

EXAMEN FINAL DE PHYSIQUE STATISTIQUE  
10 mai 2019

*Durée de l'épreuve : 3 heures.*

*L'utilisation de documents, téléphones portables, calculatrices, ... est interdite.*

**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 ⚠**

## 1 Loi d'action de masse

On considère une boîte de volume  $V$  contenant  $n$  types de molécules  $X_1, \dots, X_n$  à température  $T$ . On supposera que les interactions peuvent être négligées et l'on traitera les différents gaz comme des *gaz parfaits classiques*.

- 1/ Nous notons  $z_i(T, V)$  la fonction de partition canonique d'une molécule  $X_i$ . Justifier (brièvement) qu'elle est de la forme  $z_i(T, V) = V \zeta_i(T)$ . Dédurre la fonction de partition canonique  $Z_i$  du gaz de molécules  $X_i$  en fonction de  $V$  et de  $\zeta_i(T)$  et du nombre  $N_i$  de ces molécules.
- 2/ Donner l'expression de la fonction de partition  $Z(T, V, N_1, \dots, N_n)$  décrivant les  $n$  gaz puis l'énergie libre correspondante  $F(T, V, N_1, \dots, N_n)$ .
- 3/ Rappeler la définition du potentiel chimique canonique. Soit  $n_i = N_i/V$  la densité moyenne de molécules  $X_i$ . Montrer que le potentiel chimique des molécules  $X_i$  est donné par

$$\mu_i(T, n_i) = k_B T \ln(n_i/\zeta_i(T)) . \quad (1)$$

On considère maintenant qu'il existe *une* réaction chimique entre les molécules, ce qu'on écrit symboliquement

$$\sum_{i=1}^n \nu_i X_i = 0 \quad (2)$$

où les  $\nu_i$  sont les coefficients stœchiométriques. Par exemple, pour la réaction  $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ , on choisira  $\nu_1 = -1$  pour  $X_1 \equiv N_2$ ,  $\nu_2 = -3$  pour  $X_2 \equiv H_2$  et  $\nu_3 = +2$  pour  $X_3 \equiv NH_3$ . Quand la réaction se produit, les nombres de molécules varient en proportion des coefficients stœchiométriques :  $dN_1/\nu_1 = dN_2/\nu_2 = \dots = dN_n/\nu_n$ .

- 4/ Exprimer la variation d'énergie libre  $dF$  en fonction des  $dN_i$  (à  $T$  et  $V$  fixés). Justifier que l'équilibre correspond à la condition sur les potentiels chimiques

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i = 0 . \quad (3)$$

- 5/ Dédurre que les densités sont reliées par la **loi d'action de masse**

$$\prod_{i=1}^n n_i^{\nu_i} = K(T) \quad (4)$$

où  $K(T)$  est seulement fonction de  $T$  (et des paramètres microscopiques), qu'on exprimera en fonction des  $\zeta_i(T)$ .

6/ On considère la réaction de dissociation de l'azote,  $2\text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2$ .

a) Calculer explicitement la fonction de partition pour *un* atome d'azote. Si l'on écrit  $\zeta_1(T) = 1/\lambda_T^3$ , donner l'expression de  $\lambda_T$  en fonction de  $T$  et de la masse atomique  $m_{\text{N}} \simeq 14 m_p$ .

b) Les molécules  $\text{N}_2$  sont caractérisées par une température de rotation  $T_{\text{rot}} = 2.9 \text{ K}$ , une température de vibration  $T_{\text{vib}} = 3374 \text{ K}$  et l'énergie de liaison  $\varepsilon_0 = 9.8 \text{ eV}$ . Si l'on considère des températures telles que  $T_{\text{rot}} \ll T \ll T_{\text{vib}}$ , justifier la forme

$$\zeta_2(T) = \frac{2^{3/2}}{\lambda_T^3} \frac{T}{2T_{\text{rot}}} e^{\varepsilon_0/(k_B T)} \quad (5)$$

(i.e. discuter sans calcul l'origine des différents termes, ou l'absence d'autres termes).

c) Déduire  $K(T)$  en fonction des paramètres microscopiques.

