

PARTIEL DE PHYSIQUE STATISTIQUE

Durée : 3 heures

*Barème approximatif : Premier problème 13 points ; deuxième problème 7 points.
Les deux problèmes sont indépendants.*

1 Anomalie de Schottky.

A/ On considère un système de N particules discernables et indépendantes, isolé, avec une énergie totale égale à E . Chaque particule possède seulement deux niveaux d'énergie, de même dégénérescence g . On choisit l'origine des énergies de telle sorte que le niveau le plus bas a l'énergie $\varepsilon_1 = 0$, et le plus élevé l'énergie $\varepsilon_2 = \varepsilon$. Soient N_1 et N_2 les nombres de particules ayant respectivement une énergie égale à ε_1 et ε_2 .

1/ Justifier brièvement l'expression suivante, qui donne le nombre de microétats du système ayant l'énergie E :

$$\Omega(E, N) = \frac{N!}{N_1! N_2!} g^{N_1 + N_2} .$$

2/ En déduire l'entropie microcanonique du système en fonction de N , g et $u = E/(N\varepsilon)$. On utilisera avec profit l'approximation de Stirling pour simplifier l'équation initiale.

3/ En déduire la température microcanonique T^* du système. Exprimer le résultat en définissant $\beta(E) = \beta \equiv 1/(k_B T^*)$ en fonction de ε et u .

4/ En déduire les expressions de N_1 et N_2 en fonction de β , N et ε puis de T^* et des mêmes autres paramètres.

5/ Représenter la variation des populations relatives N_1/N et N_2/N en fonction de T^* . Définir le critère qui permet de caractériser les régimes asymptotiques des hautes et basses températures.

B/ Dans cette seconde partie, le même système des N particules est en équilibre thermique avec un thermostat de température T .

1/ Soit z la fonction de partition pour une seule particule, et Z la fonction de partition du système. Exprimer Z en fonction de z . Calculer Z (on prendra garde à la dégénérescence des niveaux).

2/ Exprimer les populations moyennes \bar{N}_1 et \bar{N}_2 des deux niveaux en fonction de N et T .

3/ Donner les expressions de l'énergie moyenne \bar{E} et de l'entropie canonique S du système.

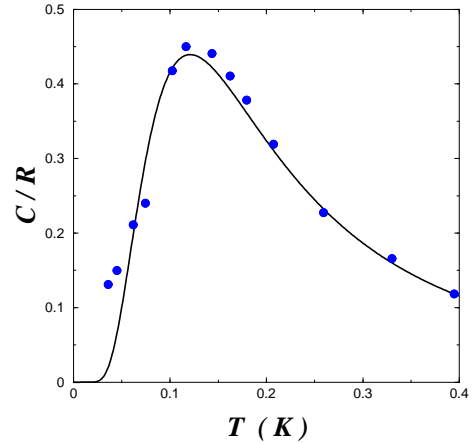
4/ Comparer les résultats obtenus dans les parties **A** et **B**, notamment pour les populations. Dans quelles conditions sont-ils équivalents ? On supposera par la suite ces conditions remplies.

5/ Représenter sur un schéma comment varie l'entropie en fonction de T . Interpréter physiquement les comportements asymptotiques obtenus à haute et basse température.

C/ Application : Anomalie de Schottky (1922)

Au dessous de 1 K, la plupart des substances présentent des capacités calorifiques très faibles. En effet, les contributions dues aux vibrations des ions dans les réseaux cristallins ainsi que celles dues aux mouvements des électrons de conduction deviennent très faibles. Cependant, des substances telles que l'alun de chrome et de méthylammonium présentent à ces températures un maximum de capacité calorifique molaire pouvant atteindre 50 000 fois la capacité du cuivre à la même température. La remontée de la capacité calorifique de ces substances peut être interprétée à l'aide du modèle à deux niveaux dû à W. Schottky.

En effet, l'ion Cr^{3+} dans l'alun de chrome et de méthylammonium présente un niveau fondamental (de spin effectif $J = 3/2$) décomposé par le champ cristallin en deux sous-niveaux doublement dégénérés ($g_1 = g_2 = 2$) distants de ε . Ces deux sous-niveaux sont nettement séparés des autres niveaux (le plus proche se trouvant à 1,8 eV) de telle sorte qu'on peut considérer qu'il s'agit bien, en première approximation, d'un système à deux niveaux. La figure ci-contre représente la capacité calorifique **molaire** C de l'alun de chrome et de méthylammonium en fonction de la température T .



