

## EXAMEN FINAL DE PHYSIQUE STATISTIQUE

Mardi 2 Juin 2020, 8h30 - 12h30

Durée de l'épreuve : **4 heures** (incluant le QCM sur eCampus)  
 (ne pas attendre la dernière minute pour déposer votre copie sur eCampus).

L'utilisation de documents, calculatrices,... est autorisée (puisque vous êtes chez vous),  
 mais pas les communications avec d'autres personnes : **le travail est individuel.**

## Recommandations :

Lisez attentivement l'énoncé et **rédigez** clairement et *succinctement* votre réponse.  
 Vérifiez vos calculs (analyse dimensionnelle, etc) ; **n'oubliez pas de vous relire.**

## 1 Équation d'état des corps solides

Dans la théorie de Debye décrivant les vibrations des  $N$  atomes d'un corps solide, l'hamiltonien se met sous la forme de la somme de  $3N$  hamiltoniens d'oscillateurs harmoniques indépendants (les modes propres)

$$\hat{H} = \Phi(V) + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i(V)^2 \hat{q}_i^2 \right), \quad (1)$$

où  $\Phi(V)$  est l'énergie des atomes dans leurs positions d'équilibre, lorsque le cristal a un volume  $V$ . Les fréquences des modes propres de vibration dépendent aussi du volume. On postule une simple loi de puissance, la même pour tous les modes (hypothèse de Grüneisen) :

$$\omega_i(V) \propto V^{-\gamma} \quad \text{i.e.} \quad \frac{\partial \omega_i}{\partial V} = -\gamma \frac{\omega_i}{V} \quad (2)$$

où  $\gamma > 0$  est appelé le « paramètre de Grüneisen ».

- 1/ On rappelle que le spectre quantique des énergies d'un hamiltonien d'oscillateur harmonique  $\hat{h}_\omega = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{q}^2$  est  $\varepsilon_n = \hbar \omega (n + 1/2)$ , avec  $n \in \mathbb{N}$ . Retrouver l'expression de la fonction de partition canonique  $z_\omega$  de l'oscillateur.
- 2/ Dédire la fonction de partition  $Z$  du solide décrit par (??), puis son énergie libre  $F$  sous la forme d'une somme sur les modes propres.
- 3/ Calculer l'énergie moyenne  $\overline{E}^c$ , qu'on exprimera sous la forme d'une somme sur les modes. On écrira  $\overline{E}^c = \Phi(V) + U(T, V, N)$  où  $U$  est l'énergie (moyenne) de vibration.
- 4/ **Équation de Mie-Grüneisen.** – Donner la définition de la pression canonique  $p$ . Dédire

$$p = -\Phi'(V) + \gamma \frac{U}{V}. \quad (3)$$

- 5/ Le modèle de Mie-Grüneisen peut être testé en mesurant les coefficients calorimétriques :

$$C_V \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \overline{E}^c}{\partial T} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad \alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \kappa_T \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (4)$$

où  $\alpha$  est le coefficient de dilatation isobare et  $\kappa_T$  la compressibilité isotherme ( $N$  est fixé).

- a) En utilisant l'identité  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -1$ , relier  $\alpha$  et  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ . Dédire que le paramètre de Grüneisen  $\gamma$  s'exprime en fonction du rapport  $\kappa_T C_V / \alpha$ .

b) Discuter la validité du modèle à l'aide de la table suivante, obtenue pour le cuivre :

Température	$\alpha$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	$\kappa_T$ ( $10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ )	$C_V/V$ ( $10^6 \text{ J.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$ )
100 K	10.2	7.4	0.705
300 K	17.1	7.41	1.14
700 K	18.6	7.87	1.17