7/ La chaleur de réaction  $Q_V$  (énergie libérée à chaque réaction) est donnée par la **loi de van't Hoff**

$$\frac{\partial \ln K(T)}{\partial T} = \frac{Q_V}{k_B T^2}. \quad (6)$$

( $Q_V > 0$  pour une réaction endothermique et  $Q_V < 0$  pour une réaction exothermique). Donner l'expression de la chaleur de réaction pour  $2\text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2$ . Interpréter le résultat (les différents termes et le signe de  $Q_V$ ).

## 2 Ferromagnétisme à basse température

Dans ce problème nous montrons que la nature du paramètre d'ordre (scalaire ou vectorielle) affecte significativement les propriétés de basse énergie d'un matériau ferromagnétique.

**A. Modèle d'Ising.**— Le modèle d'Ising permet de décrire la transition Para/Ferromagnétique, en modélisant les spins d'un solide cristallin comme des variables binaires  $\sigma_i = \pm 1$ , ce qui est justifié si les couplages entre spins sont très anisotropes :

$$H_{\text{Ising}} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - B \sum_i \sigma_i \quad \text{pour } J > 0, \quad (7)$$

où la somme porte sur les liens du réseau cristallin, i.e. sur les couples de sites voisins.

1/ **Préliminaire : cristal paramagnétique ( $J = 0$ ).**— Calculer la fonction de partition canonique pour  $J = 0$ . Déduire l'expression de l'aimantation moyenne par spin, notée  $m \stackrel{\text{def}}{=} \overline{\sigma_i^c}$ , en fonction de  $B$ .

2/ **Champ moyen.**— Pour  $J > 0$ , le champ local vu par le spin  $i$  est  $B_i^{\text{loc}} = B + J \sum_{j \in \text{voisins}(i)} \sigma_j$ .

Déduire l'équation auto-cohérente pour  $m$  en remplaçant  $B$  par le champ moyen local  $\overline{B_i^{\text{loc}}}$  dans l'expression de  $m$  obtenue au 1/ ; on notera  $q$  le nombre de voisins d'un spin. Montrer qu'à  $B = 0$ , cette équation prend la forme  $m = \text{th}(m T_c/T)$  et donner l'expression de  $T_c$ .

3/ En utilisant une approche perturbative (i.e. en cherchant la solution sous la forme  $m = 1 - \delta m$  avec  $\delta m \ll 1$ ), montrer que le comportement de basse température (à  $B = 0$ ) est donné par

$$m(T) \simeq 1 - 2 e^{-2T_c/T} \quad \text{pour } T \ll T_c. \quad (8)$$

Comment interpréter ce comportement limite ? Justifier l'apparition de l'échelle d'énergie  $2k_B T_c$  dans l'exponentielle.

**B. Ondes de spin et magnons.**— Dans la suite du problème, on se place dans le cadre d'un modèle qui tient compte de la nature **vectorielle** de l'aimantation ( $\vec{\sigma}_i \in \mathbb{R}^3$ ). Supposant une interaction isotrope entre spins, on a :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j \quad \text{avec } \|\vec{\sigma}_i\| = 1. \quad (9)$$

À  $T = 0$ , les spins pointent tous dans une même direction  $\vec{\sigma}_i = \vec{M} \equiv M_0 \vec{u}_z$ . À basse température, les fluctuations thermiques peuvent être analysées en termes de fluctuations de spin autour de la direction  $\vec{M}$ , se décomposant sur les **modes propres** de l'hamiltonien, appelés des « ondes de spins » (pour  $N$  spins, il y a  $2N$  modes propres). L'hamiltonien prend la forme de la somme de  $2N$  hamiltoniens d'**oscillateurs harmoniques indépendants** de fréquences propres  $\omega_{\vec{k}}$ , dont on peut montrer qu'elles présentent le comportement quadratique  $\hbar\omega_{\vec{k}} \propto JM_0 \vec{k}^2$  pour  $\|\vec{k}\| \rightarrow 0$  (cf. Fig. 1). Un modèle simple pour la **densité de modes propres** est (en 3D)

$$\rho(\omega) = c N \left( \frac{\hbar}{JM_0} \right)^{3/2} \sqrt{\omega} \quad \text{pour } \omega \in [0, \omega_D] \quad (10)$$

où  $c$  est une constante sans dimension et  $\omega_D$  une fréquence de coupure liée au réseau.

