

# Travaux dirigés

Physique statistique – M1

2012–2013

# Sommaire des travaux dirigés

## Physique statistique – M1

1. (a) Espace des phases & prédictions statistiques  
(b) Densités d'états dans une boîte  
(c) Loi binômiale  
(d) Entropie microcanonique du gaz parfait
2. (a) Séparation isotopique par ultracentrifugation  
(b) Polarisation électrique d'un gaz de molécules polaires  
(c) *Sublimation d'un solide*
  - i. Équilibre solide - vapeur
  - ii. Pression du système à l'équilibre
  - iii. Chaleur latente de sublimation
3. Adsorption d'un gaz à la surface d'un solide
  - (a) Étude de la phase gazeuse
  - (b) Étude du phénomène de physisorption
  - (c) Modèle de Langmuir
  - (d) *Adsorption avec dissociation de molécule*
  - (e) Modèle Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.)
4. Chaleur spécifique des solides
  - (a) Modèle d'Einstein (1907) : oscillateurs indépendants
  - (b) Modèle de Debye (1912) : oscillateurs couplés
    - i. Modes propres de vibration de deux oscillateurs couplés
    - ii. Le cristal à une dimension
5. Modèle de gaz sur réseau
6. Alliages binaires de concentration quelconque
  - (a) Transition ordre-désordre dans un alliage
  - (b) *Démixtion dans un alliage*
7. (a) Modèle d'Ising : champ moyen et corrélations  
(b) Transition isotrope-nématique des cristaux liquides
8. Les naines blanches
  - (a) Considérations préliminaires
  - (b) Étude de l'équilibre d'une naine blanche
9. Gaz parfait de fermions à deux dimensions

# Travaux dirigés 1

Physique statistique – M1

## Exercice 1. Espace des phases & prédictions statistiques

On considère un oscillateur dont l'évolution est régie par l'équation  $x = x_0 \cos(\omega t + \phi)$ ,  $\phi$  étant une variable aléatoire uniformément répartie de 0 à  $2\pi$ .

1. Trouver la probabilité pour que l'élongation soit comprise entre  $x$  et  $x + dx$ . [1]  
On va maintenant utiliser l'espace des phases pour retrouver ce résultat.
2. Supposons que l'oscillateur possède une énergie comprise entre  $E$  et  $E + dE$ . Calculer alors le domaine  $d\Gamma$  de l'espace des phases qui lui est accessible. [2]
3. Supposons maintenant que l'oscillateur vérifie à la fois  $E \leq E \leq E + dE$  et  $x \leq x \leq x + dx$ . Donner la surface  $d^2\Gamma$  de la région de l'espace des phases correspondante. En déduire finalement la probabilité pour que l'oscillateur ait son élongation comprise entre  $x$  et  $x + dx$ . [3]
4. L'énergie de cet oscillateur a la forme  $(n + 1/2)\hbar\omega$  et ne peut donc varier que par sauts  $\Delta E = \hbar\omega$ . Donner dans ce cas la valeur de l'augmentation  $\Delta\Gamma$  du volume de l'espace des phases pour contenir un état de plus. [4]

## Exercice 2. Densités d'états dans une boîte

On considère le système constitué par une particule dans une « boîte ». Déterminer les quantités suivantes :

1. le volume d'espace des phases  $d\Gamma$  dans lequel l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + dE$ ,
2. la densité d'états en énergie  $g(E)$ ,
3. la densité d'états  $g(\mathbf{k})$ , où  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde, successivement à une, deux et trois dimensions. [5]

## Exercice 3. Loi binômiale

Une enceinte de volume  $V$  contient  $N$  particules sans interactions mutuelles. Soit  $n$  le nombre de particules contenues dans une partie de volume  $v$  de l'enceinte. Les particules sont supposées microscopiquement *discernables* : un *micro-état* du système est alors défini par le nombre et l'identité des particules dans  $v$  (les  $n$  particules dans  $v$  sont repérées par  $A_i, A_j, \dots; i, j, \dots$  représentant  $n$  indices). Un *macro-état* sera défini par la seule donnée du nombre  $n$  de particules présentes dans  $v$ . On étudie une situation d'équilibre pour laquelle la probabilité pour une particule donnée d'être dans  $v$  est  $v/V$ .

1. Quelle est la probabilité du micro-état  $(n; A_i, \dots, A_n)$ ? Quelle est la probabilité  $f(n)$  du macro-état caractérisé par  $n$ ? Normaliser  $f(n)$ . [6]
2. Calculer la valeur moyenne  $\bar{n} = \langle n \rangle$  et l'écart type  $\Delta n$  tel que  $(\Delta n)^2 = \langle (n - \bar{n})^2 \rangle$ . Pour ces calculs on pourra définir une fonction génératrice  $F(x) = \sum_{n=0}^N f(n)x^n$ . [7]
3. Donner l'allure de  $f(n)$  quand  $N \rightarrow \infty$ . En supposant  $N \gg n \gg 1$ , et en les assimilant à des variables continues, montrer que  $\langle n \rangle$  précédemment trouvé coïncide avec la valeur la plus probable  $n^*$ , et qu'au voisinage de cette valeur,  $f(n)$  peut s'écrire sous une forme gaussienne :

$$f(n) = f(\bar{n}) \exp\left(-\frac{(n - \langle n \rangle)^2}{2(\Delta n)^2}\right)$$

Quelle est la signification de  $\Delta n$ ?

4. *Loi des événements rares*. Montrer que lorsque  $v/V \rightarrow 0$  (avec  $V \rightarrow \infty$  et  $N/V = \text{cte}$ ),  $f(n)$  prend la forme d'une distribution de Poisson :

$$f(n) \simeq \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle}$$

5. *Application*. On recouvre par évaporation sous vide une surface par une couche métallique d'épaisseur moyenne de 5 atomes de métal. Calculer la surface effectivement recouverte par 0, 1, 2, ..., 10 atomes.

## Exercice 4. Entropie microcanonique du gaz parfait

On considère un gaz parfait monoatomique constitué de  $N$  particules (de masse  $m$ ), enfermées dans un volume  $V$ , et d'énergie totale  $E$ .

1. Calculer le nombre d'états microscopiques  $\Phi(E, V, N)$  dont l'énergie est inférieure à  $E$  :

$$\Phi(E, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)}$$

2. Montrer que le nombre d'états microscopiques dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + \Delta E$  avec  $\Delta E/E \ll 1$  vaut  $\Omega(E, V, N)\Delta E$  avec :

$$\frac{\Omega(E, V, N)}{\Phi(E, V, N)} = \frac{3N}{2E}$$

En déduire qu'à la limite thermodynamique, le logarithme du nombre d'états dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + \Delta E$  avec  $\Delta E/E \ll 1$  est à peu près égal au logarithme du nombre d'états dont l'énergie est inférieure à  $E$ .

3. Établir alors la formule de Sackur et Tetrode pour l'entropie microcanonique du gaz parfait :

$$S^*(E, V, N) = Nk \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{m E}{3\pi\hbar^2 N} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

4. Calculer la température  $T^*$ , la pression  $p^*$  et le potentiel chimique  $\mu^*$  de ce gaz parfait.

5. On considère deux échantillons différents d'un même gaz parfait. Les récipients qui les contiennent ont une paroi commune.
- (a) On suppose d'abord que les deux gaz peuvent échanger seulement de la chaleur (cloison diathermique). Calculer les valeurs les plus probables  $E_{1m}$  et  $E_{2m}$  de leurs énergies en fonction de l'énergie totale  $E$  du système global et des nombres de particules  $N_1$  et  $N_2$  des deux gaz.
- (b) La cloison séparant les deux échantillons est maintenant diathermique *et* mobile, permettant les échanges d'énergie et de volume. Calculer, en fonction de l'énergie totale  $E$ , du volume total  $V$  et des nombres de particules  $N_1$  et  $N_2$ , les énergies les plus probables et les volumes les plus probables des deux échantillons de gaz.

---

### Appendice

---

#### Formule de Stirling

$$n! = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} e^{\varepsilon_n}$$

$$\varepsilon_n = \frac{B_1}{1 \cdot 2n} - \frac{B_2}{3 \cdot 4n^3} + \frac{B_3}{5 \cdot 6n^5} - \frac{B_4}{7 \cdot 8n^7} + \dots$$

avec pour les nombres de Bernoulli :

$$B_i \hat{=} \frac{2i!}{2^{2i-1}\pi^{2i}} \sum_{p=1}^{\infty} p^{-2i}, \quad B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad \dots$$

Dans la pratique,

$$n! = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}$$

donne un résultat à mieux que 1% près dès que  $n \geq 10$  et on emploie le plus souvent pour  $n$  grand :

$$\ln n! = n \ln n - n.$$

#### Volume d'une hyperbole

Le volume  $V_N$  d'une boule de rayon  $R$  dans un espace de dimension  $N$  vaut :

$$V_N(R) = \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma(N/2 + 1)} R^N$$

où la fonction  $\Gamma$  est définie par :

$$\Gamma(x) \hat{=} \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt.$$

On a  $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ ,  $\Gamma(1) = 1$ ,  $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ , et donc  $\Gamma(n+1) = n!$  pour  $n$  entier.

---

#### Éléments de correction

[1]  $P(x) = 1 / (\pi \sqrt{x_0^2 - x^2})$

[2]  $d\Gamma = (2\pi/\omega) dE$

[3]  $d^2\Gamma = 2m (2mE - m^2\omega^2 x^2)^{-1/2} dE dx$

[4]  $\Delta\Gamma = h$

[5] **1D** :  $d\Gamma = 2L dp$ ,  $g(E) = (L/h) \times \sqrt{2m/E}$ ,

$g(k) = L/\pi$ ;

**2D** :  $d\Gamma = S2\pi p dp$ ,  $g(E) = (\pi S/h^2) \times 2m$ ,  $g(k) = (Sk)/(2\pi)$ ;

**3D** :  $d\Gamma = V4\pi p^2 dp$ ,  $g(E) = (2\pi V)/(h^3) \times (2m)^{3/2} \sqrt{E}$ ,  $g(k) = (Vk^2)/(2\pi^2)$

[6]  $f(n) = C_N^n p^n (1-p)^{N-n}$

[7]  $\langle n \rangle = F'(1) = Np$ ,  $\Delta n^2 = Np(1-p)$

## Travaux dirigés 2

Physique statistique – M1

### Exercice 1. Séparation isotopique par ultracentrifugation

Un cylindre de révolution de rayon  $R$  et de hauteur  $H$  contient  $N$  molécules de masse  $m$  d'un gaz parfait à la température thermodynamique  $T$ . On fait tourner ce cylindre autour de son axe à la vitesse angulaire constante  $\omega$ . En régime permanent et du fait des chocs moléculaires, on admettra qu'une molécule située à une distance  $r$  de l'axe de rotation possède une accélération normale égale à  $\omega^2 r$ .