1/ Montrer, en utilisant les résultats des parties précédentes, que C est donnée par

$$C = R \left(\frac{x}{\text{ch } x} \right)^2, \quad (1)$$

où x est à définir et R est la constante des gaz parfaits.

2/ Quelle est l'équation en x qui définit le maximum de C ? Sachant que la solution de cette équation est $x_0 = 1,19$ ($\text{ch } x_0 = 1,796$), donner la valeur maximale de C . Comparer au résultat expérimental.

3/ Définir le comportement asymptotique de C à haute et basse température. De manière générale, l'équation (1) rend-elle bien compte de la dépendance en température observée ?

4/ Sachant que l'abscisse du maximum est $T = 0,112$ K, donner la valeur de ε (on exprimera le résultat en eV). L'approximation du modèle à deux niveaux est-elle justifiée ?

Annexe :

- Formule de Stirling : $\ln(X!) \simeq X \ln X - X$ pour $X \gg 1$.
- Constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.
- Charge de l'électron : $e = -1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

2 Équation d'état de Mie-Grüneisen.

On considère un solide formé de N atomes occupant un volume V , en contact avec un thermostat à la température T . On suppose la limite thermodynamique atteinte. Le système est décrit par le Hamiltonien **quantique** suivant :

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

où les $3N$ oscillateurs harmoniques à une dimension sont discernables. Ils décrivent les oscillations des atomes autour de leur position d'équilibre et $\Psi(V)$ représente l'énergie de cohésion du solide (ce n'est pas un opérateur). On considère que Ψ dépend de V (et de V uniquement) afin de traduire l'effet d'une éventuelle compression sur l'énergie du système. Pour la même raison, on fait l'hypothèse que ω dépend également de V , et ceci selon une loi de puissance ($\omega \propto V^{-\gamma}$). Plus précisément on fait "l'hypothèse de Grüneisen" :

$$\frac{d\omega}{dV} = -\gamma \frac{\omega}{V}, \quad (2)$$

où γ est une constante réelle positive.

1/ Calculer la fonction de partition canonique du système. Calculer son énergie E et montrer qu'elle se met sous la forme $E = \Psi(V) + U(T, N, V)$ où U décrit l'énergie de vibration du solide.

2/ Calculer la capacité calorifique C_V et tracer son allure en fonction de la température. Montrer qu'à haute température on retrouve la loi de Dulong et Petit ($C_V \rightarrow 3N k_B$).

3/ Calculer l'énergie libre F et en déduire l'expression de la pression P . Montrer que P est reliée à U et V par l'équation d'état de Mie-Grüneisen :

$$P = -\frac{d\Psi}{dV} + \gamma \frac{U}{V}. \quad (3)$$

4/ On s'intéresse aux propriétés thermo-élastiques du solide. On les caractérise grâce aux coefficients de compressibilité isotherme κ_T et de dilatation isobare α :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P}.$$

Dans les définitions ci-dessus et dans tout ce qui suit les dérivées partielles sont implicitement calculées à nombre de particules constant, mais pour alléger les notations on ne fait pas figurer l'indice " N ".

- En utilisant la relation de chaîne rappelée en annexe, montrer que $\alpha = \kappa_T (\partial P / \partial T)_V$.
- En déduire que, dans le cadre de ce modèle, γ s'exprime en fonction de α , κ_T , C_V et V (on donnera l'expression de la relation correspondante).
- Commentez la validité de la théorie de Mie-Grüneisen en utilisant les résultats expérimentaux pour le cuivre fournis ci-dessous :

T	κ_T [10^{-12} Pa $^{-1}$]	C_V/V [10^5 J.K $^{-1}$.m $^{-3}$]	α [10^{-6} K $^{-1}$]
100 K	7,14	7,05	10,2
300 K	7,41	11,4	17,1
700 K	7,87	11,7	18,6

Annexe :

- Les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique quantique à une dimension sont : $E_n = \hbar \omega (n + 1/2)$ ($n \in \mathbb{N}$).
- La relation de chaîne :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \times \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \times \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = -1.$$