

EXAMEN FINAL DE PHYSIQUE STATISTIQUE

Lundi 29 avril 2024

Durée de l'épreuve : **3h.**

*L'utilisation de documents, calculatrices, 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**.

Pensez aux **informations en annexe**.

## Problème 1 : Entropie du rayonnement (~ 35mn)

- 1/ Question de cours.**— Donner l'expression des probabilités canoniques  $P_\ell^c$  (on note  $E_\ell$  les énergies des états  $\ell$ ). Rappeler la définition de l'entropie statistique (Gibbs-Shannon) et déduire l'expression de l'entropie canonique  $S^c$  en fonction de l'énergie moyenne  $\bar{E}^c$  et de l'énergie libre  $F$ .
- 2/ Préliminaire : oscillateur 1D.**— On rappelle que les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique unidimensionnel sont  $\varepsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2)$  avec  $n \in \mathbb{N}$ .
  - a) Calculer la fonction de partition canonique  $z_\omega$  et donner son énergie libre  $f_\omega(T)$ . Calculer l'énergie moyenne  $\bar{\varepsilon}^c$ . Déduire le facteur de Bose-Einstein  $\bar{n}_\omega$  défini par  $\bar{\varepsilon}^c = \hbar\omega(\bar{n}_\omega + 1/2)$ .
  - b) Calculer l'entropie de l'oscillateur  $s_\omega(T)$ . Analyser ses comportements limites (« petite » et « grande »  $T$ ) et interpréter physiquement.

Dans une cavité de volume  $V$  et à température  $T$ , du rayonnement est à l'équilibre thermodynamique.

- 3/ Modes propres du champ dans la cavité.**— On rappelle qu'un mode propre  $(\vec{k}, \sigma)$  est caractérisé par un vecteur d'onde  $\vec{k}$ , associé à la pulsation  $\omega_{\vec{k}} = ||\vec{k}||c$  et une polarisation  $\sigma = \pm$ . Montrer que la densité de modes est  $\rho(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2c^3}$  pour  $\omega > 0$ .
- 4/ Énergie.**— L'hamiltonien électromagnétique est une somme sur les modes  $H_{\text{em}} = \sum_{\vec{k}, \sigma} H^{(\vec{k}, \sigma)}$  où  $H^{(\vec{k}, \sigma)}$  décrit un oscillateur 1D (quantique) de pulsation  $\omega_{\vec{k}}$ . Exprimer l'énergie moyenne électromagnétique  $\bar{E}_{\text{em}}^c$  comme une somme de contributions des modes  $(\vec{k}, \sigma)$  en isolant la contribution de l'énergie fondamentale  $E_0 = \sum_{\vec{k}, \sigma} \hbar\omega_{\vec{k}}/2$ . Déduire l'énergie d'excitation du champ (énergie du rayonnement)  $\bar{E}_{\text{ex}}^c = \bar{E}_{\text{em}}^c - E_0$ , puis exprimer  $\bar{E}_{\text{ex}}^c$  sous la forme d'une intégrale sur les fréquences des modes. Calculer l'intégrale.
- 5/ Entropie.**— On a montré en cours que l'énergie libre (associée à l'excitation)  $F_{\text{ex}} = F - E_0$  est proportionnelle à l'énergie moyenne :  $F_{\text{ex}} = -(1/3)\bar{E}_{\text{ex}}^c$ . Déduire l'entropie canonique  $S^c(T, V)$ .
- 6/ Comment peut-on relier entropies canonique et microcanonique à la limite thermodynamique ?** Déduire l'expression de l'entropie microcanonique  $S^*(E_{\text{ex}}, V)$ . Discuter ses propriétés d'extensivité.

## Problème 2 : Adsorption sur une surface (~ 45mn)

On a étudié le problème de l'adsorption d'atomes sur une surface en supposant celle-ci couverte de pièges pouvant chacun attraper un unique atome (modèle de Langmuir). Un atome piégé a une énergie  $-\varepsilon_0 < 0$  plus basse qu'un atome dans le gaz, qui a une énergie  $\varepsilon = \vec{p}^2/(2m)$ . Le gaz en contact avec la surface joue le rôle de réservoir d'atomes pour les pièges et fixe température  $T$  et potentiel chimique  $\mu$ .

