

CORRECTION DE L'EXAMEN FINAL DE PHYSIQUE STATISTIQUE DU 29 AVRIL 2024

Problème 1 – Entropie du rayonnement

1/ (cf. cours)

2/ a) On calcule la fonction de partition $z_\omega = 1/[2\text{sh}(\beta\hbar\omega/2)]$. De l'énergie moyenne de l'oscillateur $\bar{\varepsilon}^c = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln z_\omega = \frac{\hbar\omega}{2} \coth(\beta\hbar\omega/2)$, on tire le facteur de Bose-Einstein $\bar{n}_\omega = 1/[e^{\hbar\omega/k_B T} - 1]$.

Il est utile d'avoir en tête les comportements limites pour la suite :

- à $k_B T \gg \hbar\omega$ on trouve $\bar{n}_\omega \simeq k_B T / \hbar\omega \gg 1$ (oscillateur très excité)
- à $k_B T \ll \hbar\omega$ l'oscillateur n'est que très peu probablement excité $\bar{n}_\omega \simeq e^{-\hbar\omega/k_B T}$.

b) On applique $s_\omega(T) = (\bar{\varepsilon}^c - f_\omega)/T$ où $f_\omega = k_B T \ln [2\text{sh}(\beta\hbar\omega/2)] = \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T})$ est l'énergie libre. D'où

$$s_\omega(T) = k_B \left[\frac{\hbar\omega}{k_B T} \bar{n}_\omega - \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \right] = k_B \left[\frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right] \quad \text{où } x = \beta\hbar\omega. \quad (1)$$

- À haute température, $s_\omega(T) \simeq k_B [1 + \ln(k_B T / \hbar\omega)]$ (résultat classique).
- À basse température, le premier terme domine, $s_\omega(T) \simeq k_B (\hbar\omega/k_B T) e^{-\hbar\omega/k_B T} \rightarrow 0$ comme il se doit (à $T = 0$, l'oscillateur est dans son état fondamental \Rightarrow l'entropie est nulle).

3/ La densité de modes du champ em est $\rho(\omega) = 2 \sum_{\vec{k}} \delta(\omega - \omega_{\vec{k}})$, où le facteur 2 tient compte des deux modes de polarisation. Le calcul de $\rho(\omega) = 2V \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_{\vec{k}})$ donne, en passant en coordonnées sphériques, $\rho(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3}$ pour $\omega \in \mathbb{R}^+$.

4/ **Énergie.** – Le problème est séparable, donc l'énergie moyenne est la somme des énergies de chaque oscillateur. Un oscillateur a une énergie d'excitation $\bar{\varepsilon}^c - \hbar\omega/2 = \hbar\omega \bar{n}_\omega$, d'où

$$\bar{E}_{\text{ex}} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \hbar\omega_{\vec{k}} \bar{n}_{\omega_{\vec{k}}} = \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) \hbar\omega \bar{n}_\omega = V \int_0^\infty \frac{d\omega \omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} = \frac{\pi^2}{15} V \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \quad (2)$$

où l'on a utilisé la formule donnée dans l'annexe (l'intégrale avec $\Gamma(4)\zeta(4)$). L'expression est dimensionnellement correcte puisque $[\hbar c] = E \times L$.

5/ **Entropie canonique.** – On utilise $F_{\text{ex}} = -(1/3)\bar{E}_{\text{ex}}^c = -\frac{\pi^2}{45} V \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3}$, d'où

$$S^c(T, V) = \frac{\bar{E}^c - F}{T} = \frac{\bar{E}_{\text{ex}}^c - F_{\text{ex}}}{T} = \frac{4\pi^2}{45} k_B V \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \quad (3)$$

6/ À la limite thermo, $S^c(T^*, V) = S^*(E_{\text{ex}}, V)$. On utilise l'expression de \bar{E}_{ex}^c pour relier T et E_{ex} , d'où $k_B T^* \propto [(\hbar c)^3 E_{\text{ex}} / V]^{1/4}$. On déduit

$$S^*(E_{\text{ex}}, V) = \frac{4}{3} \left(\frac{\pi^2}{15} \right)^{1/4} k_B \left(\frac{E_{\text{ex}}}{\hbar c} \right)^{3/4} V^{1/4} \quad (4)$$

On a $S^* \propto E_{\text{ex}}^{3/4} V^{1/4}$; E_{ex} et V étant extensives, S^* est bien extensive.

