

## EXAMEN DE PHYSIQUE STATISTIQUE I

Mercredi 29 Août 2018

*Durée de l'épreuve : 1h30.**L'utilisation de documents, téléphones portables, ... est interdite. Calculatrices autorisées.***Recommandations :**Lisez attentivement l'énoncé et rédigez *succinctement* et *clairement* votre réponse.Vérifiez vos calculs (analyse dimensionnelle, etc) ; n'oubliez pas de vous **relire**.Pensez aux **informations en annexe**.**Défauts dans les solides**

On s'intéresse à deux types de défauts présents dans les cristaux et qui contribuent à leurs propriétés thermodynamiques. On travaillera dans *l'ensemble microcanonique*. Leurs mécanismes de création sont représentés ci-dessous :

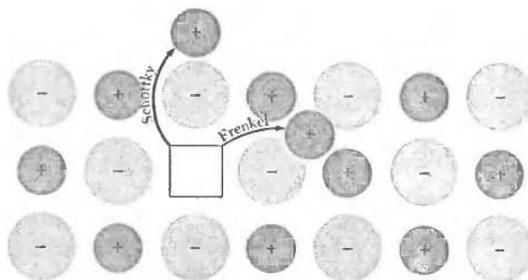


FIGURE 1 : Les défauts de Schottky et de Frenkel. *D'après Charles Kittel, Introduction to solid state physics, Wiley&Son.*

**Lacunes de Schottky**

Les défauts de Schottky correspondent à des lacunes atomiques au sein du réseau cristallin. Des atomes quittent leurs positions aux nœuds du réseau et migrent vers la surface (voir la figure 1). On considérera que l'état du cristal est caractérisé par l'occupation des  $N$  sites cristallin par des atomes. Localement, un site occupé correspond à une énergie de référence prise à zéro, tandis que l'absence d'un atome diminue la cohésion cristalline et coûte une énergie  $\varepsilon_S > 0$  (proche de l'énergie à fournir pour extraire un atome du cristal). Dans la suite, on négligera les effets de surface et on considérera que les excitations thermiques créent  $n$  lacunes parmi les  $N$  sites.

1. Décrire un micro-état du système et donner son énergie  $E$ .
2. Quel est le nombre  $\Omega_S$  de microétats de même énergie  $E$  ?
3. Rappeler l'expression de l'entropie  $S$  de Boltzmann. Calculer l'entropie du cristal dans la limite où  $n \gg 1$  et  $N - n \gg 1$ .

4. (a) Définir la température microcanonique  $T$ .  
 (b) En déduire que la densité  $d$  de lacunes vaut

$$d = \frac{n}{N} = \frac{1}{e^{\varepsilon_S/k_B T} + 1} .$$

- (c) Simplifier cette relation dans la limite de faible densité  $n \ll N$ .  
 5. (a) Exprimer l'énergie comme fonction de la température.  
 (b) Définir la capacité calorifique  $C_V(T)$  associée aux lacunes, puis montrer qu'elle se met sous la forme

$$C_V(T) = N k_b \frac{(\Theta_S/T)^2}{\text{ch}^2(\Theta_S/T)} , \quad \text{où l'on donnera } \Theta_S \text{ en fonction de } \varepsilon_S \text{ et } k_B. \quad (1)$$

- (c) Étudier le comportement à basse température  $T \ll \Theta_S$ .  
 (d) On donne  $\varepsilon_S \simeq 1\text{eV} \simeq 2 \times 10^{-19}\text{J}$ . Rappeler la valeur de  $k_B$  puis estimer l'ordre de grandeur de la température  $\Theta_S$ . Quel est, d'après-vous, le régime de validité de la description proposée ? En particulier, que pourrait-il se passer pour  $T \gtrsim \Theta_S$  ?

## Déplacements interstitiels de Frenkel

On s'intéresse maintenant aux défauts de Frenkel. À l'intérieur du réseau cristallin, il existe des sites interstitiels dans lesquels les atomes peuvent se loger bien que cela soit énergétiquement moins favorable. On notera  $N_i$  le nombre de sites interstitiels accessibles. Un défaut de Frenkel correspond au transfert d'un atome depuis un des  $N$  sites du réseau vers un des  $N_i$  sites interstitiels (voir figure 1). Il en coûte une énergie élémentaire  $\varepsilon_F > 0$  par défaut. On notera  $n$  le nombre de défauts créés et on supposera  $N$  et  $N_i$  fixés et du même ordre de grandeur.