- 1/ Rappeler la définition de la fonction de partition grand canonique  $\Xi$ . Démontrer comment on peut déduire le nombre moyen de particules  $\bar{N}^g$  de  $\Xi$ . Nous introduisons la fugacité  $\varphi = e^{\beta\mu}$  : donner la relation entre  $\bar{N}^g$  et  $\frac{\partial}{\partial \varphi} \ln \Xi$ .**

- 2/ **Modèle de Langmuir** : chaque piège peut être soit vide (énergie 0) soit piéger un atome (énergie  $-\varepsilon_0 < 0$ ). Calculer la fonction de grand partition d'un piège  $\Xi_{\text{piège}}$ . Déduire  $\bar{n}^g$ , le nombre moyen d'atome par piège, en fonction de la fugacité  $\varphi$  et de  $y_0 = e^{\beta\varepsilon_0}$ .
- 3/ Le potentiel chimique du gaz (supposé parfait) est relié à sa densité  $\rho_g = N_{\text{gaz}}/V$  et à la longueur thermique  $\lambda_T \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{2\pi\hbar^2/(mk_B T)}$  par  $\varphi = \rho_g \lambda_T^3$ . Donner  $\bar{n}^g$  comme fonction de la pression  $p$  du gaz à  $T$  fixée. Tracer *soigneusement*  $\bar{n}^g$  en fonction de la pression  $p$  (discuter physiquement les cas limites). Expliquer comment l'isotherme évolue avec  $T$ .

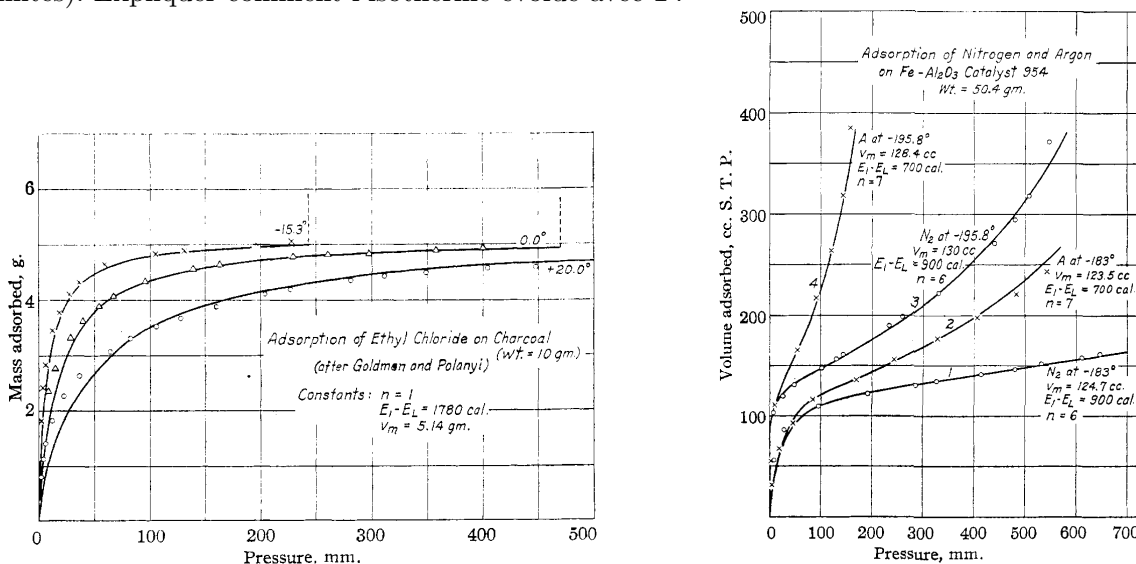


FIGURE 1 : Isothermes d'adsorption en fonction de la pression. Tiré de : S. Brunauer, P. H. Emmett & E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc. **60**, pp. 309–319 (1938).

- 4/ **Modèle B.E.T.** — Certaines expériences montrent un résultat différent du modèle de Langmuir. On propose un autre modèle où un piège peut accrocher un nombre arbitraire d'atomes. Le piège est soit vide (énergie 0), soit accroche un atome (énergie  $-\varepsilon_0 < 0$ ), soit plusieurs atomes. S'il y a  $n > 1$  atomes sur le piège, le premier atome accroché a une énergie  $-\varepsilon_0 < 0$  mais les autres ont chacun une énergie  $-\varepsilon_2 < 0$ , avec  $\varepsilon_2 < \varepsilon_0$  (l'accrochage est plus efficace pour le premier atome que pour les suivants). Discuter les microétats du piège dans le cadre de ce nouveau modèle (les représenter et donner les énergies correspondantes). Calculer la fonction de grand partition d'un piège  $\Xi_{\text{piège}}$ . On l'exprimera en fonction de  $\varphi$ ,  $y_0 = e^{\beta\varepsilon_0}$  et  $y_2 = e^{\beta\varepsilon_2}$ .
- 5/ a) Calculer  $\bar{n}^g$ , qu'on exprimera en fonction de  $\varphi$ ,  $y_0$  et  $y_2$ .  
 b) À quoi correspond la limite  $\varepsilon_2 \rightarrow -\infty$ ? Vérifier votre expression de  $\bar{n}^g$  en considérant cette limite.  
 c) Quel comportement de  $\bar{n}^g$  en fonction de la pression du gaz (à  $T$  fixée) prédit le modèle B.E.T. ?
- 6/ Comparer les deux modèles aux données expérimentales de la figure.