Problème 2 – Modèle de Langmuir et modèle B.E.T de l'adsorption

1/ Cours : $\Xi = \sum_{\ell} e^{-\beta(E_{\ell} - \mu N_{\ell})}$ d'où $\bar{N}^g = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi$.

Il sera plus commode de dériver par rapport à la fugacité $\varphi = e^{\beta\mu}$, d'où $\beta d\mu = d\varphi/\varphi$ et donc $\bar{N}^g = \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \ln \Xi$.

2/ **Modèle de Langmuir** : Dans le modèle de Langmuir, un piège n'a que deux états, vide $n = 0$ et $\varepsilon = 0$, ou occupé par un atome $n = 1$ et $\varepsilon = -\varepsilon_0$. On déduit la fonction de grand partition du piège $\Xi_{\text{piège}} = 1 + e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)}$ i.e. $\Xi_{\text{piège}} = 1 + \varphi y_0$ où $\varphi = e^{\beta\mu}$ et $y_0 = e^{\beta\varepsilon_0}$.

3/ La dérivation (formule de la question 1/) donne $\bar{n}^g = \varphi y_0 / (1 + \varphi y_0)$. Le potentiel chimique est fixé par le gaz, $\varphi = \rho_g \lambda_T^3 = p \lambda_T^3 / k_B T$, d'où $\bar{n}^g = \frac{p}{p + p_0(T)}$ avec $p_0(T) = (k_B T / \lambda_T^3) e^{-\beta\varepsilon_0} \propto T^{5/2} e^{-\varepsilon_0 / k_B T}$ est une fonction croissante de T .

L'isotherme de Langmuir sature vers $\bar{n}^g \rightarrow 1$ à haute pression (il y a plus d'atomes frappant la paroi et pouvant être accrochés). À p fixe, $\bar{n}^g \searrow$ si $T \nearrow$ (l'agitation thermique favorise le décrochage des atomes des pièges, la *désorption*)

4/ **Modèle Brunauer-Emmett-Teller**.— On considère un modèle où les pièges de surface peuvent accrocher plusieurs atomes. Un piège est caractérisé par une infinité de microétats :

microétat	vide	•	••	•••	...
n_{ℓ}	0	1	2	3	...
ε_{ℓ}	0	$-\varepsilon_0$	$-\varepsilon_0 - \varepsilon_2$	$-\varepsilon_0 - 2\varepsilon_2$...

avec $\varepsilon_0 > \varepsilon_2$ (i.e. le premier atome est plus fortement accroché que les suivants).

$$\Xi_{\text{piège}} = 1 + e^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)} + e^{\beta(\varepsilon_0 + \varepsilon_2 + 2\mu)} + e^{\beta(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_2 + 3\mu)} + \dots = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \varphi^n y_0 y_2^{n-1} = 1 + \frac{y_0 \varphi}{1 - y_2 \varphi}$$

d'où

$$\Xi_{\text{piège}} = \frac{1 + (y_0 - y_2) \varphi}{1 - y_2 \varphi} \quad \text{avec } \varphi = e^{\beta\mu}, \quad y_0 = e^{\beta\varepsilon_0} \quad \text{et } y_2 = e^{\beta\varepsilon_2} \quad (5)$$

5/ La dérivation et un peu de réarrangement donnent

$$\bar{n}^g = \frac{y_0 \varphi}{(1 - y_2 \varphi)(1 + (y_0 - y_2) \varphi)} \quad (6)$$

Pour vérifier le résultat on peut considérer *formellement* la limite $\varepsilon_2 \rightarrow -\infty$, i.e. $y_2 = e^{\beta\varepsilon_2} \rightarrow 0$. Physiquement cela voudrait dire que le piégeage de plus de un atome devient *défavorable* et on retrouve le modèle de Langmuir. On vérifie que l'expression précédente redonne la forme obtenue dans le cadre du modèle de Langmuir. Ok.