1. Donner l'expression de la force centrifuge à laquelle est soumise une molécule située à la distance  $r$  de l'axe de rotation. Donner l'expression de l'énergie totale (cinétique et potentielle) d'une telle molécule en supposant que cette énergie potentielle est nulle sur l'axe de rotation. [1]
2. Calculer la fonction de partition  $Z$  d'une molécule du gaz. Calculer l'énergie interne du gaz et donner sa valeur pour  $\omega \rightarrow 0$ . [2]
3. Calculer la capacité calorifique molaire à volume constant du gaz. Donner sa valeur pour  $\omega \rightarrow 0$ . [3]
4. Calculer le rapport  $P(r)/P(0)$  des pressions dans le gaz aux distances  $r$  et  $r = 0$  de l'axe de rotation. Pour cela on pourra calculer le nombre de particules  $n(r)$  par unité de volume situées à une distance  $r$  de l'axe. L'équation d'état des gaz parfaits fournira ensuite la pression  $P(r)$  demandée. [4]
5. Application numérique : calculer le rapport  $P(R)/P(0)$  pour un cylindre de rayon  $R = 10$  cm tournant à 6000 tours/mn et rempli d'Argon (masse molaire  $M(\text{Ar}) = 39,9$  g/mole) à la température  $T = 300$  K. L'effet est-il appréciable ? Calculer dans quelles conditions de température on peut atteindre un rapport de pression égal à 2.
6. Application numérique : on utilise cette méthode pour séparer les deux isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  de l'Uranium. Calculer le rapport :

$$\frac{n_1(R)}{n_1(0)} \bigg/ \frac{n_2(R)}{n_2(0)}$$

pour un cylindre de 20 cm de rayon tournant à 10000 tours/mn. On fera le calcul pour  $T = 300$  K.

### Exercice 2. Polarisation électrique d'un gaz de molécules polaires

Référence : Diu et al. (1996), complément III.B, p.329

On considère un gaz classique composé de  $N$  molécules HCl, considérées comme rigides (on néglige les vibrations) dans une enceinte de volume  $V$ . Soit  $m$  la masse et  $I$  le moment d'inertie d'une molécule, et soit  $\mu$  le moment dipolaire électrique ( $\mu = |\boldsymbol{\mu}| = 0,36 \cdot 10^{-29}$  C.m).

1. La température caractéristique de rotation étant de 15 K, expliquer dans quelles conditions les rotations peuvent être traitées classiquement.

2. Dans le cas où le traitement classique est justifié, la position et l'orientation d'une molécule sont déterminées par 5 coordonnées : les 3 coordonnées cartésiennes du centre de masse et les angles  $\theta$  et  $\phi$  qui définissent l'orientation du vecteur  $\boldsymbol{\mu}$ . Si  $\mathbf{p}_\theta$  et  $\mathbf{p}_\phi$  désignent les quantités de mouvement conjuguées, l'énergie cinétique de rotation d'une molécule s'écrit :

$$K_{rot} = \frac{\mathbf{p}_\theta^2}{2I} + \frac{\mathbf{p}_\phi^2}{2I \sin^2 \theta}$$

Calculer la fonction de partition canonique du gaz de  $N$  molécules (supposées sans interaction), l'énergie libre  $F$  et la chaleur spécifique  $C_V$  à la température  $T$ . [5]

3. Le gaz est ensuite plongé dans un champ électrique extérieur uniforme  $\mathbf{E}$ , avec lequel  $\boldsymbol{\mu}$  fait un angle  $\theta$ . Écrire le hamiltonien correspondant et calculer la fonction de partition canonique du gaz à température  $T$ . En déduire l'énergie libre  $F$  et la chaleur spécifique  $C_V$  du gaz. [6]
4. Calculer la polarisation électrique par unité de volume de ce gaz, définie par :

$$\mathbf{P} = \frac{N}{V} \langle \boldsymbol{\mu} \rangle$$

où  $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$  désigne le moment dipolaire moyen d'une molécule en présence du champ  $\mathbf{E}$  dont on choisira la direction comme axe polaire. Pour faire ce calcul, on exprimera d'abord la probabilité  $\mathcal{P}(\Omega)d\Omega$  de trouver le dipôle d'un atome avec une orientation comprise dans l'élément d'angle solide  $d\Omega$  autour de  $\Omega$ . Montrer que le module de  $\mathbf{P}$  est donné par :

$$P = |\mathbf{P}| = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial F}{\partial E} \right)_{V,T}$$

5. Montrer que dans la limite des faibles champs,  $\mathbf{P}$  est proportionnel à  $\mathbf{E}$ . En déduire l'expression de la permittivité relative  $\epsilon$ , définie par : [7]

$$\epsilon = \lim_{E \rightarrow 0} \left[ 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} \right]$$

6. Calculer explicitement  $\epsilon_r$  dans des conditions normales de température et de pression ( $T = 300$  K, pression atmosphérique). [8]

### Sublimation d'un solide

Le but de ce problème est d'étudier la sublimation d'un solide cristallin à partir d'un modèle microscopique simplifié.

Un gaz monoatomique et un solide cristallin constitué des mêmes atomes, de masse  $m$  et de spin nul, coexistent à l'équilibre dans une enceinte de volume  $V$  maintenue à la température  $T$  par un thermostat. On néglige le volume du cristal devant celui du gaz. La vapeur est assimilée à un gaz parfait classique.

Dans le solide, les atomes sont fixés aux noeuds d'un réseau cristallin. Ils sont supposés indépendants les uns des autres, le mouvement de chacun d'eux est celui d'un oscillateur harmonique à 3 dimensions (modèle d'Einstein) : l'état d'un atome est caractérisé par 3 nombres entiers positifs ou nuls  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  et l'énergie correspondante est :

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = -\epsilon_0 + \hbar \omega \left( n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right),$$

où  $\epsilon_0$  et  $\omega$  sont des constantes positives caractéristiques du cristal que l'on supposera connues.

### Partie I. Équilibre solide - vapeur

1. Écrire la fonction de partition  $Q(T, V, N_g, N_s)$  du système lorsque  $N_s$  atomes sont à l'état solide et  $N_g$  à l'état gazeux.
2. En réalité, seul le nombre total  $N$  d'atomes du système est fixé.  $N_g$  et  $N_s$  sont des variables internes libres de fluctuer. Quelle est la probabilité pour que  $N_g$  atomes se trouvent à l'état gazeux ? Il sera utile d'écrire cette probabilité sous la forme d'un rapport de fonctions de partition.
3. En déduire la valeur la plus probable  $N_{gm}$  du nombre d'atomes de la vapeur.
4. Pour une température  $T$  donnée, comment  $N_{gm}$  varie-t-il avec  $V$  ? Montrer que, pour  $N$  et  $T$  fixés, l'équilibre solide-vapeur n'est possible que si le volume  $V$  de l'enceinte est inférieur à une certaine valeur  $V_0$  que l'on déterminera. Que se passe-t-il si l'on impose au système un volume  $V$  supérieur à  $V_0$  ?

Dans la suite, on suppose que l'on reste toujours dans le domaine  $V < V_0$ .

### Partie II. Pression du système à l'équilibre

1. Écrire l'expression exacte de la fonction de partition  $Q(T, V, N)$  du système solide-vapeur comme une somme sur toutes les valeurs possibles de  $N_g$ . En déduire l'expression de la pression  $p$  du système. Montrer que cette pression est proportionnelle au nombre moyen  $\bar{N}_g$  d'atomes du gaz.
2. Sachant que, pour un très grand système,  $\bar{N}_g$  et  $N_{gm}$  sont voisins l'un de l'autre, écrire la pression  $p$  en fonction des paramètres extérieurs. Montrer qu'elle ne dépend que de la température.

### Partie III. Chaleur latente de sublimation

On admettra que l'entropie  $S$  du système à l'équilibre est en pratique la somme des entropies respectives d'une phase vapeur constituée de  $N_{gm}$  atomes et d'une phase solide constituée de  $(N - N_{gm})$  atomes.

1. Montrer que  $S$  peut se mettre sous la forme  $S = N s_1(T) + N_{gm} s_2(T)$  et donner les expressions respectives de  $s_1(T)$  et de  $s_2(T)$ .
2.  $N$  et  $T$  étant fixés, on augmente le volume de l'enceinte de manière à faire passer  $N_A$  atomes de la phase solide à la phase vapeur ( $N_A$  est le nombre d'Avogadro). Calculer l'augmentation  $\Delta V$  de volume nécessaire pour obtenir ce transfert.
3. Calculer l'accroissement  $\Delta S$  de l'entropie du système dans cette opération. En déduire la chaleur latente de sublimation molaire  $L_s$ , définie comme  $L_s = T \Delta S$ .
4. Vérifier sur les résultats obtenus aux questions précédentes la relation de Clapeyron :

$$L_s = T \Delta V \frac{dp}{dT}$$

### Éléments de correction

- |   |   |
|---|---|
| [1] $E = p^2/2m - m\omega^2 r^2/2$  | [4] $P(r)/P(0) = \exp(-\beta m\omega^2 r^2/2)$  |
| [2] Pour une particule : $Z = 2\pi H \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} \frac{1}{\beta m\omega^2} (e^{\beta x} - 1)$   | [5] $Z = \frac{1}{N!} \frac{2^N}{\beta h^2} \frac{V}{\lambda_D^3}, C_V = 5/2 Nk$  |
| 1) avec $x = m\omega^2 R^2/2$ ; pour $N$ particules : $Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2} \frac{1}{\beta m\omega^2} (e^{\beta x} - 1)^N$ | [6] $Z = \frac{1}{N!} \frac{2^N}{\beta h^2} \frac{\sinh(\beta\mu E)}{\beta\mu E} \frac{V}{\lambda_D^3}, C_V = Nk [7/2 - (\beta\mu E)^2 \sinh^{-2}(\beta\mu E)]$   |
| [3] $C_V = R [5/2 - x^2 \beta^2 e^{-\beta x} (1 - e^{-\beta x})^{-2}]$  | [7] $\mathcal{P}(\Omega) d\Omega = \frac{\beta\mu E}{\sinh(\beta\mu E)} \sin\theta \exp(\beta\mu E \cos\theta) d\Omega/(4\pi)$ ;<br>$\mathbf{P} = N\mu/V [\coth(\beta\mu E) - 1/(\beta\mu E)] \mathbf{e}_z$ |
|   | [8] $\epsilon = 1 + \frac{N}{V} \frac{\beta\mu^2}{3\epsilon_0}$   |

# Travaux dirigés 3

## Adsorption d'un gaz à la surface d'un solide

Physique statistique – M1

Les molécules d'un gaz sont attirées par les solides avec lesquels elles sont en contact. Elles peuvent même rester piégées à la surface du solide : c'est le phénomène d'*adsorption*. Le solide s'appelle alors l'adsorbant ou substrat ; les molécules du gaz piégées à la surface du substrat constituent la phase adsorbée.