### Problème 3 : Gaz réels et second coefficient du viriel (~ 1h30mn)

On considère un gaz de  $N$  atomes maintenu à température  $T$  par un thermostat. On suppose que les atomes interagissent via une interaction à deux corps :

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(r_{ij}) \quad \text{avec } \vec{r}_i \in \text{volume } V, \quad (1)$$

où  $r_{ij} \stackrel{\text{def}}{=} \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$ . Le potentiel d'interaction  $u(r)$  décroît « vite » avec  $r$  (on précisera cela).

- 1/ Rappeler la nature des microétats (classiques). Donner l'expression de la fonction de partition canonique  $Z_N$ . Montrer qu'elle se factorise sous la forme

$$Z_N = Z_N^{\text{GP}} Z_N^{\text{int}} \quad (2)$$

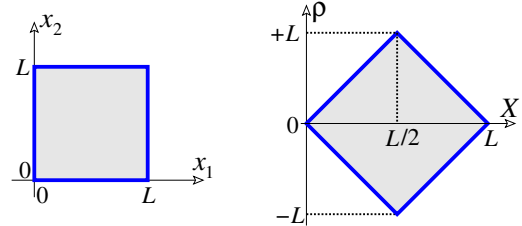
où  $Z_N^{\text{GP}}$  est la fonction de partition du gaz parfait. Calculer  $Z_N^{\text{GP}}$  et l'exprimer en fonction de  $N$ ,  $V$  et  $\lambda_T \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{2\pi\hbar^2/(mk_B T)}$ . Laisser  $Z_N^{\text{int}}$  sous la forme d'une intégrale multiple.

- 2/ **Problème à 2 atomes.**— On analyse  $Z_2^{\text{int}}$ .

a) *Préliminaire* : soit  $f(u)$  une fonction rapidement décroissante (telle que  $\int_{\mathbb{R}} du f(u)$  soit finie). Considérons l'intégrale dans un carré :

$$I = \int_0^L dx_1 \int_0^L dx_2 f(x_1 - x_2).$$

Si l'on introduit les variables  $X = (x_1 + x_2)/2$  et  $\rho = x_1 - x_2$ , le domaine d'intégration dans les nouvelles variables  $(X, \rho)$  est représenté :



En utilisant que le Jacobien associé au changement de variables  $(x_1, x_2) \rightarrow (X, \rho)$  est 1, justifier que  $I \simeq L \int_{\mathbb{R}} d\rho f(\rho)$  dans la limite  $L \rightarrow \infty$ .

b) On applique la même idée à  $Z_2^{\text{int}}$ . En supposant que  $u(r) \rightarrow 0$  avec  $r = \|\vec{r}\| \rightarrow \infty$  suffisamment « vite », montrer que

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

dans la limite thermodynamique où le volume  $V$  est « grand ».

c) On souhaite préciser la condition sur la décroissance de  $u(r)$ . Comme dans le a), l'intégrale  $\int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{r} \left( e^{-\beta u(r)} - 1 \right)$  doit être finie. Si  $u(r) \sim r^{-\alpha}$  pour  $r \rightarrow \infty$ , quelle doit être la condition sur l'exposant  $\alpha$ ? Dans ce cas on peut parler « d'interaction à courte portée ».

- 3/ Justifier que l'énergie libre se décompose comme  $F(T, V, N) = F^{\text{GP}}(T, V, N) + F^{\text{int}}(T, V, N)$  où  $F^{\text{GP}}(T, V, N)$  est l'énergie libre du gaz parfait, dont on donnera l'expression en fonction de  $N$ ,  $V$  et  $\lambda_T$  (donner une forme illustrant l'extensivité).
- 4/ On souhaite identifier la contribution de l'interaction d'une paire d'atomes à l'énergie libre. On introduit  $\Delta F_{\text{paire}} = F^{\text{int}}(T, V, 2)$ . En utilisant le résultat du 2.b, montrer que  $\Delta F_{\text{paire}} \propto 1/V$  pour  $V \rightarrow \infty$ . Donner son expression.
- 5/ Revenons au cas à  $N \gg 1$  atomes et supposons que  $F^{\text{int}}(T, V, N) \simeq (\text{nb de paires}) \times \Delta F_{\text{paire}}$ . Montrer que l'équation d'état du gaz parfait reçoit une correction des interactions :

$$p \simeq nk_B T (1 + B_2(T) n) \quad \text{où } B_2(T) = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left( 1 - e^{-\beta u(r)} \right) \quad (4)$$

est appelé le « *second coefficient du viriel* ». Discuter le signe de  $B_2$  selon que l'interaction est répulsive ou attractive. Quel est l'effet de l'interaction sur la pression du gaz dans les deux cas ?