Le coeff y_2 et la combinaison $(y_0 - y_2) > 0$ portent une dépendance en T . La fugacité porte la dépendance dans la pression du gaz $\varphi \propto p$. Le modèle prédit maintenant une *divergence* du nombre d'atomes adsorbés pour une certaine pression $p_2(T) = k_B T / \lambda_T^3 e^{-\beta\varepsilon_2}$. On peut écrire le résultat sous la forme

$$\bar{n}^g = \frac{A p}{(p_2 - p)(B + p)} \quad (7)$$

où $A > 0$ et $B > 0$ (qui dépendent aussi de T).

6/ Les données à gauche, "Ethyl chloride on charcoal", correspondent bien au modèle de Langmuir. Les courbes de droite sur l'adsorption de l'argon et du nitrogène, présentent une divergence compatible avec le modèle B.E.T.

Problème 3 – Gaz réels et second coefficient du viriel

1/ La fonction de partition canonique est une intégrale dans l'espace des phases :

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_N e^{-\beta \sum_i \vec{p}_i^2 / (2m)} \int_V d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N e^{-\beta U} \quad \text{où } U = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(r_{ij}) \quad (8)$$

Les intégrales sur les impulsions (avec le préfacteur) donnent $(1/N!) \lambda_T^{-3N}$.

Sans interaction : On pose $U = 0$, les intégrales sur les positions donnent un V^N et on trouve $Z_N \equiv Z_N^{\text{GP}} = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda_T^{3N}} \sim e^N (n \lambda_T^3)^{-N}$, i.e. dans ce cas $Z_N^{\text{int}} = 1$.

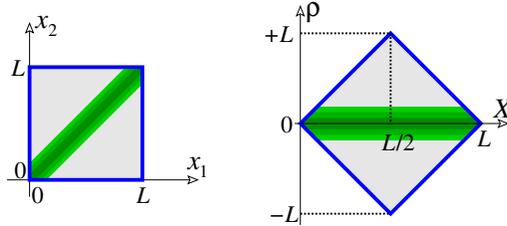
Avec l'interaction. – On a $Z_N = Z_N^{\text{GP}} Z_N^{\text{int}}$, comme Z_N^{GP} est inchangée, on a

$$Z_N^{\text{int}} = \int_V \frac{d^3 \vec{r}_1}{V} \dots \int_V \frac{d^3 \vec{r}_N}{V} e^{-\beta U} \quad (9)$$

c'est une moyenne uniforme dans l'espace.

2/ Problème à 2 atomes

a) *Préliminaire :* L'intégrale devient $I = \int_{\text{carré tourné}} dX d\rho f(\rho)$ où le domaine est le carré tourné de $\pi/4$. Si f décroît rapidement, l'intégrale est dominée par le voisinage de l'axe des X :



On peut donc écrire $I \simeq \int_0^L dX \int_{-\infty}^{+\infty} d\rho f(\rho) = L \int_{-\infty}^{+\infty} d\rho f(\rho)$. QED. ¹

b) On fait la même chose avec Z_2^{int} . Il faut faire apparaître une fonction « rapidement décroissante » : puisque $e^{-\beta u(r_{12})} \rightarrow 1$ à grande distance, la fonction rapidement décroissante est $e^{-\beta u(r_{12})} - 1$. On écrit :

$$Z_2^{\text{int}} = 1 + \int_V \frac{d^3 \vec{r}_1}{V} \int_V \frac{d^3 \vec{r}_2}{V} \left(e^{-\beta u(r_{12})} - 1 \right) \quad (10)$$

Comme pour le cas 1D du a), on utilise le changement de variables $\vec{R} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$ et $\vec{\rho} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ (Jacobien = 1) :

$$Z_2^{\text{int}} \simeq 1 + \frac{1}{V^2} \int_V d^3 \vec{R} \int d^3 \vec{\rho} \left(e^{-\beta u(\rho)} - 1 \right) \simeq 1 + \frac{1}{V} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \vec{\rho} \left(e^{-\beta u(\rho)} - 1 \right) \quad (11)$$

(comme la fonction est rapidement décroissante, peu importe la forme précise du domaine d'intégration pour $\vec{\rho}$ qui peut simplement être étendu à \mathbb{R}^3 dans la limite thermodynamique $V \rightarrow \infty$).

c) Si $u(r) \sim r^{-\alpha}$ pour $r \rightarrow \infty$, la convergence à l'infini requiert $\int_{\mathbb{R}^3} d^3 \vec{r} \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) \sim \beta \int^\infty dr r^{2-\alpha} < \infty$, i.e. $\alpha > 3$. Si $u(r)$ décroît plus vite que r^{-3} on peut dire que « l'interaction est à courte portée ».

3/ $Z_N = Z_N^{\text{GP}} Z_N^{\text{int}}$ donc $F(T, V, N) = F^{\text{GP}}(T, V, N) + F^{\text{int}}(T, V, N)$.

$$F^{\text{GP}}(T, V, N) = -N k_B T \left\{ 1 + \ln \left[1 / (n \lambda_T^3) \right] \right\} \quad \text{et } F^{\text{int}}(T, V, N) = -k_B T \ln Z_N^{\text{int}}. \quad (12)$$

¹Un peu plus proprement, on écrit : $I = \int_0^{L/2} dX \int_{-2X}^{2X} d\rho f(\rho) + \int_{L/2}^L dX \int_{-2(L-X)}^{2(L-X)} d\rho f(\rho)$. Si $f(\rho)$ décroît sur une échelle $\ell \ll L$, dès que $X \gtrsim \ell$, on peut remplacer les bornes de l'intégrale sur ρ par $-\infty$ et $+\infty$.

4/ Considérons le cas $N = 2$:

$$F^{\text{int}}(T, V, 2) = -k_B T \ln \left[1 + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3 \vec{r}}{V} \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) \right] \underset{V \rightarrow \infty}{\simeq} -\frac{k_B T}{V} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \vec{r} \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) \equiv \Delta F_{\text{paire}}$$

5/ Pour $N \gg 1$ atomes, nous supposons que

$$F^{\text{int}}(T, V, N) \simeq \underbrace{\frac{N(N-1)}{2}}_{\text{nb de paires}} \Delta F_{\text{paire}} \simeq -\frac{N^2 k_B T}{2V} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 \vec{r} \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) \quad (13)$$

La contribution est bien extensive; évidemment cela donne seulement une *approximation* de $F^{\text{int}}(T, V, N)$.

La pression canonique est $p^c \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{\partial F}{\partial V}$. La contribution $F^{\text{GP}}(T, V, N)$ donne $nk_B T$. La contribution $F^{\text{int}}(T, V, N)$ donne un terme en $N^2/V^2 = n^2$:

$$p \simeq nk_B T (1 + B_2(T) n) \quad \text{où} \quad \boxed{B_2(T) = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left(1 - e^{-\beta u(r)} \right)} \quad (14)$$

est appelé le « *second coefficient du viriel* ». Ce coefficient contrôle la première correction à l'équation d'état du gaz parfait.

- Si l'interaction est répulsive, $u(r) > 0$, donc $B_2 > 0$, la pression est *augmentée* par l'interaction.
- Inversement, dans le cas attractif, $u(r) < 0$, $B_2 < 0$ et la pression est *diminuée*.
- dans le cas général, $u(r)$ peut avoir une partie répulsive et une partie attractive, donc on ne peut pas conclure aussi simplement.

Pour en savoir plus : Notons que $p \simeq nk_B T (1 + B_2(T) n)$ est le début d'un développement en puissances entières de n appelé le « *développement du viriel* », $p/k_B T = \sum_{k=1}^\infty B_k n^k$. Le coefficient $B_1 = 1$ caractérise le problème à un corps (atomes sans interaction). Le coefficient B_2 est relié à la fonction de partition à deux corps. Le coefficient B_3 porte des informations sur le problème à trois corps, etc.

6/ On considère le potentiel avec interaction attractive de portée $\sim r_0$ et répulsion de cœur dur pour $r < r_0$:

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < r_0 \\ -u_0 & \text{si } r_0 < r < \alpha r_0 \\ 0 & \text{si } r > \alpha r_0 \end{cases} \quad \text{où } u_0 > 0. \quad (15)$$

($\alpha > 1$ est un nombre de l'ordre de l'unité), le calcul de B_2 est très simple :

$$B_2(T) = 2\pi \left[\int_0^{r_0} dr r^2 + \int_{r_0}^{\alpha r_0} dr r^2 \left(1 - e^{\beta u_0} \right) \right] \quad (16)$$

i.e.

$$\boxed{B_2(T) = \frac{2\pi r_0^3}{3} \left[1 + (\alpha^3 - 1) \left(1 - e^{u_0/k_B T} \right) \right]} \quad (17)$$

7/ Il est clair qu'on doit comparer T à u_0/k_B , échelle qui sépare basse et haute température.

- Haute température ($T \gg u_0/k_B$) :

$$B_2(T) \simeq \frac{2\pi r_0^3}{3} \left[1 - (\alpha^3 - 1) \frac{u_0}{k_B T} \right] \simeq \frac{2\pi r_0^3}{3} \quad (18)$$

Dans ce régime, on sonde la partie de cœur dur *répulsive* ($B_2 > 0$) du potentiel.

8/ • Basse température ($T \ll u_0/k_B$) :

$$B_2(T) \simeq -\frac{2\pi r_0^3}{3} (\alpha^3 - 1) e^{u_0/k_B T} \quad (19)$$

est fortement divergent et négatif. C'est donc la partie *attractive* du potentiel qui est sondée ($B_2 < 0$) à basse température.

9/ Le coefficient s'annule, $B_2(T_{Bo}) = 0$, à la « température de Boyle ». On trouve

$$k_B T_{Bo} = \frac{u_0}{-\ln(1 - 1/\alpha^3)} \quad (20)$$

Le paramètre $\alpha > 1$ apparaît dans le logarithme, donc T_{Bo} en dépend très faiblement. Comme il est d'ordre 1, le log est aussi un nombre d'ordre 1. On retient simplement que $T_{Bo} \simeq u_0/k_B$.

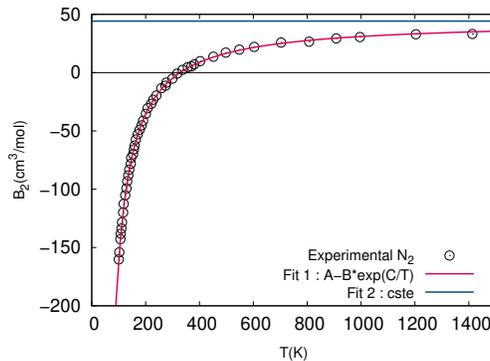


FIGURE 1 : *Second coefficient du viriel d'un gaz de nitrogène N₂ pour 100 K < T < 1400 K. Données du National Bureau of Standards (figure de Giuseppe Foffi).*

10/ Le modèle correspond bien au « Fit 1 » par $A - B \exp(C/T)$. L'accord est excellent. Le « Fit 2 » correspond à une constante. On a vu que $B_2 = \text{cste}$ est obtenu pour $u_0 \rightarrow 0$: c'est la limite du potentiel seulement répulsif (sans la partie attractive) de « sphère dure ».

11/ La constante sur la figure correspond à $B_2(T) \simeq 2\pi r_0^3/3$ (sphères dures). On lit $B_2(T) \approx 45 \text{ cm}^3/\text{mol} \simeq 45 \text{ cm}^3/(6.02 \times 10^{23})$. D'où $r_0^3 \approx 0.03 \times 10^{-27} \text{ m}^3 = 30 \text{ \AA}^3$ qui donne $r_0 \approx 3 \text{ \AA}$ (on n'a pas besoin de calculatrice ! $30^{1/3} \approx 27^{1/3} = 3$).

On a vu que la température de Boyle donne u_0 . On lit $T_{Bo} \approx 320 \text{ K}$ soit $k_B T_{Bo} \approx 320/11600 \simeq 0.03 \text{ eV}$, i.e. $u_0 \approx 30 \text{ meV}$.

De simples mesures de pression (l'équation d'état) permettent de remonter à ces paramètres microscopiques. Très joli, non ?

12/ **BONUS** : Les données expérimentales correspondent au gaz de molécules N₂. On aurait pu utiliser une autre méthode pour relier des propriétés thermodynamiques aux paramètres microscopiques, en mesurant la contribution de la rotation des molécules à la capacité calorifique. Celle-ci est contrôlée par un unique paramètre microscopique, qui est le moment d'inertie de la molécule $I = m_r r_*^2$, où r_* est la distance entre les deux atomes d'Azote et m_r la masse réduite de la molécule. On a

$$Z^{\text{rot}} = \sum_{\ell} (2\ell + 1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1)} = \sum_{\ell} (2\ell + 1) e^{-\beta \ell(\ell+1) T_{\text{rot}}/T} \quad \text{avec } T_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2k_B I} \quad (21)$$

(comme N₂ est une molécule *homonucléaire*, la sommation sur ℓ est plus compliquée à discuter que ce qu'on a fait en cours, mais peut importe, cela ne joue pas de rôle ici). La contribution

rotationnelle $C_V^{\text{rot}}(T)$ présente une transition entre $C_V^{\text{rot}} \simeq Nk_B$ à $T \gg T_{\text{rot}}$ (rotation excitée) et $C_V^{\text{rot}} \sim e^{-2\beta T_{\text{rot}}/T} \rightarrow 0$ pour $T \ll T_{\text{rot}}$. Le fit des données expérimentales pour $C_V^{\text{rot}}(T)$ permettrait d'extraire T_{rot} et donc $I = m_r r_*^2$. C'est ce qui est fait dans les expériences, on trouve $T_{\text{rot}} = 2.9 \text{ K}$.

On peut calculer la masse réduite : $m_N \simeq 14 m_p$ d'où $m_r = 7 m_p$. D'où $r_*^2 = \hbar^2 / (2m_r k_B T_{\text{rot}}) \simeq 10^{-20} \text{ m}^2$, i.e. $r_* \simeq 1 \text{ \AA}$. C'est plus petit, c'est normal (r_0 est la portée de l'interaction entre deux molécules, donc $r_0 > 2r_*$).

Pour en savoir plus : à haute température on a obtenu la forme

$$B_2(T) \simeq b - \frac{a}{k_B T} \quad (22)$$

avec $b = 2\pi r_0^3/3$ (la moitié du volume exclu) et $a \sim r_0^3 u_0$. C'est le second coefficient du viriel de l'**équation de van der Waals**. On peut montrer (calcul de « champ moyen » que vous verrez peut-être dans un cours de M1 ou de M2) que les autres coefficients du viriel sont seulement affectés par la répulsion, $B_k = b^{k-1}$ pour $k > 2$. Le développement du viriel pour $B_k = b^{k-1} - \delta_{k,2} \beta a$ est alors $p = nk_B T [1 - \beta n a + \sum_{k=2}^{\infty} (b n)^{k-1}]$, soit

$$p = \frac{nk_B T}{1 - nb} - n^2 a \quad (\text{équation de van der Waals}). \quad (23)$$

Si vous êtes impatient(e)s, consultez les chapitres 8 et 10 de : C. Texier & G. Roux, « *Physique Statistique : des processus élémentaires aux phénomènes collectifs* », Dunod, 2017... réédité cet été!