On se propose dans ce problème d'analyser à l'aide des techniques grand-canoniques, l'équilibre entre les molécules du gaz et les molécules adsorbées. Les deux phases gazeuse et adsorbée sont en équilibre thermodynamique à la température  $T$ .

**Référence :** Diu et al. (1996), complément V.A, p.676

### Partie I. Étude de la phase gazeuse

La phase gazeuse est assimilée à un gaz parfait constitué de molécules de masse  $m$  enfermées dans un récipient de volume  $V$ . On ne prendra en compte que les degrés de liberté de translation et on admettra que les molécules sont indiscernables.

1. Donner l'expression de la fonction de partition grand-canonique  $\Xi_G(V, T, \mu_G)$ , avec  $\mu_G$  le potentiel chimique du gaz ( $z_G \hat{=} \exp(\mu_G/k_B T)$  est la *fugacité*). En déduire l'expression du grand potentiel  $J_G(V, T, \mu_G)$ . [1]
2. Donner l'expression du potentiel chimique  $\mu_G(V, T, N_G)$  où  $N_G$  est le nombre moyen de molécules à l'équilibre. Montrer que ce potentiel chimique peut se mettre sous la forme :

$$\mu_G = k_B T \ln \frac{P}{P_0(T)}.$$

Expliciter  $P_0(T)$ . [2]

### Partie II. Étude du phénomène de physisorption

**Référence :** Diu et al. (1996), exercice V.6, p.758

Dans le cas de la *physisorption*, les molécules sont faiblement liées à la surface du substrat par des forces de type Van der Waals et on peut les considérer comme formant un gaz parfait à *deux* dimensions, c'est-à-dire constitué de molécules astreintes à se déplacer librement sur une surface d'aire  $A$ . La surface du substrat est en outre caractérisée par une énergie de liaison  $-\epsilon_0$  avec  $\epsilon_0 > 0$ . L'énergie d'une molécule adsorbée est donc maintenant  $E = \mathbf{p}^2/(2m) - \epsilon_0$ , où  $\mathbf{p}$  est la quantité de mouvement 2D.

1. Donner l'expression de la fonction de partition grand-canonique  $\Xi_A(A, T, \mu_A)$ , avec  $\mu_A$  le potentiel chimique du gaz parfait de molécules adsorbées ( $z_A$  est la fugacité). En déduire l'expression du potentiel chimique  $\mu_A(A, T, N_A)$  de la phase adsorbée. [3]
2. À la température  $T$ , écrire la condition d'équilibre entre les deux phases gazeuse et adsorbée. En déduire le nombre moyen  $n_A \hat{=} N_A/A$  de molécules adsorbées par unité de surface lorsque la pression moyenne à l'intérieur du récipient est  $P$ . [4]

### Partie III. Modèle de Langmuir

Dans le cas de la *chimisorption*, il y a une réaction chimique avec le solide et les molécules du gaz sont piégées sur des sites particuliers de la surface du substrat. Dans le modèle de Langmuir, on suppose que la surface du solide possède  $N_0$  sites, qui peuvent recevoir chacun une seule molécule du gaz ; une molécule ainsi adsorbée sur l'un de ces sites possède l'énergie  $-\epsilon_0$ .  $\epsilon_0 > 0$  est l'énergie de liaison d'un site de la surface. Les molécules sont indiscernables mais les sites du substrat doivent être considérés comme discernables.

1. Montrer que la grande fonction de partition des molécules adsorbées peut se mettre sous la forme  $\Xi_A = \xi_A^{N_0}$  où  $\xi_A$  peut être interprétée comme la grande fonction de partition relative à un site. Donner l'expression de  $\xi_A(T, \mu_A)$ . [5]
2. Calculer le grand potentiel  $J(T, \mu_A)$  de la phase adsorbée. En déduire le nombre moyen  $N_A$  de molécules adsorbées en fonction de  $\mu_A$  et de  $T$ . [6]
3. Calculer l'énergie totale  $E_A(T, \mu_A)$  puis l'entropie  $S_A(T, \mu_A)$ . [7]
4. Calculer le nombre de configurations  $W_A(N_A)$  correspondant à une répartition de  $N_A$  atomes sur les  $N_0$  sites du substrat. En déduire l'entropie microcanonique  $S_A^*$  correspondante. Comparer cette expression à celle obtenue à la question précédente.
5. Utiliser la condition d'équilibre entre les deux phases pour exprimer le taux d'adsorption  $\theta \hat{=} N_A/N_0$  en fonction de la pression  $P$  du gaz et d'un terme de pression  $P_0'(T)$  que l'on calculera (*loi de Langmuir*). Représenter schématiquement deux isothermes. [8]
6. Des études d'adsorption d'azote sur le charbon de bois ont montré que les isothermes suivent une loi de la forme :

$$\frac{P}{x} = a(T) + b(T)P,$$

où  $x$  est le rapport de la masse de gaz adsorbé à la masse d'adsorbant. Montrer que ces résultats sont compatibles avec la loi de Langmuir.

Cette étude donne les valeurs suivantes :

$T$	$a(T)$	$b(T)$
293 K	85 atm	6.6
196 K	15 atm	4.4

En déduire la valeur de l'énergie de piégeage rapportée à une mole. [9]

## Adsorption avec dissociation de molécule

Référence : Diu et al. (1996), p.684

Il peut arriver que les molécules du gaz se dissocient lorsqu'elles sont adsorbées, chaque atome est alors piégé sur un site différent. Afin de simplifier le problème on considère ici le cas de molécules diatomiques constituées de deux atomes identiques. Un exemple de ce phénomène est la molécule d'hydrogène  $H_2$  qui s'adsorbe sous forme d'atomes H sur le platine ou sur le tungstène.

1. Les particules adsorbées et celles du gaz étant différentes, la condition d'équilibre précédemment utilisée n'est plus valable. Expliciter la nouvelle condition d'équilibre entre les deux phases gazeuse et adsorbée.
2. La liaison hydrogène de la molécule est brisée au cours de ce phénomène de dissociation. Quels sont les degrés de liberté internes propres à chaque molécule qui doivent être pris en compte pour l'évaluation de la fonction de partition grand-canonique du gaz  $\Xi_G(V, T, \mu_G)$  ? On appelle  $q_{H_2}^{\text{int}}(T)$  la fonction de partition canonique correspondant aux degrés de liberté internes d'une molécule. Donner la nouvelle expression de  $\Xi_G(V, T, \mu_G)$  en fonction de  $q_{H_2}^{\text{int}}(T)$ .
3. Les atomes adsorbés peuvent vibrer à l'intérieur de chaque piège où ils sont localisés. Il faut donc modifier la fonction de partition  $\xi(T, \mu_A)$  obtenue précédemment en écrivant maintenant qu'un atome piégé peut être dans un état de vibration  $\epsilon_i$ . En appelant  $q_H^{\text{vib}}(T)$  la fonction de partition canonique de vibration correspondant à ce mouvement, donner la nouvelle expression de  $\xi(T, \mu_A)$  en fonction de  $q_H^{\text{vib}}(T)$ .
4. Donner la nouvelle expression du taux d'adsorption  $\theta$  sous une forme équivalente à celle obtenue précédemment mais sans toutefois expliciter précisément  $q_{H_2}^{\text{int}}(T)$  et de  $q_H^{\text{vib}}(T)$ . Expliciter le nouveau terme de pression  $P_0''(T)$  qui apparaît dans cette expression en fonction de  $q_{H_2}^{\text{int}}(T)$  et de  $q_H^{\text{vib}}(T)$ . Quelle est la différence essentielle avec la loi précédemment.

Pour une éventuelle application numérique, on veut expliciter l'expression du terme  $P_0''(T)$ . On admettra que la fonction de partition  $q_{H_2}^{\text{int}}(T)$  prend la forme suivante aux températures de l'ordre de 300 K :

$$q_{H_2}^{\text{int}}(T) = \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} \frac{e^{\epsilon_L/k_B T}}{\sinh(\hbar\omega/k_B T)}$$

où  $I$  est le moment d'inertie de la molécule,  $\omega$  la pulsation propre de vibration et  $\epsilon_L$  l'énergie de liaison.

Les vibrations d'un atome à l'intérieur d'un piège peuvent être décomposées en deux vibrations parallèles à la surface du substrat et caractérisées par une pulsation  $\omega_{//}$  et une vibration perpendiculaire à cette surface de pulsation  $\omega_{\perp}$  différente. En supposant des vibrations harmoniques, expliciter la forme que prend la fonction de partition  $q_H^{\text{vib}}(T)$ . Dans ce calcul on prendra en compte qu'il existe deux possibilités pour le spin nucléaire de l'atome lorsqu'il se trouve piégé sur la substrat.

5. Donner l'expression générale de  $P_0''(T)$ . On admettra pour simplifier la relation  $m(H_2) = 2m_H$  entre les masses de la molécule et de l'atome.

Pour la molécule  $H_2$ ,  $\hbar\omega/k_B \simeq 6000$  K, et pour des températures de dépassant pas 1000 K,  $\hbar\omega/k_B T \gg 1$ . En admettant que ceci est encore vrai pour les atomes adsorbés, simplifier l'expression obtenue pour  $P_0''(T)$ .

## Partie IV. Modèle Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.)

Dans le modèle B.E.T., chacun des  $N_0$  sites du substrat peut piéger les molécules du gaz en nombre *illimité*, la première ayant une énergie de liaison  $-\epsilon_1$ , et les autres une énergie de liaison  $-\epsilon_2$  ( $\epsilon_1 > \epsilon_2 > 0$ ). Alors que dans le modèle de Langmuir, les molécules forment une monocouche à la surface du substrat, ici ce sont plusieurs couches qui vont se former à la surface du solide.