Dans la suite du problème, nous considérons un potentiel avec une partie « cœur dur » (impénétrable) et une partie attractive de portée finie :

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < r_0 \\ -u_0 & \text{si } r_0 < r < \alpha r_0 \\ 0 & \text{si } r > \alpha r_0 \end{cases} \quad \text{où } u_0 > 0. \quad (5)$$

$\alpha > 1$  est un nombre de l'ordre de l'unité (par exemple  $\alpha = 2$ ; on gardera un  $\alpha$  quelconque).

- 6/ Calculer explicitement le coefficient  $B_2(T)$  pour ce potentiel.

- 7/ Analyser le comportement de haute température (préciser comment définir ce régime). Quelle propriété du potentiel est sondée dans ce cas ?
- 8/ Même question pour le comportement de basse température.
- 9/ Le coefficient s'annule à la « température de Boyle »  $B_2(T_{Bo}) = 0$ . Exprimer  $T_{Bo}$  en fonction des paramètres du modèle. Discuter la sensibilité dans le paramètre  $\alpha$ .

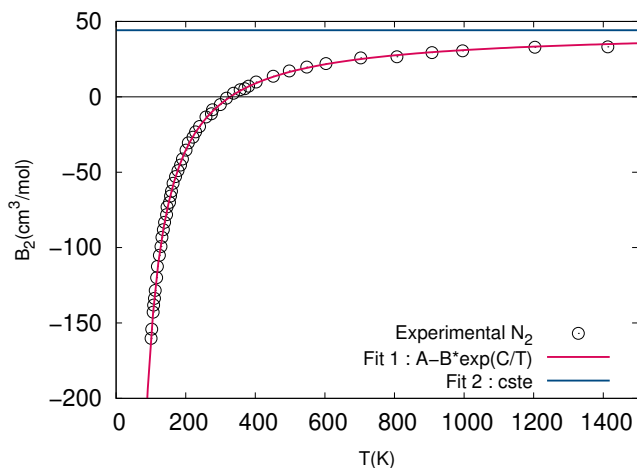


FIGURE 2 : *Second coefficient du viriel d'un gaz de nitrogène  $N_2$  pour  $100 \text{ K} < T < 1400 \text{ K}$ . Données du National Bureau of Standards (figure de Giuseppe Foffi).*

- 10/ Comparer le modèle aux données expérimentales de la figure 2. Les données sont comparées avec une constante (« Fit 2 ») et fitées avec une fonction  $A - B \exp(C/T)$  (« Fit 1 ») : quels potentiels d'interaction,  $u(r)$ , correspondent à ces deux choix ?
- 11/ Déduire les valeurs de  $r_0$  (en Å) et  $u_0$  (en eV) de la courbe expérimentale.
- 12/ BONUS : On étudie la capacité calorifique  $C_V(T)$  du gaz  $N_2$ . On introduit  $T_{rot} = \hbar^2/(2k_B I)$ , où  $I = m_r r_*^2$  est le moment d'inertie de la molécule ( $m_r = 7m_p$  est la masse réduite et  $r_*$  la distance entre les deux atomes). Rappeler comment  $T_{rot}$  intervient dans  $C_V(T)$  et comment on peut déduire  $T_{rot}$  d'une mesure de  $C_V(T)$ . On extrait  $T_{rot} = 2.9 \text{ K}$ . Déduire  $r_*$  et comparer à  $r_0$ .

## Relecture (~ 10mn)

## Annexe

- Fonction gamma  $\Gamma(n+1) = n!$ . Formule de Stirling :  $\ln \Gamma(z+1) \simeq z \ln z - z + \mathcal{O}(\ln z)$
- Intégrale gaussienne :  $\int_{\mathbb{R}} dx e^{-Ax^2} = \sqrt{\pi/A}$
- Une famille d'intégrales :

$$\int_0^{\infty} dt \frac{t^{\alpha-1}}{e^t - 1} = \Gamma(\alpha) \zeta(\alpha) \quad \text{pour } \text{Re } \alpha > 1 \quad (6)$$

où quelques valeurs de la fonction zeta sont  $\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$ ,  $\zeta(3) \simeq 1.202$ ,  $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$ , etc.

- Identité fondamentale de la *thermodynamique* :  $dE = T dS - p dV + \mu dN + \dots$
- Constante de Boltzmann :  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ . Nombre d'Avogadro :  $\mathcal{N}_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ . On rappelle que 1 eV correspond à 11 600 K.
- $\hbar = 10^{-34} \text{ J.s}$ ; masse de proton  $m_p = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ; charge de l'électron  $q_e = -1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ .