

Cours 15 – Un peu de quantique dans le gaz parfait

Survol:

- propriétés de la fonction de partition
- quelques explications quantiques au sujet du gaz parfait classique
- fonction de partition d'un gaz parfait
- modes internes en TP

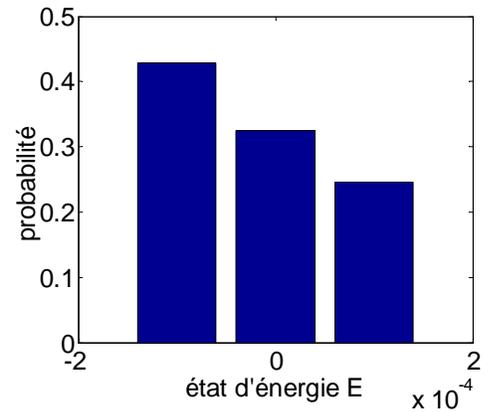
propriétés de la fonction de partition

Pour un système en équilibre à température T avec un réservoir:

- On peut calculer la fonction de partition;
- Ceci nous permet d'évaluer (facilement) plusieurs paramètres tels que la moyenne de E , p , S , et leur dispersion.

Même lorsque le système n'est pas en contact avec un réservoir, s'il est isolé et à énergie fixe mais constituée d'un grand nombre d'éléments, la fonction de partition permet de calculer les paramètres à partir de sa température comme s'il l'était.

Si on connaît l'interaction entre particules, on peut trouver les états quantiques du système et évaluer la fonction de partition. (Bien qu'il soit facile de le faire, par exemple, pour un gaz sans interaction entre particules, cela peut devenir très difficile pour un système avec interactions complexes, e.g. un liquide.)



Un peu de quantique dans le gaz parfait classique

Pour un gaz parfait classique constitué de N molécules, un état peut être décrit par une cellule de taille infinitésimale dans l'espace des phases.

$$d^3 \vec{r} d^3 \vec{p} = (dx dy dz)(dp_x dp_y dp_z)$$

Le nombre d'états accessibles au système lorsqu'il est dans l'intervalle d'énergie $[E, E + \delta E]$ peut alors être calculé en effectuant l'intégrale

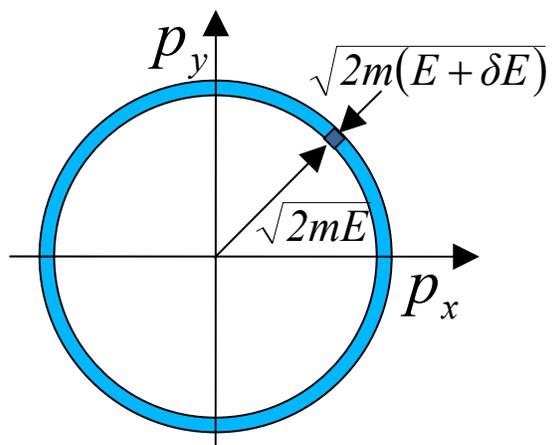
$$\Omega(E) \propto \int_E^{E+\delta E} \dots \int_E^{E+\delta E} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \dots d^3 \vec{r}_N d^3 \vec{p}_1 d^3 \vec{p}_2 \dots d^3 \vec{p}_N$$

comme la position n'influence pas l'énergie (pas d'interactions), l'intégrale sur chaque élément $d^3 \vec{r}$ équivaut au volume V du gaz.

Par contre, la quantité de mouvement est limitée par ce que nous avons représenté par une "coquille" en $3N$ dimensions dont le rayon au carré est

$$2mE = \sum_{i=1}^N |\vec{p}_i|^2 = \sum_{i=1}^N (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2)$$

L'intégrale sur ces éléments équivaut à la surface d'une "hyper-coquille" multipliée par son épaisseur selon δE .