- 6/ Dans la théorie de Debye, la densité des modes propres est  $\rho(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2$  sur  $[0, \omega_D]$ , et  $\rho(\omega) = 0$  ailleurs;  $c_s$  est la vitesse du son et  $\omega_D$  la fréquence de Debye. Cette dernière est fixée par la règle de somme  $3N = \int_0^{\omega_D} d\omega \rho(\omega)$ . La fréquence de Debye dépend du volume comme  $\omega_D(V) \propto V^{-\gamma}$  (Grüneisen). Dédurre de la règle de somme que la vitesse du son évolue aussi selon une loi de puissance,  $c_s(V) \propto V^\theta$ , et exprimer l'exposant  $\theta$  en fonction de  $\gamma$ .
- 7/ Exprimer l'énergie de vibration  $U$  à  $T = 0$  comme une somme sur les modes puis comme une intégrale qu'on calculera. Dans la limite  $k_B T \ll \hbar \omega_D$ , la capacité calorifique est donnée par  $C_V \simeq \frac{2\pi^2}{5} k_B V \left(\frac{k_B T}{\hbar c_s}\right)^3$  (cf. cours). Dédurre  $U$  en fonction de  $T$ ,  $V$ ,  $c_s$  et  $\omega_D$ . Montrer que la dépendance en  $T$  et  $V$  est de la forme  $U(T, V) = a V^\eta + b T^\mu V^\nu$  où  $a$  et  $b$  sont des constantes. Donner les exposants  $\mu$ ,  $\nu$  et  $\eta$ . Dédurre la forme de l'équation d'état  $p(T, V)$ .

## 2 Contribution de l'adsorption à la capacité calorifique

On considère un gaz parfait monoatomique de  $N_{\text{tot}}$  atomes dans un récipient (fermé) de volume  $V$  maintenu à température  $T$  fixée.  $N_g$  atomes sont dans la phase gazeuse. Un atome dans le gaz a une énergie  $\varepsilon_{\vec{p}} = \vec{p}^2/(2m)$ . Les surfaces de l'enceinte piègent  $N_a$  atomes sur  $N_P$  pièges; chaque piège peut accrocher *au plus* un atome; l'atome piégé a alors une énergie  $-\varepsilon_0 < 0$ .

- 1/ On étudie dans un premier temps les atomes adsorbés à la surface. Le gaz joue le rôle de réservoir d'atomes (car  $N_g \gg N_P \geq N_a$ ) et fixe la température  $T$  et le potentiel chimique  $\mu$  des atomes de surface. Calculer la fonction de grand partition  $\xi_{\text{piège}}$  pour un piège. Dédurre la fonction de grand partition  $\Xi_a$  des atomes adsorbés.
- 2/ Rappeler la formule permettant de déduire le nombre moyen d'atomes adsorbés  $\bar{N}_a$ , à partir de  $\Xi_a$ . Calculer la fraction des pièges occupés  $f = \bar{N}_a/N_P$ , en fonction de  $T$  et  $\mu$ .
- 3/ Le potentiel chimique est imposé par le gaz (le réservoir). Pour le gaz parfait, on a  $e^{\beta\mu} = n\lambda_T^3$  où  $\lambda_T \propto 1/\sqrt{T}$  est la longueur thermique et  $n = N_g/V$  la densité moyenne. Exprimer la probabilité d'absorption comme fonction de  $T$  et  $n$ :  $f = f(T, n)$ . Puisque  $N_g \gg N_a$ , on suppose  $n = \text{cste}$ . Montrer que  $\frac{\partial f}{\partial T}$  est proportionnelle à  $f(1-f)$  (faire le calcul précis).
- 4/ Donner la moyenne canonique de l'énergie du gaz  $\bar{E}_{\text{gaz}}$ . La surface et le gaz échangent des atomes mais le nombre total est fixé,  $N_g + N_a = N_{\text{tot}}$ . En faisant  $N_g \rightarrow \bar{N}_g$  dans l'expression de  $\bar{E}_{\text{gaz}}$ , déduire l'énergie moyenne  $\bar{E}$  du système (gaz+surface) en fonction de  $T$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $N_{\text{tot}}$  et  $\bar{N}_a$ .
- 5/ Dédurre la capacité calorifique  $C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$ . On note  $\delta C_V \stackrel{\text{def}}{=} C_V - (3/2)N_{\text{tot}}k_B$  la contribution de l'adsorption à la capacité calorifique. Dédurre  $\delta C_V/(N_P k_B)$  en fonction de  $f$ . Justifier physiquement le signe lorsque  $f \ll 1$ .
- 6/ **BONUS** : Supposons maintenant qu'un piège est décrit par plusieurs états d'énergie  $\varepsilon_\lambda < 0$ . Exprimer  $\xi_{\text{piège}}$  en fonction de  $z_p = \sum_\lambda e^{-\beta\varepsilon_\lambda}$ . Dédurre la nouvelle expression de  $f = \bar{N}_a/N_P$ . Reprendre le calcul de  $\delta C_V/(N_P k_B)$  en suivant les mêmes étapes qu'au dessus.