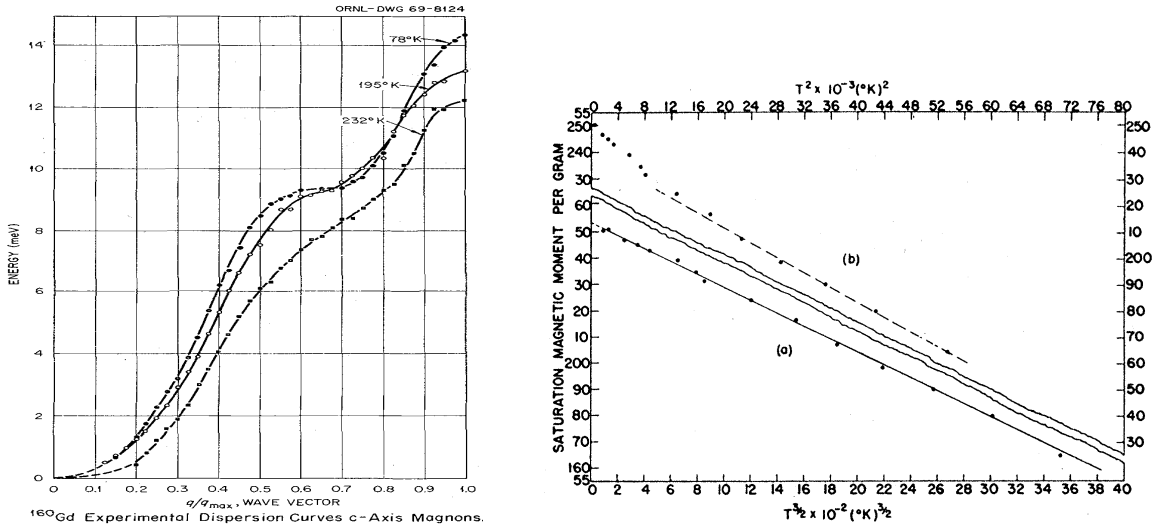


FIGURE 1 : **À gauche** : relation de dispersion ( $\hbar\omega_{\vec{q}}$  en fonction de  $q_z$ ) des modes magnons dans le gadolinium (Gd) ; figure tirée de : W. C. Koelher *et al.*, *Neutron scattering experiments on Gadolinium*, J. Physique Colloques **32**(C1), pp. 296 (1971). **À droite** : Aimantation de Gd en fonction de  $T^{3/2}$  pour  $T \in [20 \text{ K}, 250 \text{ K}]$  ; figure tirée de : J. F. Elliott *et al.*, *Some magnetic properties of Gadolinium metal*, Physical Review **91**, pp. 28 (1953).

Si les oscillateurs sont traités dans le cadre de la mécanique quantique, l'énergie du mode est donnée par

$$\varepsilon_n^{\text{mode}(\vec{k}, \eta)} = \hbar\omega_{\vec{k}} (n + 1/2) \quad \text{avec } n \in \mathbb{N} \quad (11)$$

où  $\eta \in \{+, -\}$  repère les deux modes associés à chaque vecteur d'onde  $\vec{k}$  et  $n$  est le nombre de quanta d'excitation du mode, appelés **magnons**.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Les *magnons* sont aux ondes de spins ce que les *phonons* sont aux modes de vibration du cristal.

- 1/ Calculer la fonction de partition canonique  $z_\omega$  d'un mode (un oscillateur harmonique *quantique*) de fréquence  $\omega$ .
- 2/ Dédire l'énergie moyenne du mode de fréquence  $\omega$  et montrer qu'elle peut s'écrire sous la forme  $\overline{\varepsilon_{\text{mode}}^c} = \hbar\omega (\bar{n}_\omega + 1/2)$  où  $\bar{n}_\omega$  est le nombre moyen de quanta d'excitation dans le mode (le facteur de Bose-Einstein), dont on donnera l'expression.
- 3/ Exprimer le nombre moyen de magnons  $\overline{N}_{\text{magn}}^c$  (i.e. le nombre moyen de quanta d'excitation pour tous les modes) comme une intégrale faisant intervenir  $\rho(\omega)$  et  $\bar{n}_\omega$ . Dédire  $\overline{N}_{\text{magn}}^c$  en fonction de  $T$  pour  $k_B T \ll \hbar\omega_D$ .
- 4/ **Loi de Bloch.**— Lorsque les fluctuations thermiques sont activées, on admet que l'aimantation diminue proportionnellement au nombre de magnons :

$$\frac{\overline{M_z^c}}{M_0} \simeq 1 - \frac{\overline{N}_{\text{magn}}^c}{N} \quad (12)$$

Dédire le comportement de l'aimantation aux basses températures, pour  $k_B T \ll \hbar\omega_D$ .

**C. Conclusion.**— Comment expliquer *physiquement* la différence des comportements pour  $T \rightarrow 0$ , obtenus avec les deux modèles décrits dans les parties **A** et **B**? Le gadolinium est un métal qui devient ferromagnétique sous la température de Curie  $T_c = 290.85\text{K}$ . La figure 1 montre l'aimantation spontanée en fonction de  $T^{3/2}$ . Comparer aux prédictions des deux modèles.

### 3 Gaz en rotation

Soit un microétat  $\ell$ , caractérisé par l'énergie  $E_\ell$  et la composante  $J_\ell^z$  du moment cinétique. Pour décrire le système à température  $T$  et en rotation à **vitesse angulaire constante**  $\omega$  (autour de l'axe  $\vec{u}_z$ ), on modifie la distribution canonique :

$$P_\ell^c = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\ell - \alpha J_\ell^z} \quad \text{avec} \quad Z \stackrel{\text{def}}{=} \sum_\ell e^{-\beta E_\ell - \alpha J_\ell^z} . \quad (13)$$

$\beta = 1/(k_B T)$  et  $\alpha$  est un paramètre relié à  $\omega$ , comme on le montrera plus bas.

- 1/ Supposant connue la fonction de partition  $Z$ , comment dédire l'énergie moyenne  $\overline{E^c} = \sum_\ell P_\ell^c E_\ell$  et le moment cinétique moyen  $\overline{J^z}^c = \sum_\ell P_\ell^c J_\ell^z$  ?

On considère un gaz parfait de  $N$  atomes de masse  $m$ , décrit dans le cadre de la mécanique *classique*. On note  $\vec{r}_i$  et  $\vec{p}_i = m\vec{v}_i$  la position et l'impulsion de l'atome  $i \in \{1, \dots, N\}$  dans le référentiel du laboratoire. Le gaz est contenu dans un cylindre en rotation de hauteur  $L$  et de rayon  $R$ . On se place dans le cadre de la mécanique *classique*.

- 2/ Décrire les microétats du gaz. Le moment cinétique du gaz est  $\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \times \vec{p}_i$ . Quelle forme prend la distribution (13) dans le cadre classique ?
- 3/ On note  $f(\vec{r}, \vec{v})$  la densité de probabilité pour qu'un atome dans le cylindre en rotation ait une position  $\vec{r} = (\vec{r}_\perp, z)$  et une vitesse  $\vec{v}$ . Montrer que

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = C \exp \left\{ -\beta \frac{m}{2} \left( \vec{v} + \frac{\alpha}{\beta} \vec{u}_z \times \vec{r} \right)^2 + \frac{m\alpha^2}{2\beta} r_\perp^2 \right\} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \|\vec{r}_\perp\| < R \\ z \in [0, L] \end{cases} \quad (14)$$

La constante  $C$  est une normalisation (pas demandée).