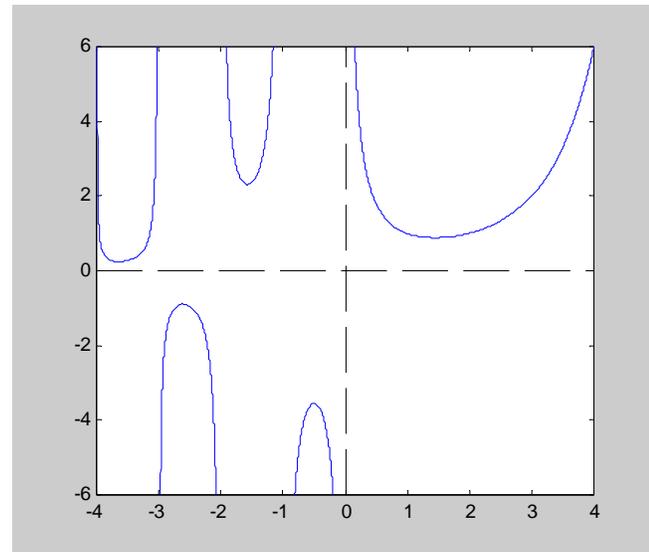
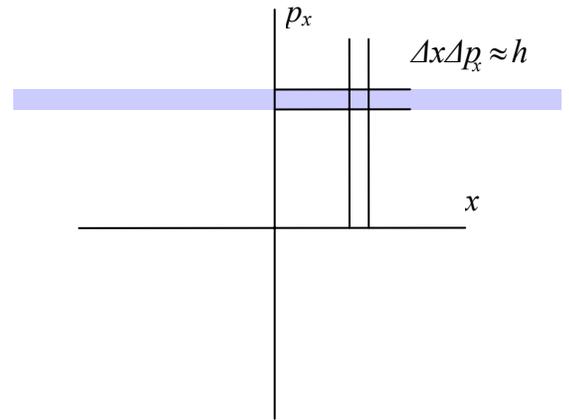


Classiquement, la taille d'un état pour une particule est infinitésimale.

Cependant, du point de vue quantique, le principe d'incertitude de Heisenberg nous indique que suivant chaque dimension de l'espace, l'incertitude Δx sur la position x d'une particule multipliée par l'incertitude Δp_x sur sa quantité de mouvement p_x est de l'ordre de h , la constante de Planck. En d'autres termes, le volume qu'occupe le "paquet d'ondes" d'une particule dans l'espace des phases est h^3 . Ainsi, les états accessibles passent d'une taille infinitésimale à une taille finie.

Pour un gaz parfait, la coordonnée x peut prendre n'importe quelle valeur selon la taille du volume dans cette direction. La coordonnée p_x est limitée par l'énergie et les autres valeurs de $p_{x,i}$.

Fonction de partition d'un gaz parfait {notes manuscrites}



L'équation prédit une augmentation de l'entropie lors du retrait de la partition, mais une diminution lorsqu'on l'ajoute; ceci violerait le 2e principe. L'équation serait vraie si on mélangeait des gaz non identiques (mais de même masse m et température T). Le mélange augmente l'entropie, les molécules n'ayant qu'une probabilité infime de se retrouver spontanément tout ensemble de leur côté initial. L'ambiguïté vient donc du fait que nous avons considéré chaque particule comme étant distinguable. Or, du point de vue quantique, l'échange de deux particules identiques n'a aucun effet: les molécules d'un même gaz sont indistinguables.

$$n! = \Gamma(n + 1)$$

$$\Gamma(n + 1) = \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx$$

S'il y a N atomes, il y a donc $N!$ permutations qui représentent en réalité le même état:

$$\Omega = \frac{\Omega_{dist}}{N!} \approx \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (2mE)^{3N/2}$$

ou $\ln \Omega = \ln \Omega_{dist} - N \ln N + N$

et $S = Nk(\ln V - \ln \nu) + k(-N \ln N + N)$

$$= Nk \left(\ln \frac{V}{N} - \ln \nu + \frac{5}{2} \right)$$

Aussi, $Z = Z_{dist}/N! \Rightarrow \ln Z = \ln Z_{dist} - N \ln N + N$

donc $\ln Z = N(\ln V - \ln N - \ln \nu + 1)$

À retenir

- Si on change le référentiel d'énergie, les probabilités et l'entropie restent les mêmes
- (pourquoi) une particule occupe un volume h^3 dans l'espace des phases.
- fonction de partition pour une seule molécule d'un gaz parfait:

$$\zeta = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} Z_{interne}$$

- ... et pour N molécules identiques

$$Z = \frac{\zeta^N}{N!}$$

Modes internes en TP
