équilibre dans la relation de Boltzmann soit $S = k_B \ln W_a^{\text{eq}} = -Bk_B E - Ak_B n^{\text{eq}} + k_B N \ln(1 + \exp(A - B\varepsilon))$ soit $E = \Phi - \frac{1}{Bk_B} S$. Le premier principe donne $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,n}$ si $\Phi = \Phi(T, V, n)$ il vient $B = -\frac{1}{k_B T} = -\beta$. Donc finalement $\Phi = E - TS$ est l'énergie libre du système. En prenant sa différentielle on trouve $d\Phi = dE - TdS - SdT = -PdV + \mu dn - SdT$ on a donc $\Phi = \Phi(T, V, n)$ ce qui confirme l'hypothèse.
12. Attendu que $\Phi = E - TS = \frac{A}{\beta} n^{\text{eq}} - \frac{N}{\beta} \ln(1 + \exp(A - B\varepsilon))$ et que $\mu^{\text{eq}} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n^{\text{eq}}} \right)_{V,T}$ si $\frac{N}{\beta} \ln(1 + \exp(\beta\varepsilon - A))$ est indépendant de n il vient $\mu^{\text{eq}} = \frac{A}{\beta}$ soit $A = \beta\mu^{\text{eq}}$ et donc

$$n^{\text{eq}} = \frac{N}{\exp[-\beta(\varepsilon + \mu^{\text{eq}})] + 1} \implies e^{\beta\mu^{\text{eq}}} = \frac{n^{\text{eq}}}{N - n^{\text{eq}}} e^{-\beta\varepsilon}$$

13. L'égalité des potentiels chimiques s'écrit $P = P_o(T) \frac{n^{\text{eq}}}{N - n^{\text{eq}}} e^{-\beta\varepsilon}$ soit $n^{\text{eq}} = \frac{N}{1 + \frac{P_o(T)}{P} e^{-\beta\varepsilon}}$. Sur une isotherme $P_o(T)$ et $e^{-\beta\varepsilon}$ sont constantes ainsi $n^{\text{eq}}(P) = \frac{N}{1 + \frac{P_o(T)}{P}}$. On remarque immédiatement que $n^{\text{eq}} \rightarrow 0$ si $P \rightarrow 0$ et $n^{\text{eq}} \rightarrow N$ si $P \rightarrow +\infty$: le modèle est à peu près réaliste car si $P = 0$ les particules du gaz sont figées et ne peuvent plus être adsorbées, par contre si P est très grand, l'agitation thermique du à la grande pression exercée par le gaz sur la surface du solide permettra une adsorption complète. Un calcul donne $\left(\frac{dn^{\text{eq}}}{dP} \right)_T = \frac{NP'_o}{P^2 \left(1 + \frac{P_o(T)}{P} \right)^2} > 0$ Les isothermes de $n^{\text{eq}}(P)$

sont donc des fonction croissantes. La pente à l'origine est non nulle elle vaut $\frac{N}{P'_o} = \frac{N}{P_o(T)} e^{\beta\varepsilon} = \frac{Nh^3}{(2\pi m)^{3/2} \beta^{5/2}} e^{\beta\varepsilon}$.

14. Si l'on fait l'hypothèse que le nombre N de site adsorbants et le nombre N_{tot} d'atomes constituant le solide vérifient une relation de la forme $N = f(T) N_{\text{tot}}$. En considérant la masse molaire M de l'adsorbant et celle M_a du gaz adsorbé on a $x = \frac{m_a}{m} = \frac{n}{N_{\text{tot}}} \frac{M_a}{M} = \frac{nf(T)}{N} \frac{M_a}{M}$ donc

$$x = \frac{f(T)}{1 + \frac{P_o(T)}{P} e^{-\beta\varepsilon}} \frac{M_a}{M} \implies P(T) = x [a(T) + bP] \text{ avec } a(T) = \frac{M}{M_a} \frac{P_o(T)}{f(T)} e^{-\beta\varepsilon} \text{ et } b(T) = \frac{M}{M_a f(T)}$$

15. Avec les résultats obtenus on trouve que $c(T) = \frac{a(T)}{b(T)} = P_o(T) e^{-\beta\varepsilon}$ donc $\frac{c(T_1)}{c(T_2)} = \frac{P_o(T_1)}{P_o(T_2)} e^{(\beta_2 - \beta_1)\varepsilon}$. Nous avons vu que $P_o(T) = \alpha T^{5/2}$ donc

$$\frac{c(T_1)}{c(T_2)} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{7/2} e^{(\beta_2 - \beta_1)\varepsilon} \implies \varepsilon = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} k_B \left[\ln \left(\frac{c_1}{c_2} \right) + \frac{7}{2} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \right]$$

soit numériquement avec $T_1 = 293$ K, $T_2 = 196$ K, $c_1 = \frac{8,38 \times 10^{-4}}{4,4} = 1,9 \times 10^{-4}$ et $c_2 = \frac{1,48 \times 10^{-4}}{6,6} = 2,2 \times 10^{-5}$

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{293 \times 196}{97} \times 1,4 \cdot 10^{-23} \times \left[\ln \left(\frac{1,9 \times 10^{-4}}{2,2 \times 10^{-5}} \right) + \frac{7}{2} \ln \left(\frac{196}{293} \right) \right] \\ &= 8,3 \cdot 10^{-21} \times [-2,45 - 1,41] = 2,9 \times 10^{20} \text{ J} = 3,2 \times 10^{-1} \text{ eV} \end{aligned}$$

L'énergie thermique à température ambiante est de l'ordre de $k_B T \simeq 2,6 \times 10^{-2}$ eV elle n'est pas suffisante pour désadsorber efficacement l'azote qui peut donc rester piégé sur le charbon de bois.