6. Décrire les microétats du système et exprimer leur énergie.  
 7. Quel est le nombre  $\Omega_F$  de microétats de même énergie totale  $E$  ?  
 8. Montrer que l'entropie prend la forme suivante dans la limite  $n \gg 1$  :

$$S \simeq k_B [N \ln N + N_i \ln N_i - 2n \ln n - (N - n) \ln(N - n) - (N_i - n) \ln(N_i - n)] .$$

9. En déduire l'expression de la température  $T$  en fonction des données et de  $n$ .  
 10. Montrer alors que dans la limite de basse densité  $n \ll N$ , la densité de défauts  $d_F = n/N$  suit la loi

$$d_F \simeq \sqrt{d_i} e^{-\Theta_F/T} ,$$

où l'on donnera les expressions de  $d_i$  et de  $\Theta_F$  en fonction des données.

# Distribution des vitesses relatives dans un gaz

On désignera par  $\bar{f}$  la valeur moyenne de la quantité  $f$ .

L'étude des collisions entre molécules intervient dans la description des processus de diffusion et des réactions chimiques. Elle conduit naturellement à s'intéresser à la distribution de la vitesse relative entre deux molécules. On rappelle que la densité de probabilité qu'une molécule de masse  $m$  ait une vitesse  $\vec{v}$  à  $d^3\vec{v}$  près est donnée par la distribution de Maxwell-Boltzmann

$$p(\vec{v}) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m\vec{v}^2/2k_B T}, \quad \text{avec } T \text{ la température.} \quad (2)$$

1. Montrer que  $p(\vec{v}) = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$  avec  $f(v_i)$  une densité de probabilité normalisée. Déterminer  $\bar{v}_x$  et  $\bar{v}^2$  en fonction de  $m$  et  $k_B T$ .

Soit deux molécules  $a$  et  $b$ , de masse respective  $m_a$  et  $m_b$ , et dont les vitesses sont distribuées selon la loi (2) correspondante et notée respectivement  $p_a(\vec{v}_a)$  et  $p_b(\vec{v}_b)$ . On rappelle que la vitesse relative est alors définie par  $\vec{v}_r = \vec{v}_b - \vec{v}_a$  et la vitesse du centre de masse  $G$  par  $\vec{v}_G = \frac{m_a}{M}\vec{v}_a + \frac{m_b}{M}\vec{v}_b$  avec  $M = m_a + m_b$  la masse totale. Pour l'énergie cinétique, on a le résultat

$$\frac{m_a \vec{v}_a^2}{2} + \frac{m_b \vec{v}_b^2}{2} = \frac{M \vec{v}_G^2}{2} + \frac{\mu \vec{v}_r^2}{2}, \quad \text{où } \mu = m_a m_b / M \text{ est la masse réduite.} \quad (3)$$

Les vitesses des molécules étant indépendantes, on peut écrire la densité de probabilité d'avoir  $\vec{v}_a$  et  $\vec{v}_b$  sous la forme  $p(\vec{v}_a, \vec{v}_b) = p_a(\vec{v}_a)p_b(\vec{v}_b)$ . Enfin, on admet que  $d^3\vec{v}_a d^3\vec{v}_b = d^3\vec{v}_G d^3\vec{v}_r$ .

2. (a) Déterminer la densité de probabilité  $p(\vec{v}_G, \vec{v}_r)$  d'avoir  $\vec{v}_G$  et  $\vec{v}_r$ .  
(b) Montrer que la loi de distribution des vitesses relatives est

$$p(\vec{v}_r) = \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\mu \vec{v}_r^2 / 2k_B T}. \quad (4)$$

3. Montrer que le module  $v_r = \|\vec{v}_r\|$  de la vitesse relative est, lui, distribué selon

$$g(v_r) = \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v_r^2 e^{-\mu v_r^2 / 2k_B T}. \quad (5)$$

4. En déduire que  $\bar{v}_r = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{\mu}}$ . Discuter le cas de molécules  $a$  et  $b$  identiques.

## Formulaire

- Formule de Stirling : pour  $N$  entier,  $\ln N! \simeq N \ln N - N$ .

- $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2/2} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{a}}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2/2} dx = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{2\pi}{a}}, \quad \int_0^{+\infty} x^3 e^{-ax^2/2} dx = \frac{2}{a^2}.$