- 4/ En coordonnées cylindriques, on a :  $\vec{r} = r \vec{u}_r + z \vec{u}_z$  et  $\vec{v} = v_r \vec{u}_r + v_\theta \vec{u}_\theta + v_z \vec{u}_z = \dot{r} \vec{u}_r + r \dot{\theta} \vec{u}_\theta + \dot{z} \vec{u}_z$ . En analysant  $f(\vec{r}, \vec{v})$ , montrer que les distributions (13,14) décrivent le gaz en rotation si  $\alpha = -\beta \omega$ .
- 5/ Déduire la densité  $n(\vec{r})$  des atomes dans le cylindre. Après normalisation, montrer que

$$n(\vec{r}) = \frac{N}{V} \frac{\beta m \omega^2 R^2 / 2}{e^{\beta m \omega^2 R^2 / 2} - 1} \exp \left\{ +\beta \frac{m \omega^2}{2} \vec{r}_\perp^2 \right\} \quad (15)$$

où  $V$  est le volume du cylindre. Tracer l'allure du profil de densité en fonction de  $\|\vec{r}_\perp\| \in [0, R]$  pour  $m \omega^2 R^2 \ll k_B T$  et  $m \omega^2 R^2 \gg k_B T$ .

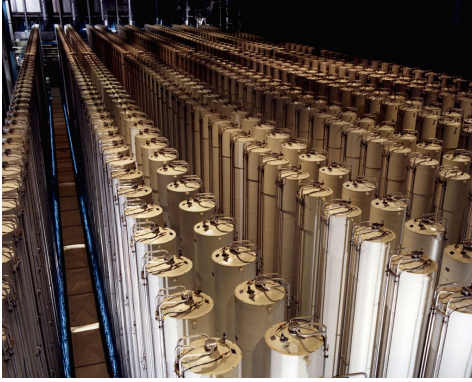


FIGURE 2 : Centrifugeuses permettant de concentrer l'isotope  $^{235}\text{U}$ .

- 6/ Le minerai d'uranium trouvé dans le sol contient 99.3 % de l'isotope  $^{238}\text{U}$  et 0.7 % de l'isotope  $^{235}\text{U}$ , qui est utilisé par l'industrie nucléaire, car fissile. Pour augmenter la concentration en  $^{235}\text{U}$ , on utilise des centrifugeuses (Fig. 2) dans lesquelles est injecté du gaz hexafluorure d'uranium  $\text{UF}_6$ .

On note  $n_{235}(r)$  et  $n_{238}(r)$  les densités de  $\text{UF}_6$  pour les deux isotopes. Où la concentration en  $^{235}\text{U}$  est-elle la plus importante dans le cylindre ? Comment doit-on procéder pour augmenter la concentration en  $^{235}\text{U}$  ?

**A.N. :** Les centrifugeuses sont des cylindres de  $L \approx 2$  m de haut et de  $R \approx 20$  cm de rayon (Fig. 2). Si une centrifugeuse tourne à  $\omega/(2\pi) = 6000$  tours/mn, calculer

$$\frac{n_{238}(R)/n_{235}(R)}{n_{238}(0)/n_{235}(0)}. \quad (\text{N.B. : calculatrice inutile})$$

---

## Annexe :

- Identité fondamentale de la *thermodynamique* :  $dE = T dS - p dV + \mu dN + \dots$
- Stirling  $\ln N! \simeq N \ln N - N$  pour  $N \gg 1$ .
- Constantes fondamentales :  $k_B \simeq 1.38 \times 10^{-23}$  J/K ;  $\hbar \simeq 10^{-34}$  J.s ;  $|q_e| \simeq 1.6 \simeq 10^{-19}$  C ; masse du proton  $m_p \simeq 1.67 \times 10^{-27}$  kg
- Intégrales :

$$\int_0^\infty \frac{dt t^{\alpha-1}}{e^t - 1} = \Gamma(\alpha) \zeta(\alpha)$$

où  $\Gamma(z)$  est la fonction gamma d'Euler ( $\Gamma(1) = 1$ ,  $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$  et  $\Gamma(z+1) = z \Gamma(z)$ ) et  $\zeta(z)$  la fonction zeta de Riemann ( $\zeta(3/2) \simeq 2.612$ ,  $\zeta(2) = \pi^2/6$ ,  $\zeta(3) \simeq 1.202$ ,  $\zeta(4) = \pi^4/90$ , etc).