

EXAMEN DE PHYSIQUE STATISTIQUE– 2ÈME SESSION

Lundi 28 Juin 2021

Durée de l'épreuve : **2h.**

L'utilisation de documents, téléphones portables, ... 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**.

Formulaire :

- Formule de Stirling : $\ln N! \approx N \ln N - N$ pour $N \gg 1$.
- Volume de la sphère unité en dimension d : $V_d = \pi^{d/2} / \Gamma(d/2 + 1)$.
- Quelques propriétés de la fonction Gamma : $\Gamma(z + 1) = z \Gamma(z)$ avec $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ et $\Gamma(1) = 1$.
- Intégrale gaussienne : $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$.
- Vitesse de la lumière $c = 2.997\,92 \times 10^8$ m.s⁻¹, constantes de Planck $\hbar = 1.054 \times 10^{-34}$ J.s et de Boltzmann $k_B = 1.380\,65 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹. Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6.022\,141\,29 \times 10^{23}$ mol⁻¹.
- Identité fondamentale de la *thermodynamique* : $dE = T dS - p dV + \mu dN + \dots$.

Problème n°1 : Équilibre solide-gaz et pression de vapeur saturante

On considère un solide en présence de sa vapeur, un gaz monoatomique (l'argon solide par exemple). L'objectif du problème est d'établir une relation entre la capacité calorifique du solide et la courbe de pression de vapeur saturante [la ligne $p_s(T)$ d'équilibre entre phases solide et gazeuse dans un diagramme (p, T)]. Dans un premier temps, on étudie le solide seul.

A. Le solide.— On suppose que le solide est en contact avec un thermostat à température T . On note N le nombre d'atomes, supposé fixé dans la partie **A**. On fera l'hypothèse que le solide est incompressible, i.e. **les grandeurs thermodynamiques sont indépendantes de son volume**.

1. Rappeler la définition (générale) de la fonction de partition canonique Z et de l'énergie libre (on note $|\ell\rangle$ les microétats et E_ℓ les énergies).
2. Rappeler et démontrer la relation (générale) permettant de déduire l'énergie moyenne canonique \overline{E}^c à partir de Z .
3. On note $Z(T, N)$ la fonction de partition du solide. Montrer que

$$\ln Z(T, N) - \ln Z(T_0, N) = \int_{T_0}^T dT' \frac{\overline{E}^c(T', N)}{k_B T'^2} \quad (1)$$

4. a) On a $\overline{E}^c(T, N) \xrightarrow{T \rightarrow 0} E_0 = -N \varepsilon_0$. Justifier le signe $\varepsilon_0 > 0$ et expliquer l'origine physique de cette constante.
b) On introduit $C_V \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \overline{E}^c}{\partial T}$ la capacité calorifique du solide. Quelle propriété générale (valable à la limite thermodynamique) permet de justifier que $C_V \propto N$? Déduire une expression de $\overline{E}^c(T, N)$ comme une intégrale de $c(T) = C_V/N$, la capacité par atome.
5. Si $T \rightarrow 0$, on a $Z(T, N) \simeq \Omega_0 e^{-\beta E_0} = \Omega_0 e^{N\beta\varepsilon_0}$. Quel est le sens physique de la constante Ω_0 ? En faisant $T_0 \rightarrow 0$ dans l'expression obtenue plus haut, et en supposant que Ω_0 est de l'ordre de quelques unités, déduire

$$\frac{1}{N} \ln Z(T, N) \simeq \frac{\varepsilon_0}{k_B T} + \int_0^T \frac{dT'}{k_B T'^2} \int_0^{T'} dT'' c(T'') \quad (2)$$

6. Connaissant l'énergie libre F , rappeler comment obtenir le potentiel chimique canonique μ . Déduire une expression du potentiel chimique du solide $\mu(T)$ en termes d'intégrales de $c(T)$.

B. Equilibre solide-gaz

7. On suppose que le gaz contient N_g atomes dans un volume V et peut être considéré comme un gaz parfait monoatomique classique.
- Calculer la fonction de partition $Z_g(T, V, N_g)$ du gaz, qu'on exprimera en fonction de N_g , V et de la longueur thermique λ_T .
 - Montrer que le potentiel chimique du gaz est donné par $\mu_g(T, n) = k_B T \ln(n\lambda_T^3)$ où $n = N_g/V$ est la densité moyenne.
 - Exprimer μ_g en fonction de T et la pression p du gaz.
8. Sur la ligne de coexistence des phases solide-gaz, le solide et le gaz échangent des atomes. Quelle est la condition d'équilibre ?
9. On note $p_s(T)$ la courbe de pression de vapeur saturante (i.e. $p = p_s(T)$ correspond à la condition d'équilibre de la question précédente). Déduire que

$$p_s(T) = a T^\eta \exp \left[-\frac{\varepsilon_0}{k_B T} - \int_0^T \frac{dT'}{k_B T'^2} \int_0^{T'} dT'' c(T'') \right] \quad (3)$$

où l'on donnera les expressions de la constante a et de l'exposant η .

10. Supposons que la capacité par atome présente le comportement en loi de puissance $c(T) \stackrel{T \rightarrow 0}{\propto} T^\theta$. Quelle condition doit remplir l'exposant θ pour que l'expression ci-dessus soit utilisable ?
11. Dans le modèle de Debye des solides, on a $c(T) \simeq \frac{12\pi^4}{5} k_B (T/T_D)^\theta$ où T_D est la température de Debye. Que vaut θ ? Remplit-il la condition ? Si oui, déduire une expression explicite pour $p_s(T)$.

Problème n°2 : Élargissement Doppler d'une raie d'absorption et mesure de k_B

On étudie l'influence des fluctuations des vitesses des molécules d'un gaz sur le spectre d'absorption de la lumière par le gaz. On discute une application pour la mesure de k_B .

Questions de cours : distribution des vitesses dans un gaz

On considère un gaz **parfait** constitué de N molécules de masse m en contact avec un thermostat à la température T et confinées dans un volume V (on ne tiendra pas compte des degrés de liberté internes). Les molécules sont traitées comme des particules dans le cadre d'une **description classique**.

- Définir l'espace des phases et un microétat $\vec{\Gamma}$ du système. Si l'hamiltonien est $H = H_{\text{cin}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2$, donner l'expression de la distribution canonique $\rho^c(\vec{\Gamma})$
- Déterminer la probabilité $w(\vec{p}) d^3\vec{p}$ pour qu'une particule ait une impulsion \vec{p} à $d^3\vec{p}$ près.
- Justifier rapidement que la distribution de la composante v_x de la vitesse est :

$$q(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/(2k_B T)}. \quad (4)$$

- Définir puis calculer l'écart-type Δv_x sur cette composante de la vitesse. Auriez-vous pu obtenir ce résultat plus rapidement à l'aide d'un théorème classique ?
- La distribution des vitesses est-elle modifiée en présence d'interactions entre particules ? Justifier précisément votre réponse en introduisant dans H un potentiel $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$.

Effet Doppler sur une raie d'absorption de l'ammoniac

Nous nous intéressons à l'absorption de la lumière d'un laser à fréquence ν_{laser} par une vapeur d'ammoniac NH_3 . Pour simplifier nous supposons que les transitions optiques ne se produisent qu'entre *un unique couple de niveaux d'énergie*, séparés de $h\nu_0$, avec $\nu_0 = 28\,953\text{ GHz}$ (cf. figure). Nous admettons dans un premier temps que la molécule d'ammoniac ne peut effectuer la transition optique que si la fréquence du rayonnement *dans le référentiel de la molécule* est exactement égale à ν_0 . Toutefois, la molécule ayant une vitesse v_x , la lumière du laser a une fréquence

$$\nu_{\text{mol}} = \nu_{\text{laser}} \left(1 - \frac{v_x}{c}\right) \quad \text{pour } |v_x| \ll c. \quad (5)$$

dans le référentiel propre de la molécule.

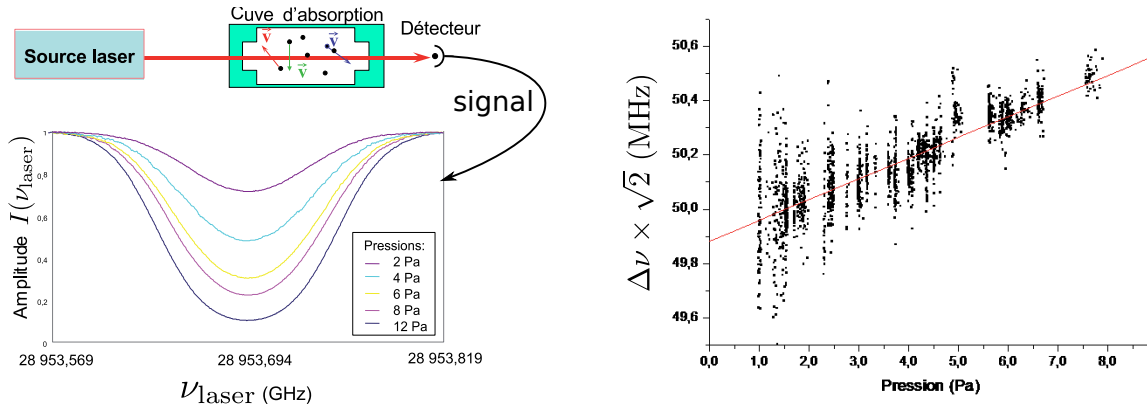


FIGURE 1 – À gauche : Schéma de l'expérience et signal d'absorption typique. À droite : Mesure et extrapolation de la largeur de la raie d'absorption $\Delta\nu_{\text{raie}}$ en fonction de la pression. D'après *Daussy et al, Phys. Rev. Lett. 98, 250801 (2007)* et <http://christian.j.borde.free.fr/kB.pdf>.

- La vitesse des molécules étant aléatoire, la fréquence ν_{mol} dans le référentiel propre des molécules est également aléatoire (ν_{laser} est fixée). Dédurre la distribution $P(\nu_{\text{mol}})$ de la fréquence dans le référentiel propre. On définit la *largeur Doppler* $\Delta\nu_D$ comme l'écart-type de cette distribution lorsque $\nu_{\text{laser}} = \nu_0$. Montrer que

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \sqrt{\frac{k_B T}{mc^2}}. \quad (6)$$

- Nous notons $\alpha(\nu_{\text{laser}})$ le coefficient d'absorption (proportionnel à la probabilité d'absorption de la lumière du laser par la vapeur). Justifier que $\alpha(\nu_{\text{laser}}) \propto P(\nu_{\text{mol}} = \nu_0)$. Exprimer $\Delta\nu_D$ en introduisant la *vitesse typique* $\bar{v} \equiv \Delta v_x$ (écart-type de la question 4). Justifier que $\Delta\nu_D \ll \nu_0$ et ν_{laser} , et que $\alpha(\nu_{\text{laser}})$ peut être approximée par une fonction gaussienne de ν_{laser} , centrée en ν_0 de largeur $\Delta\nu_D$.

Bonus hors barème : Profil d'absorption de Voigt $\alpha(\nu_{\text{laser}})$:

Dans la suite du problème, on enrichit le modèle en prenant en compte l'élargissement de la raie spectrale dû aux collisions (on néglige la contribution à l'élargissement de l'émission spontanée). Les collisions peuvent en effet occasionner des transitions entre les deux niveaux, ce qui se produit avec un taux $\Gamma \simeq \tau^{-1}$ où τ est le temps typique entre deux collisions. *Dans son référentiel*, la molécule n'absorbe/émet donc pas uniquement de la lumière de fréquence exactement égale à ν_0 , mais absorbe/émet le rayonnement de fréquence ν_{mol} avec une probabilité proportionnelle à

$$\mathcal{L}(\nu_{\text{mol}}) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\nu_{\text{mol}} - \nu_0)^2}, \quad \text{où } 1/\Gamma \text{ s'interprète comme le temps de vie du niveau excité.} \quad (7)$$

8. Tracer la courbe $\mathcal{L}(\nu_{\text{mol}})$. Où se trouve son maximum et quelle est sa largeur à mi-hauteur ?

On rappelle que le temps de collision s'exprime comme $\tau = 1/(\bar{v} n \sigma)$, où n est la densité du gaz, et $\sigma = \pi d^2$ la section efficace de collision entre molécules de "taille" d .

9. Dédurre la dépendance de $\Gamma \simeq 1/\tau$ avec la pression p et la température T .

10. Exprimer $\alpha(\nu_{\text{laser}})$ comme une intégrale sur ν_{mol} et montrer que

$$\alpha(\nu_{\text{laser}}) \simeq \alpha_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta\nu_D^2}} e^{-(\omega - \delta\nu)^2 / (2\Delta\nu_D^2)}. \quad (8)$$

où $\delta\nu \stackrel{\text{def}}{=} \nu_{\text{laser}} - \nu_0$ et α_0 est une constante arbitraire.

11. Dans la limite $p \rightarrow 0$ (i.e. $\Gamma \ll \Delta\nu_D$), le résultat de la convolution entre la gaussienne et la lorentzienne est une fonction $\alpha(\nu_{\text{laser}})$ de largeur $\Delta\nu_{\text{raie}} \simeq \Delta\nu_D + \kappa\Gamma$, où κ est un nombre sans dimension. Montrer que $\Delta\nu_{\text{raie}}$ dépend linéairement de la pression p . Comment extraire la valeur de k_B de la courbe de la figure 1 ?

A.N. : On donne la masse molaire de l'ammoniac $M_{\text{NH}_3} = 17.0305 \text{ g.mol}^{-1}$. La température est $T = 0^\circ \text{C}$. En utilisant les données des courbes de la figure 1, déduire une valeur expérimentale de k_B . Commenter.