1. Comme dans la question 1, calculer la grande fonction de partition d'un site  $\xi(T, \mu_A)$ . Outre la fugacité  $z_A \hat{=} \exp(\beta\mu_A)$ , on pourra poser pour alléger les expressions trouvées  $z_i \hat{=} \exp(\beta\epsilon_i)$ , et  $c = z_1/z_2$ . En déduire la grande fonction de partition  $\Xi_A$  de la phase adsorbée. [10]
2. Calculer le nombre moyen  $N_A$  de molécules adsorbées en fonction de  $T$  et de  $z_A$ . [11]
3. Utiliser la condition d'équilibre entre les deux phases pour exprimer le taux d'adsorption  $\theta \hat{=} N_A/N_0$  en fonction de la pression  $P$  du gaz et d'un terme de pression  $P_e(T)$  que l'on calculera en relation avec  $P_0(T)$  (loi B.E.T.). Représenter schématiquement cette fonction  $\theta(P)$ . Donner une signification physique à la divergence de cette fonction et donc à la pression  $P_e(T)$ . [12]
4. L'étude de l'adsorption de divers gaz sur différents catalyseurs a montré que les isothermes obéissent, dans un grand domaine de pressions, à une loi de la forme :

$$\frac{P}{(P_e - P)V} = A(T) + B(T) \frac{P}{P_e},$$

où  $V$  est le volume de gaz adsorbé ramené dans les conditions normales de température et de pression. Ces résultats expérimentaux sont-ils en accord avec le modèle B.E.T. ?

5. On a mesuré pour l'adsorption de l'azote sur 50,4 g d'un catalyseur à base de fer à 77,3 K ( $P_e = 1$  atm) :  $A = 0,25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$  et  $B = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ . Calculer numériquement le coefficient  $c$ . Considéré comme un gaz parfait diatomique symétrique, un calcul de thermodynamique statistique donne pour l'azote :  $P_0(77,3 \text{ K}) = 2,7 \cdot 10^6$  atm. En déduire les valeurs de  $\epsilon_2$  et  $\epsilon_1$  rapportées à une mole. Commenter ces résultats.

## Éléments de correction

$$[1] \Xi_G = \exp\left(e^{\beta\mu_G} \frac{V}{\lambda_D^3}\right)$$

$$[2] P_0(T) = 1/(\beta\lambda_D^3)$$

$$[3] \Xi_A = \exp\left(A\lambda_D^{-2} \exp[\beta(\mu_A + \epsilon_0)]\right), \quad \mu_A = kT \ln(N_A \lambda_D^2 / A) - \epsilon_0$$

$$[4] n_A = P\lambda_D \beta \exp(\beta\epsilon_0)$$

$$[5] \xi_A = 1 + e^{\beta(\epsilon_0 + \mu_A)}$$

$$[6] N_A = N_0 / (1 + e^{-\beta(\epsilon_0 + \mu_A)})$$

$$[7] E_A = -N_A \epsilon_0$$

$$[8] \theta = P / (P + P_0(T)) \text{ avec } P_0' = P_0 \exp(-\beta\epsilon_0)$$

$$[9] \epsilon_0 = 1595 \text{ J/mol}$$

$$[10] \xi_A = \frac{1 + (z_1 - z_2)z_A}{1 - z_2 z_A}$$

$$[11] N_A = N_0 \frac{z_1 z_A}{[1 + (z_1 - z_2)z_A][1 - z_2 z_A]}$$

$$[12] \theta = \frac{cP/P_e}{[1 + (c-1)P/P_e][1 - P/P_e]} \text{ avec } P_e = P_0/z_2, \text{ pour } P < P_e$$



# Travaux dirigés 4

## Chaleur spécifique des solides

Physique statistique – M1

Référence : Diu et al. (1996), complément III.E, p.378

### Partie I. Modèle d'Einstein (1907) : oscillateurs indépendants

Nous nous proposons ici d'analyser les vibrations du réseau cristallin, qui fournissent la contribution dominante à la chaleur spécifique  $C_V$  du solide. On observe expérimentalement qu'à *haute température*, la capacité calorifique obéit à la loi de Dulong & Petit ( $C_V$  indépendant de  $T$ ), alors qu'à *basse température* – en dessous d'une dizaine de Kelvin –  $C_V$  se comporte en  $T^3$ . Bien que n'ayant pas réussi à retrouver la loi en  $T^3$ , Einstein a montré à l'aide du modèle simple ci-dessous que la décroissance de la chaleur spécifique à basse température est un phénomène d'origine *quantique*.

Le modèle d'Einstein *suppose* que chaque atome du solide vibre autour de sa position d'équilibre de façon indépendante des autres atomes, ce qui revient à négliger les interactions entre particules.

1. Exprimer l'énergie quantifiée de chaque atome, sachant qu'il peut vibrer avec la pulsation  $\omega$  autour de sa position d'équilibre dans les trois dimensions de l'espace. [1]
2. Calculer la fonction de partition canonique  $Z$  d'un tel système de  $N$  atomes dont la température  $T$  est fixée. [2]
3. En déduire la capacité calorifique  $C_V$  (à volume constant). À votre avis, qu'appelle-t-on la *température d'Einstein*? Commenter. [3]

### Partie II. Modèle de Debye (1912) : oscillateurs couplés

#### A. Modes propres de vibration de deux oscillateurs couplés

Afin de bien comprendre la notion de « mode propre de vibration », ou « mode normal », considérons d'abord un système de deux particules de masse  $m$  interagissant via un ressort de raideur  $K$  et liées chacune par un ressort de même raideur à un support fixe. On note  $u_1$  et  $u_2$  le déplacement des particules par rapport à leur position d'équilibre.

1. Montrer que les équations (classiques) du mouvement de ces deux particules peuvent s'écrire sous la forme de deux équations décrivant des oscillateurs harmoniques indépendants :

$$\begin{aligned}\ddot{X} &= -\omega_1^2 X, \\ \ddot{Y} &= -\omega_2^2 Y,\end{aligned}$$

où  $X \hat{=} u_1 + u_2$  et  $Y \hat{=} u_1 - u_2$  sont appelés *modes propres* du système. [4]

2. Considérant maintenant les modes propres  $X$  et  $Y$  comme des oscillateurs quantiques indépendants de pulsation  $\omega_1$  et  $\omega_2$ , donner l'expression de la capacité calorifique  $C_V$  en utilisant les résultats de la partie I. Tracer  $C_V$  en fonction de la température  $T$ . [5]

#### B. Le cristal à une dimension

On considère désormais une chaîne bouclée constituée de  $N$  atomes connectés les uns aux autres par des ressorts de raideur  $K$ . La séparation entre les atomes au repos est  $\ell$ ; on note  $x_n = n\ell + u_n$  la position de l'atome  $n$ .

3. Montrer que les équations du mouvement s'écrivent :

$$m\ddot{u}_n = -K(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}).$$

4. On décompose alors le mouvement des atomes de la chaîne en une superposition d'ondes progressives de vecteur d'onde  $q$  (positif ou négatif) et de pulsation  $\omega$  (positive). Pour chacune de ces ondes, le déplacement de l'atome  $n$  s'écrit :

$$u_n = \tilde{u}_q e^{i(qn\ell - \omega t)}.$$

Vérifier que cette expression est solution des équations du mouvement à condition que  $\omega$  et  $q$  vérifient la *relation de dispersion* suivante :

$$\omega(q) = 2\omega_0 |\sin(q\ell/2)|.$$

5. On rappelle que, comme la chaîne est bouclée, les conditions au bord sont périodiques :  $u_{N+1} \hat{=} u_1$ . En déduire les valeurs possibles du vecteur d'onde  $q$ . [6]
6. Montrer que les modes  $\xi_q(t) = \sum_{n=1}^N u_n(t) e^{-iqn\ell}$  constituent les *modes propres* de vibration du système, c'est-à-dire qu'ils suivent l'équation du mouvement d'un oscillateur harmonique indépendant :

$$\ddot{\xi}_q(t) = -\omega^2(q)\xi_q(t).$$

Comparer  $\xi_q(t)$  à  $\tilde{u}_q$ . Montrer qu'il y a  $N$  modes propres indépendants, et que la longueur d'onde minimale est égale à  $2\ell$ .

7. Tracer la courbe de dispersion  $\omega(q)$  en fonction de  $q$  et exprimer la densité d'états  $g(\omega)$ . Quelle est la fréquence maximale  $f_{\max} \hat{=} \omega_{\max}/2\pi$ ? [7]
8. Par analogie avec les questions précédentes, donner l'expression de la capacité calorifique  $C_V$  de ce système de  $N$  atomes. Montrer que dans la limite  $T \rightarrow 0$ , seuls les modes de basse fréquence contribuent à la capacité calorifique. [8]
9. Lorsque  $N$  est grand, le système ressemble à un milieu continu, le *jellium*. Donner l'expression de la nouvelle densité d'états  $g(\omega)$  pour le jellium, obtenue en remplaçant la véritable relation de dispersion par une dispersion linéaire. En déduire la nouvelle fréquence maximale  $f_D \hat{=} \omega_D/2\pi$  (fréquence de Debye), et la comparer à  $f_{\max}$ .
10. Dans l'approximation précédente, montrer que  $C_V$  s'écrit :

$$C_V = \frac{Nk_B}{x_D} \int_0^{x_D} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{avec} \quad x_D \hat{=} \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}.$$

Calculer  $C_V$  dans les limites haute et basse températures que l'on définira. Commenter. [9]

### Appendice

$$\int_0^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}.$$

### Éléments de correction

- |  |  |
|--|--|
| <p>[1] <math>\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = (n_x + n_y + n_z + 3/2)\hbar\omega</math></p> <p>[2] <math>Z = [2 \sinh(\beta\hbar\omega/2)]^{-3N}</math></p> <p>[3] <math>C_V = 3Nk (T_e/2T)^2 \sinh^{-2}(T_e/2T)</math>, avec <math>kT_e \hat{=} \hbar\omega</math></p> <p>[4] <math>\omega_1^2 = k/m</math>, <math>\omega_2^2 = 3k/m</math></p> <p>[5] <math>C_V = k [(T_1/2T)^2 \sinh^{-2}(T_1/2T) + (T_2/2T)^2 \sinh^{-2}(T_2/2T)] \propto T \rightarrow 1D</math>.</p> | <p>[6] <math>q = \frac{2\pi k}{Nd}</math> avec <math>k \in \mathbb{Z}</math></p> <p>[7] <math>g(\omega) = \frac{2N}{\pi\sqrt{4\omega_0^2 - \omega^2}}</math>, <math>f_{\max} = \omega_0/\pi</math></p> <p>[8] <math>C_V = k \sum_q (T_q/2T)^2 \sinh^{-2}(T_q/2T)</math></p> <p>[9] <math>C_V \simeq \frac{\pi^2}{3} Nk \left(\frac{T}{T_D}\right)</math> pour <math>T \ll T_D \hat{=} \hbar\omega_D/k</math>, donc</p> |
|--|--|

# Travaux dirigés 5

## Modèle de gaz sur réseau

Physique statistique – M1

**Référence** : Diu et al. (1996), exercice V.20, p.767

Le modèle d'Ising permet d'obtenir une équation d'état pour un gaz réel en utilisant le modèle très simplifié du *gaz sur réseau*. Dans ce modèle, le volume  $V$  du gaz est découpé en petits cubes élémentaires de volume  $v_0$  (de l'ordre de grandeur du volume atomique); les centres des cubes forment donc les sites d'un réseau cubique simple, les atomes du gaz ne pouvant occuper que l'un des  $N_0 = V/v_0$  sites, à raison de un atome au plus par site. L'interaction entre les atomes est supposée à courte portée et limitée aux plus proches voisins; elle est prise en compte de façon approchée par le hamiltonien d'interaction :

$$H_1 = -a \sum_{\langle i, j \rangle} n_i n_j,$$

où la notation  $\langle i, j \rangle$  indique que la somme porte sur les paires de plus proches voisins.

On décrit le système dans le cadre de l'ensemble grand canonique. Le hamiltonien total  $H$  comprend l'énergie interne des molécules et l'énergie potentielle d'interaction. Il s'écrira :

$$H = H_0 + H_1 = -\epsilon \sum_{i=1}^{N_0} n_i - a \sum_{\langle i, j \rangle} n_i n_j$$

où  $n_i$  est une variable caractérisant l'occupation du site  $i$  :  $n_i = 1$  (resp. 0) si le site est occupé (resp. inoccupé);  $a$  est l'énergie d'interaction de deux molécules situées en  $i$  et  $j$ ;  $\epsilon$  est l'énergie cinétique d'une molécule plus éventuellement son énergie interne.

1. On considère tout d'abord le cas d'un *gaz parfait*, c'est-à-dire le cas  $a = 0$  (c.-à-d.  $H = H_0$ ).
  - (a) Calculer la grande fonction de partition  $\Xi(T, \mu)$  du système total. [1]
  - (b) À partir du grand potentiel  $\Omega(T, \mu)$ , calculer la pression  $P(T, \mu)$  du système ainsi que le nombre moyen  $\bar{N}(T, \mu)$  d'atomes dans le récipient. [2]
  - (c) En éliminant le potentiel chimique  $\mu$  entre ces deux grandeurs, déterminer l'équation d'état du gaz. Que devient cette équation dans la limite des faibles densités ( $N \ll N_0$ )? [3]
2. On considère maintenant le cas d'un *gaz réel*, pour lequel on a  $H = H_0 + H_1$  avec  $a > 0$ . On traite le problème dans le cadre de l'approximation de champ moyen que l'on utilise ainsi : on remplace dans l'expression de  $H_1$  le produit  $n_i n_j$  par  $n_i n + n n_j - n^2$ , où  $n$  est la valeur moyenne (indépendante du site considéré) du nombre d'occupation d'un site.
  - (a) Montrer que, dans cette approximation, l'hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$H_1^{\text{cm}} = -6an \sum_{i=1}^{N_0} n_i + 3aN_0 n^2$$

Calculer la grande fonction de partition  $\Xi(T, \mu, n)$  pour  $n$  fixé, ainsi que le grand potentiel  $\Omega(T, \mu, n)$ . Vérifier que l'expression trouvée pour  $\Omega(T, \mu, n)$  est bien extensive vis-à-vis du nombre de sites  $N_0$ .

- (b) Montrer que  $n$  doit vérifier une équation d'auto-cohérence et déterminer cette équation. On procédera pour cela de deux manières différentes et on montrera l'équivalence des deux résultats : [4]

- calculer le nombre moyen  $\bar{N} = N_0 n$  de particules dans le système;
- considérer  $n$  comme une variable interne qui, à l'équilibre, rend le grand potentiel  $\Omega$  minimum.

- (c) Calculer la pression et montrer que l'équation d'état du système s'écrit : [5]

$$P = -\frac{kT}{v_0} \ln \left( 1 - \frac{Nv_0}{V} \right) - 3av_0 \frac{N^2}{V^2}$$

Que devient cette équation dans la limite des faibles densités ?

- (d) Discuter l'allure générale des isothermes  $P = f(V)$  pour  $N, T$  fixés. Montrer que, si  $T$  est inférieure à une température critique  $T_c$ , le système peut devenir instable, c'est-à-dire prendre une valeur négative de la compressibilité isotherme  $\chi_T \hat{=} -\frac{1}{V} (\partial V / \partial P)_T$ . On pourra utiliser l'expression de la pression en remarquant que  $v_0$  est une constante du problème. [6]
  - (e) Déterminer les coordonnées  $(T_c, V_c, P_c)$  du point critique. On rappelle que c'est le point où  $(\partial P / \partial V)_T = (\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0$ . Montrer que le point critique correspond à un nombre d'occupation moyen  $n_c = 1/2$ . [7]
3. En pratique, c'est le nombre  $N$  d'atomes dans le gaz qui est fixé et non le potentiel chimique. Celui-ci est alors déterminé *a posteriori*. Pour  $T > T_c$ ,  $n$  est fixé ( $n = N/N_0$ ) et l'équation d'auto-cohérence détermine  $\mu$  sans difficulté; toutes les grandeurs physiques s'en déduisent immédiatement. Le domaine  $T < T_c$  est plus délicat à étudier puisque, pour certaines valeurs de  $N$ , le système ne peut rester homogène et se sépare en deux phases ayant des  $n$  différents (mais avec le même potentiel chimique).
- (a) Calculer la valeur  $\mu_0$  du potentiel chimique au point critique. [8]
  - (b) On suppose que  $\mu$  est fixé à la valeur  $\mu_0$  et on pose :  $n = (1 + m)/2$  (avec  $-1 \leq m \leq +1$ ). Montrer que l'équation d'auto-cohérence s'écrit alors :

$$m = \tanh \left( \frac{3am}{2kT} \right) = \tanh \left( \frac{T_c}{T} m \right).$$

Discuter graphiquement les solutions de cette équation. Montrer que, pour  $T < T_c$ , elle admet trois solutions : 0,  $m_0(T)$  et  $-m_0(T)$ . En étudiant le grand potentiel  $\Omega$  et ses dérivées  $(\partial \Omega / \partial m)_T$  et  $(\partial^2 \Omega / \partial m^2)_T$ , montrer que la solution  $m = 0$  correspond à un état instable du système et que les deux solutions  $\pm m_0(T)$  correspondent toutes deux à un minimum de  $\Omega$ , avec  $\Omega(m_0) = \Omega(-m_0)$ . Pour  $\mu = \mu_0$ , on a donc deux solutions possibles équivalentes.

- (c) Supposons maintenant que  $\mu$  soit fixé à une valeur différente de  $\mu_0$ . Que devient l'équation d'auto-cohérence satisfaite par  $m$ ? Montrer qu'elle devient une équation équivalente à celle obtenue pour un système ferromagnétique mais en présence d'un champ extérieur. Montrer que, même si cette équation d'auto-cohérence admet plusieurs solutions, il n'existe qu'un minimum absolu de  $\Omega$ , et donc une seule valeur de  $m$  correspondant à un état d'équilibre stable du système. On se contentera de poser par exemple  $\mu = \mu_0 + \alpha$  et de discuter graphiquement les solutions de l'équation d'auto-cohérence obtenue.

### Éléments de correction

- |   |   |
|---|---|
| [1] $\Xi = [1 + e^{\beta(\epsilon + \mu)}]^{N_0}$   | [4] $\Xi = \exp(-3\beta a N_0 n^2) [1 + e^{\beta(\epsilon + 6an + \mu)}]^{N_0}$ |
| [2] $P = \frac{kT}{v_0} \ln(1 + e^{\beta(\epsilon + \mu)})$ , $\bar{N} = N_0 / [1 + e^{\beta(\epsilon + \mu)}]$ | [5] $1/n = 1 + \exp(-\beta(\epsilon + 6an + \mu))$                              |
| [3] $P = \frac{kT}{v_0} \ln \left( \frac{N_0}{N_0 - \bar{N}} \right) \simeq NkT/V$ pour $\bar{N} \ll N_0$       | [6] $kT_c = 6an(1 - n)$   |
|   | [7] $kT_c = 3a/2$ , $V_c = 2Nv_0$ , $P_c = \frac{3a}{4v_0}(2 \ln 2 - 1)$        |
|   | [8] $\mu_0 = -\epsilon - 3a$  |

# Travaux dirigés 6

## Alliages binaires de concentration quelconque

Physique statistique – M1

Le but de cet exercice est d'étudier quelques propriétés des alliages binaires de concentration quelconque. La première partie est ainsi consacrée à la généralisation de l'approximation de Bragg-Williams relative à l'étude de la transition ordre-désordre ; la seconde a pour but, quant à elle, d'aborder le problème de la démixtion.

### Partie I. Transition ordre-désordre dans un alliage

Référence : Diu et al. (1996), complément III.K, p.478 et exercice III.39, p.528

Le réseau cristallin sur lequel sont placés les  $N$  atomes peut être décomposé en deux sous-réseaux identiques ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ) imbriqués. Il y a  $N^\alpha = N/2$  sites  $\alpha$  et  $N^\beta = N/2$  sites  $\beta$  et chaque atome possède  $z$  plus proches voisins ( $z = 8$  dans le cas d'un réseau cubique centré). Lorsque le système est ordonné, les atomes  $A$  sont préférentiellement situés sur les sites  $\alpha$  et les atomes  $B$  sur les sites  $\beta$ .

On note  $x = N_A/N$  la concentration (fixée pour un alliage donné) du composant  $A$  et donc  $1 - x = N_B/N$  celle de  $B$  (on prendra d'abord  $x \leq 1/2$ ).

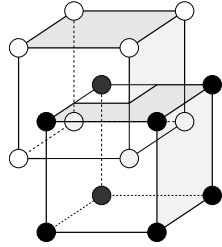


FIGURE 1 – Alliage binaire, de type AB (p.ex. CuZn), cristallisant dans un réseau cubique centré. [1]

1. On définit le paramètre d'ordre  $s$  par la relation  $N_A^\alpha \equiv x(1+s)N/2$  où  $N_A^\alpha$  est le nombre d'atomes  $A$  sur les sites  $\alpha$ . Écrire les expressions de  $N_A^\beta$ ,  $N_B^\alpha$  et  $N_B^\beta$  en fonction de  $s$ .
2. En déduire le nombre de liaisons entre deux atomes  $A$  ( $N_{AA}$ ), entre deux atomes  $B$  ( $N_{BB}$ ) et entre un atome  $A$  et un atome  $B$  ( $N_{AB}$ ), dans le cadre de l'approximation de Bragg-Williams négligeant les interactions entre les sites. [2]
3. Quel est le domaine de variation de  $s$  ? Montrer que  $s = 1$  correspond à l'ordre maximum compatible avec la valeur de  $x$  choisie et  $s = 0$  au désordre maximum.
4. Si  $\epsilon_{AA}$ ,  $\epsilon_{BB}$  et  $\epsilon_{AB}$  sont les énergies d'interaction entre plus proches voisins, montrer que l'énergie de configuration  $E(x, s)$  du système peut s'écrire sous la forme :

$$E(x, s) = E_0(x) - Nz x^2 s^2 v,$$

en posant  $v \equiv (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2 - \epsilon_{AB}$ . Justifier pourquoi  $v > 0$ .

5. Calculer la fonction de partition du système  $Z(T, s, x)$  puis son énergie libre  $F(T, s, x)$ .
6. Montrer que lorsque le système est en équilibre à la température  $T$ , la valeur de  $s$  correspondante est donnée par la relation : [3]

$$\ln \left[ \frac{(1+s_0)(1-x+x s_0)}{(1-s_0)(1-x-x s_0)} \right] = \frac{4z x v}{k_B T} s_0$$

7. Montrer que l'équation précédente peut se réécrire sous une forme  $\tanh u = f(u)$ , dont on peut étudier l'existence de solution graphiquement. [4]
8. En déduire que, pour une concentration  $x$  donnée, il existe une phase ordonnée lorsque la température  $T$  est inférieure à une température critique  $T_C(x)$ . Calculer  $T_C(x)$  en fonction de  $T_C^0$ , température critique pour  $x = 1/2$ .
9. Tracer la courbe  $T_C(x)/T_C^0$  en fonction de  $x$  pour  $0 \leq x \leq 1/2$ ; la compléter pour  $1/2 \leq x \leq 1$ . Cette courbe sépare le plan  $(x, T)$  en deux régions : l'une où le système est ordonné, l'autre où il est désordonné. Identifier ces deux régions sur le diagramme. [5]

### Démixtion dans un alliage

Référence : Diu et al. (1996), exercice III.40, p.529

On considère un alliage binaire de même concentration  $x = N_A/N$  que précédemment. On admet également que seules sont importantes les interactions entre plus proches voisins. En revanche, on supposera que les énergies d'interaction entre paires sont telles que  $v < 0$ , de sorte que les atomes de même espèce ont tendance à se regrouper, au moins à basse température.

On se propose de montrer que, au-dessus d'une certaine température critique  $T_C$ , le système est dans un état désordonné homogène, et que, au-dessous de  $T_C$ , il est susceptible de se séparer en deux phases distinctes ayant des concentrations différentes : on dit alors qu'il y a « démixtion ».

1. On considère d'abord l'état homogène. On suppose valable l'approximation de champ moyen : la probabilité de trouver un atome  $A$  (ou  $B$ ) sur un site donné ne dépend pas de la nature des atomes qui l'entourent.
  - (a) Calculer le nombre moyen de paires de type  $AA$ ,  $AB$  et  $BB$ . Que vaut l'énergie du système ?
  - (b) Calculer son entropie.
  - (c) Montrer que l'énergie libre du système peut s'écrire :

$$F_H(T, x) = E_0(x) - Nz v x(1-x) + Nk_B T [x \log x + (1-x) \log(1-x)]$$

$$\text{avec } E_0(x) = \frac{Nz}{2} [x \epsilon_{AA} + (1-x) \epsilon_{BB}].$$

2. On suppose maintenant que le système, dont la composition globale est  $x_0$ , se sépare en deux phases de concentrations respectives  $x_1$  et  $x_2$ . Soit  $N\alpha$  le nombre d'atomes entrant dans la phase de composition  $x_1$ .
  - (a) Quelle est la relation entre  $\alpha$ ,  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_0$  ?
  - (b) Montrer que l'énergie libre  $F_D(T, x_0, x_1, x_2)$  du système formé par la juxtaposition des deux phases peut s'écrire :

$$F_D(T, x_0, x_1, x_2) = \alpha F_H(T, x_1) + (1-\alpha) F_H(T, x_2)$$

3. On veut maintenant rechercher l'état d'équilibre, à la température  $T$ , d'un système de concentration globale  $x_0$  et déterminer notamment s'il reste homogène ou s'il se sépare en deux phases.
  - (a) Quel est l'état d'équilibre du système si  $\Delta F \triangleq F_D(T, x_0, x_1, x_2) - F_H(T, x_0)$  est positif pour toutes les valeurs de  $x_1$  et  $x_2$  ?

- (b) On pose  $\widehat{F}_H(T, x) \hat{=} F_H(T, x) - E_0(x)$  et  $\widehat{F}_D(T, x_0, x_1, x_2) \hat{=} F_D(T, x_0, x_1, x_2) - E_0(x_0)$ ; on a donc  $\Delta F = \widehat{F}_D(T, x_0, x_1, x_2) - \widehat{F}_H(T, x_0)$ . Exprimer  $\widehat{F}_D(T, x_0, x_1, x_2)$  en fonction de  $\widehat{F}_H(T, x_1)$  et de  $\widehat{F}_H(T, x_2)$ . Vérifier que  $\widehat{F}_D(T, x_0, x_1, x_2)$  est égale à l'ordonnée du point d'abscisse  $x_0$  sur la droite passant par les points  $(x_1, \widehat{F}_H(T, x_1))$  et  $(x_2, \widehat{F}_H(T, x_2))$ .
- (c) Étudier la variation de  $\widehat{F}_H(T, x)$  avec  $x$ . Montrer que, si  $T$  est supérieure à une température critique  $T_C$  que l'on calculera, la courbe  $\widehat{F}_H(T, x)$  ne possède qu'un minimum en  $x = 1/2$ . Montrer que pour  $T < T_C$  la courbe possède trois extrema : un maximum en  $x = 1/2$  et deux minima dont on notera  $x_m$  et  $x'_m$  les positions (il peut être commode d'analyser la dérivée seconde de  $\widehat{F}_H(T, x)$ ). Tracer les courbes  $\widehat{F}_H(T, x)$  en fonction de  $x$  pour différentes valeurs de la température  $T$ .
- (d) Montrer que, pour  $T > T_C$ , l'état d'équilibre est l'état homogène quel que soit  $x_0$ .
- (e) Montrer que, pour  $T < T_C$ , l'état stable est encore l'état homogène pour les faibles concentrations en  $A$  ou  $B$  tandis que, pour  $x_m < x_0 < x'_m$ , le système se sépare en deux phases de compositions respectives  $x_m$  et  $x'_m$ .  
Donner l'allure du diagramme de phase (diagramme où  $x_m(T)$  et  $x'_m(T)$  sont représentées en portant  $T$  en ordonnée et la concentration en abscisse) et interpréter les différentes régions de ce diagramme.

### Éléments de correction

$$N_{AB} = x(1 - x + xs^2)zN$$

$$[1] N_A^\alpha = x(1 + s)N/2, N_B^\alpha = (1 - x - xs)N/2, [3] Z = C_{N^\alpha}^{N^\alpha} C_{N^\beta}^{N^\beta} \exp(-\beta E(x, s))$$

$$N_A^\beta = x(1 - s)N/2, N_B^\beta = (1 - x + xs)N/2, [4] \tanh u = \frac{2u/\alpha}{1 - x(1 - 4u^2/\alpha^2)} \text{ avec } u = 2\beta vzx s$$

$$[2] N_{AA} = x^2(1 - s^2)zN/2, N_{BB} = ((1 - x)^2 - x^2s^2), [5] T_C/T_C^0 = 4x(1 - x)$$

# Travaux dirigés 7

Physique statistique – M1

## Exercice 1. Modèle d'Ising : champ moyen et corrélations

Dans ce problème on se propose d'examiner l'approximation de champ moyen sous un angle quelque peu différent de la présentation du cours (partie I) et de mieux cerner la limite de validité de l'approximation (partie II).

En l'absence de champ extérieur, l'hamiltonien du modèle d'Ising est de la forme :

$$H_0 = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J_{ij} S_i S_j$$

où chaque variable de spin  $S_i$  peut prendre les valeurs  $\pm 1$  ( $1 \leq i \leq N$ ),  $J_{ij}$  désigne le couplage entre les spins  $i$  et  $j$  et la somme porte sur toutes les paires  $(i, j)$ . Le spin total du système sera désigné par  $S = \sum_{i=1}^N S_i$ .

### Partie I.

Dans un premier temps on considère le problème simplifié où les interactions sont restreintes aux paires  $(i, j)$  de plus proches voisins :

$$H_0 = -J \sum_{(i,j)} S_i S_j$$

On se propose de retrouver l'équation de champ moyen pour l'aimantation par la méthode dite de Bragg-Williams.

1. Pour une configuration donnée des  $N$  spins, on désignera par  $N_+$  et  $N_-$  les nombres de spins  $+1$  et  $-1$  respectivement, et par  $R = S/N$  le paramètre d'ordre correspondant ; le nombre de plus proches voisins d'un spin sera désigné par  $\nu$ . Si  $N_{++}$ ,  $N_{+-}$  et  $N_{--}$  désignent les nombres de paires de plus proches voisins  $(++)$ ,  $(+-)$  et  $(--)$ , écrire les deux relations qui existent entre ces trois nombres et  $N_+$  et  $N_-$ .

Exprimer l'énergie d'une configuration en fonction des trois paramètres indépendants, par exemple  $N$ ,  $N_+$  et  $N_{++}$  :

$$E = -J(\nu N/2 - 2\nu N_+ + 4N_{++}).$$

2. L'approximation de Bragg-Williams consiste à admettre que les orientations de spins sur des sites voisins sont totalement indépendantes (pas de corrélations). Montrer que cette approximation permet d'exprimer  $N_{++}$  en fonction de  $N$ ,  $R$  et  $\nu$ .
3. En déduire l'expression approchée de l'énergie  $E^{\text{BW}}$  en fonction de ces paramètres ;  $N$  et  $\nu$  étant fixés une fois pour toutes,  $E^{\text{BW}} = E^{\text{BW}}(R)$  :

$$E^{\text{BW}} = -J \frac{\nu N}{2} R^2.$$

4. Calculer la dégénérescence  $g(R)$  de l'état d'énergie  $E(R)$  et exprimer – sans l'expliciter – la fonction de partition  $Q_N$  pour une température  $T$  en sommant sur toutes les valeurs possibles de  $R$  (ou de  $S = NR$ ).
5. Dans l'expression correspondante de l'énergie libre  $F$ , on peut se limiter au plus grand terme de la somme. En utilisant la formule de Stirling, montrer que la condition d'extremum de  $F(R)$  fournit une équation implicite pour  $R$  identique à celle obtenue par l'approximation de champ moyen :

$$R = \tanh(\beta \nu J R).$$

### Partie II.

On souhaite montrer que l'approximation de Bragg-Williams – ou son équivalent, l'approximation de champ moyen – devient exacte si on considère des interactions à portée illimitée. Pour cela on considère le cas particulier du modèle d'Ising dans lequel tous les spins interagissent deux à deux de manière identique. Il y aura donc  $N(N-1)/2$  interactions. Afin que l'énergie reste extensive, chaque interaction doit être proportionnelle à  $1/N$  ; l'hamiltonien sera donc pris de la forme :

$$H_0 = -\frac{J}{2N} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} S_i S_j$$

où la somme porte ici sur *toutes* les paires.

1. Montrer que, sans aucune approximation, l'énergie d'une configuration est une fonction du paramètre d'ordre  $R = S/N$  de la même forme que celle obtenue dans la partie I. Dans le calcul de la fonction de partition, on pourra de nouveau limiter la somme sur toutes les valeurs de  $R$  au terme le plus grand.
2. En déduire l'équation implicite pour  $R$ , qui est de la même forme que celle obtenue en I.
3. Quelle est la température critique en dessous de laquelle apparaît une aimantation spontanée (c'est-à-dire une solution  $R \neq 0$ ) ?
4. Expliquer les raisons physiques pour lesquelles l'approximation de champ moyen s'avère exacte lorsque la portée de l'interaction entre spins est illimitée.

## Exercice 2. Transition isotrope-nématique des cristaux liquides

Les cristaux liquides sont des substances existant dans des phases intermédiaires entre l'état liquide isotrope et l'état solide cristallin. Ils sont généralement composés de molécules fortement anisotropes que l'on peut visualiser comme des bâtonnets rigides (de longueur  $\sim 20$  Å et de rayon  $\sim 5$  Å). Ces bâtonnets n'ont pas de sens physiquement discernable, seule leur direction peut être utilisée comme paramètre physique.

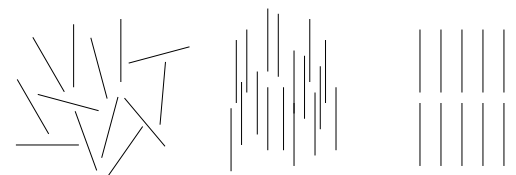


FIGURE 1 – De g. à dr. : phase liquide, phase nématique, phase smectique (cristalline).

En chimie organique, le PAA (para-azoxyanisole) est une molécule ayant de telles propriétés :

- au-dessus de  $136^\circ\text{C}$ , la phase liquide isotrope ne possède aucun ordre translationnel ou orientationnel (les bâtonnets ont une orientation quelconque) ;
- entre  $118^\circ\text{C}$  et  $136^\circ\text{C}$ , il existe une phase nématique dans laquelle les bâtonnets s'alignent : le comportement macroscopique du liquide devient alors anisotrope ;
- en-dessous de  $118^\circ\text{C}$ , enfin, le système cristallise.

L'origine microscopique de cette transition de phase « *liquide isotrope - liquide nématique* » est liée à des contraintes stériques qui font que pour des densités assez grandes, l'alignement des bâtonnets diminue les effets de volume exclu favorisant ainsi cette phase liquide intermédiaire.

Dans la théorie de Maier-Saupe, les interactions entre les molécules sont modélisées par l'hamiltonien :

$$H_{\text{int}} = -\varepsilon \sum_{(i,j)} (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j)^2$$

où  $\mathbf{n}_i$  est le vecteur unitaire caractérisant l'orientation de la molécule  $i$  et la somme  $(i, j)$  porte sur toutes les paires de plus proches voisins. On étudie un système de volume  $V$  contenant  $N$  molécules en équilibre thermodynamique à la température  $T$ . On appelle  $z$  le nombre de plus proches voisins d'une molécule.

1. Donner une raison physique qui interdit d'utiliser  $\langle \mathbf{n}_i \rangle$ , la valeur moyenne de  $\mathbf{n}_i$ , comme paramètre d'ordre associé à la transition de phase liquide isotrope-liquide nématique que l'on veut décrire.
2. On considère alors le tenseur :

$$\sigma^i_{\alpha\beta} = \frac{3}{2}n_{i\alpha}n_{i\beta} - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}$$

où  $n_{i\alpha}$  et  $n_{i\beta}$  sont les composantes cartésiennes de  $\mathbf{n}_i$  et où  $\alpha, \beta = x, y, z$ .

Montrer que dans la phase isotrope, sa valeur moyenne  $\bar{\sigma}$  est nulle. Au contraire, montrer que dans la phase nématique où les molécules tendent à s'orienter le long d'une direction privilégiée (on prendra  $Oz$  comme direction privilégiée et on notera  $\theta = (\mathbf{n}_i, Oz)$ ), cette valeur moyenne peut se mettre sous la forme :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} -A/2 & 0 & 0 \\ 0 & -A/2 & 0 \\ 0 & 0 & A \end{pmatrix}$$

où  $A$  est une valeur moyenne que l'on ne cherchera pas à calculer.

3. Montrer que l'on peut réécrire l'hamiltonien d'interaction du système en fonction des composantes de  $\sigma^i$  sous la forme :

$$H_{\text{int}} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\alpha\beta} \sigma^i_{\alpha\beta} \sigma^j_{\alpha\beta} + H_c,$$

où  $J = 4\varepsilon/9$  et où  $H_c$  est une constante que l'on calculera en fonction de  $\varepsilon$ ,  $N$  et  $z$ . En déduire alors que :

$$H_{\text{int}} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \text{Tr}(\sigma^i \sigma^j) + H_c.$$

4. On peut maintenant effectuer l'approximation de champ moyen de manière habituelle en posant :

$$\sigma^i = \bar{\sigma} + \delta\sigma^i = \bar{\sigma} + (\sigma^i - \bar{\sigma})$$

où  $\bar{\sigma}$  est désormais le paramètre d'ordre tensoriel du problème.

Calculer  $\text{Tr}(\bar{\sigma})$ ,  $\text{Tr}(\bar{\sigma}^2)$  et  $\text{Tr}(\bar{\sigma}\sigma^i)$  et déduire que sous l'approximation de champ moyen, ce hamiltonien d'interaction peut s'écrire en fonction de  $N$ ,  $z$ ,  $J$ ,  $H_c$ ,  $A$  et de l'angle  $\theta_i$  de la direction d'une molécule  $i$  avec l'axe  $Oz$  :

$$H_{\text{int}}^{\text{CM}} = \frac{-3}{2}AzJ \sum_i \left( \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{2} \right) + \frac{3}{4}A^2NzJ + H_c$$

- 
5. Dans le cas où le traitement classique des degrés de liberté de rotation est justifié, la position et l'orientation d'une molécule sont déterminées par cinq coordonnées : les trois coordonnées cartésiennes du centre de masse, et les angles d'Euler  $\theta$  et  $\phi$  qui définissent l'orientation du vecteur  $\mathbf{n}_i$ . Les molécules étant placées sur des sites, le mouvement de translation du centre de masse ne sera pas pris en compte dans la suite du problème.

On appelle  $I$  le moment d'inertie d'une molécule. Si  $p_\theta$  et  $p_\phi$  désignent les quantités de mouvement conjuguées, l'énergie cinétique de rotation d'une molécule s'écrit :

$$K_{\text{rot}} = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta}$$

Calculer la fonction de partition canonique du système de  $N$  molécules dans la phase liquide isotrope (où les molécules sont supposées sans interaction), et l'énergie libre  $F$  correspondante.

6. Sans effectuer l'intégration angulaire, calculer la fonction de partition canonique du système en prenant maintenant en compte le hamiltonien total du système, terme cinétique et terme d'interaction.

7. Construire l'équation d'auto-cohérence qui permet de calculer  $A$  et donc les composantes du paramètre d'ordre tensoriel  $\bar{\sigma}$ . Montrer que celle-ci peut s'écrire :

$$A = \frac{\int_{-1}^{+1} P_2(u) e^{BP_2(u)} du}{\int_{-1}^{+1} e^{BP_2(u)} du}$$

où l'on a défini :

$$B = \frac{3zJA}{2k_B T}, \quad P_2(u) = \frac{3}{2}u^2 - \frac{1}{2}$$

8. Tracer qualitativement  $A$  en fonction de la température  $T$ .
9. Calculer l'énergie interne du système. Tracez qualitativement la chaleur spécifique en fonction de la température  $T$ .
10. Le système est plongé dans un champ électrique extérieur uniforme  $\mathbf{E}$  dont on choisit la direction comme axe  $Oz$ . Les molécules du système sont en outre supposées posséder un moment dipolaire électrique  $\boldsymbol{\mu}$ . Écrire le hamiltonien correspondant.
11. Toujours sans effectuer l'intégration angulaire, calculer la fonction de partition canonique du système en présence du champ électrique extérieur  $\mathbf{E}$ . En déduire l'énergie libre  $F$  et la nouvelle équation d'auto-cohérence permettant de calculer le paramètre  $A$ .

### Éléments de correction

[1] $\nu N_{\pm} = 2N_{\pm\pm} + N_{\pm-}$	[4] $E = -J(NR^2 - 1)/2$
[2] $N_{++} = (1+R)^2 \nu N/8$	[5] $R = \tanh(\beta J R)$
[3] $g(R) = C_N^{N+}$ , $Q_N = \sum_R g(R) \exp(\beta J \nu N R^2/2)$	[6] $kT_C = J$
	[7] $A = (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2$
	[8] $H_c = -\varepsilon z N/6$

# Travaux dirigés 8

## Les naines blanches

Physique statistique – M1

Les naines blanches sont le stade de fin de vie des étoiles de type solaire. Une de leurs propriétés remarquables est la petitesse de leur dimension, de l'ordre du rayon terrestre ( $R \sim 5000$  km), alors que leur masse est comparable à celle de soleil ( $M \sim M_\odot \simeq 2 \cdot 10^{30}$  kg). Les régions centrales des naines blanches sont composées principalement de  $^{12}\text{C}$  et  $^{16}\text{O}$  (on prendra  $A \sim 15$  et  $A/Z \sim 2$ ), éléments dont l'étoile trop peu massive ne peut pas initier la fusion thermonucléaire, malgré la très haute température au cœur ( $T_0 \sim 10^7$  K).

On va étudier un modèle simple des naines blanches en considérant un gaz d'électrons libres dans le potentiel gravitationnel de l'étoile.

### Partie I. Considérations préliminaires

On considère un système de fermions constitué par  $N$  particules sans interaction, de spin 1/2, contenues dans une boîte de volume  $V$ .

1. Les particules sont des électrons (masse  $m_e$ ) dont le nombre par unité de volume est  $N_e/V \sim 10^{36} \text{ m}^{-3}$ .

- (a) Calculer la valeur de l'impulsion  $p_F$  correspondant au niveau de Fermi dans l'hypothèse où la température du système est  $T = 0$ . En déduire que les électrons qui se trouvent au niveau de Fermi sont relativistes, c'est-à-dire que  $p_F \simeq m_e c$ .

Calculer la position du niveau de Fermi à  $T = 0$  (on prendra pour zéro des énergies, l'énergie au repos des particules).

Dans la suite de cette partie, et pour simplifier les calculs d'ordre de grandeur, on supposera que les électrons sont ultra-relativistes.

- (b) Le système est à une température  $T_0$  non nulle. Montrer qualitativement qu'il est légitime de faire l'approximation  $T_0 \equiv 0$  dans les calculs de la pression  $P$  et de l'énergie moyenne  $U$  du système.

2. Les particules sont maintenant des noyaux de masse  $m_N \simeq A \times 2 \cdot 10^3 m_e$  dont le nombre par unité de volume est  $N_N/V = 10^{35} \text{ m}^{-3}$ .

- (a) Montrer qu'à la température  $T_0$ , le système de noyaux est décrit par la statistique de Maxwell-Boltzmann.

- (b) Comparer qualitativement l'énergie moyenne des noyaux à la température  $T_0$  avec celle des électrons se trouvant à la même température. Même question pour les pressions exercées respectivement par les noyaux et les électrons sur les parois de la boîte. Ces évaluations pourront se faire sans calcul. Quelle approximation pourra-t-on faire si on considère un système comportant  $N_e$  électrons et  $N_N$  noyaux sans interaction à la température  $T_0$  ?

### Partie II. Étude de l'équilibre d'une naine blanche

On considère le milieu constituant la naine blanche comme totalement ionisé, c'est-à-dire composé de noyaux et d'électrons non liés. L'énergie cinétique moyenne des électrons  $y$  est suffisamment élevée pour qu'on puisse négliger devant elle :

- l'énergie cinétique des noyaux,
- les interactions électrostatiques entre les différentes particules du système.

La présence des noyaux a cependant pour effet de réaliser la neutralité électrique du système en tout point et de déterminer la masse totale de l'étoile.

On étudie une étoile de rayon  $R$  et de volume  $V$  contenant  $N$  électrons provenant de l'ionisation totale des atomes. Les noyaux de ces atomes, en nombre  $N_N$  et de masse  $m_N$ , sont également présents dans l'étoile.

Le but de cette étude est d'établir que les naines blanches ne sont stables que si leur masse totale obéit à une certaine condition que l'on va chercher à déterminer. *Dans tout le problème on se place dans l'approximation où la température de système est nulle.* On examinera deux situations limites : celle où tous les électrons de l'étoile sont non-relativistes et celle où les électrons au niveau de Fermi sont ultra-relativistes ( $p_F \gg m_e c$ ).

1. (a) Dans le cas non-relativiste, effectuer le calcul de la densité d'énergie cinétique interne ( $U/V$ ) et de la pression électronique  $P$  de l'étoile en fonction de la densité électronique  $n = N/V$  :

$$P_{\text{NR}} = \frac{\hbar^2 \pi^{4/3}}{15m} (3n)^{5/3}$$

- (b) Donner sans effectuer les intégrations les expressions générales relativistes de la densité d'énergie interne ( $U/V$ ) et de la pression électronique  $P$  de l'étoile en fonction de  $x_F = p_F/m_e c$  et  $x = p/m_e c$  :

$$P_{\text{R}} = \frac{m^4 c^5}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^{x_F} \frac{x^4}{\sqrt{x^2 + 1}} dx.$$

On pourra pour ce faire calculer le grand potentiel  $J$  et utiliser la relation  $J = -PV$  dans le cadre grand-canonique.

- (c) On se place dans le cas ultra-relativiste et on pose  $x = p/m_e c \gg 1$ . Effectuer le développement limité des expressions à intégrer de la question précédente en fonction de  $1/x$  et calculer  $U/V$ . On conservera les trois premiers termes de l'expression obtenue en fonction de  $x_F = p_F/m_e c$ .

2. On cherche à déterminer l'équilibre de l'étoile en supposant sa densité uniforme. Dans ce but, on va étudier la façon dont cet équilibre dépend de la masse  $M$  et du rayon  $R$  de l'étoile, et on fera ensuite varier le rayon, la masse de l'étoile étant fixée.

On rappelle que l'énergie gravitationnelle de l'étoile est dominée par la masse des noyaux et qu'elle est égale à  $E_G = -(3/5)(GM^2/R)$  pour une densité uniforme.

- (a) Donner l'expression de  $x_F = p_F/m_e c$  en fonction du rayon  $R$  et de la masse  $M$  de l'étoile.

- (b) Exprimer l'énergie totale de l'étoile et indiquer la condition d'équilibre qui déterminera son rayon  $R_0$  en fonction de sa masse  $M$ .

- (c) Calculer  $R_0$  en fonction de la masse de l'étoile, dans le cas non-relativiste puis dans le cas ultra-relativiste. Montrer que dans le cas non-relativiste, on a une relation du type  $R_0 M^{1/3} = \text{constante}$ . Déterminer la relation correspondant au cas où les électrons du niveau de Fermi sont ultra-relativistes ( $x_F \gg 1$ ).

- (d) Discuter les relations précédentes et calculer, dans le cas ultra-relativiste, la masse caractéristique qui apparaît, en fonction de la masse du soleil  $M_\odot = 0.54(\hbar c/G)^{3/2}/m_p^2$ .

### Éléments de correction

$$[1] p_F = \hbar (3\pi^2 N_e/V), \quad \epsilon_F = \sqrt{p_F^2 c^2 + m_e^2 c^4} - m_e c^2 \sim 3.10^{-5} \text{ eV}$$

$$[2] T_0 \gg T_F$$

$$[3] \epsilon_e = 3/4 p_F c \gg \bar{\epsilon}_N = 3/2 kT_0, \quad P_e = 1/3 \epsilon_e N_e/V \gg P_N = 2/3 \bar{\epsilon}_N N_N/V$$

$$[4] J = -(2s+1) \frac{4\pi V}{3\hbar^3} \int_0^\infty \frac{p^3}{1+\exp \beta(\epsilon-\mu)} \frac{d\epsilon}{dp} dp$$

$$[5] U_{\text{UR}}/V = \frac{8\pi}{15} m^4 c^5 x_F^2 (1/4 - x_F/3 + x_F^2/4)$$

$$[6] x_F = \frac{\hbar}{m_e c} \left( \frac{3\pi n}{8m_p} \right)^{1/3} \frac{M^{1/3}}{R}$$

$$[7] R_0^{\text{NR}} = \frac{4/5}{R_C} (M/M_C)^{1/3} \quad \text{et} \quad R_0^{\text{UR}} =$$

$$R_C (M/M_C)^{1/3} \sqrt{1 - (M/M_C)^{2/3}}, \quad \text{avec} \quad M_C =$$

$$15\sqrt{5}\pi/64 (hc/G)^{3/2} 1/m_p^2 \quad \text{et} \quad R_C = 3\sqrt{5}\pi/4 (\hbar^3/cG)^{1/2} 1/(m_p m_e)$$

# Travaux dirigés 9

Physique statistique – M1

## Exercice 1. Gaz parfait de fermions à deux dimensions

Référence : Diu et al. (1996), exercice VI.2, p.925 ; voir également le cas du gaz parfait de bosons 2D, exercice VI.3, p.926

On étudie un gaz parfait constitué de  $N$  fermions indépendants ( $N \gg 1$ ) de masse  $m$  et de spin  $1/2$ , libres mais astreints à se déplacer sur une surface d'aire  $S$ .

1. Écrire la relation (sans chercher à la résoudre) qui détermine le potentiel chimique  $\mu$  en fonction de  $N$ ,  $S$  et de la température  $T$ . [1]
2. On suppose d'abord que l'approximation de *température nulle* est valable. [2]
  - (a) Calculer le potentiel chimique  $\mu_0$  et la température de Fermi  $T_F = \mu_0/k_B$  dans le cadre d'une approximation non-relativiste. [2]
  - (b) Quelle est la vitesse maximale d'une particule du gaz ? Quelle condition doit satisfaire la densité superficielle de particules  $N/S$  pour que les formules non-relativistes utilisées ici demeurent valables ? Préciser numériquement cette condition pour des électrons, en exprimant leur nombre par  $\text{Å}^2$ . Quel est l'ordre de grandeur correspondant de la température de Fermi ? [3]
  - (c) Calculer l'énergie  $E_0$  du gaz. Soit  $T_{cl}$  la température d'un gaz parfait classique de  $N$  atomes à deux dimensions qui aurait cette même énergie  $E_0$  ; calculer le rapport  $T_{cl}/T_F$ . [4]
3. On se place maintenant à température *non nulle*. [5]
  - (a) En utilisant la relation entre le facteur de Fermi  $N_\lambda^F$  et la dérivée  $\partial(\ln \xi_\lambda^F)/\partial \epsilon_\lambda$  où  $\xi_\lambda^F$  est la grande fonction de partition de l'état individuel ( $\lambda$ ), calculer le potentiel chimique  $\mu$  en fonction de  $\mu_0$  et de  $T$ . Tracer la courbe représentant  $\mu$  en fonction de  $T$ , à  $N/S$  fixé. Préciser la façon dont  $\mu$  tend vers  $\mu_0$  lorsque  $T$  tend vers zéro. [5]
  - (b) Démontrer les relations :

$$J = -E, \quad \text{et} \quad C_S \hat{=} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{S,N} = \frac{2E}{T} - Nk_B \frac{T_F/T}{1 - e^{-T_F/T}},$$

où  $J$  et  $E$  sont le grand potentiel et l'énergie du gaz, et où  $C_S$  est la capacité calorifique à surface  $S$  et nombre de particules  $N$  constants.

- (c) En utilisant la question 3a et la formule suivante :

$$N_F(\epsilon, T, \mu) = \theta(\mu - \epsilon) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \delta'(\epsilon - \mu) + \mathcal{O}(T^4),$$

calculer l'énergie  $E$  à basse température, jusqu'au second ordre en  $T/T_F$  et en déduire le comportement de la capacité calorifique  $C_S$  dans le domaine  $T \ll T_F$ .

- (d) Que donne un développement basse température fondé sur la formule ci-dessus si on l'applique au calcul du potentiel chimique  $\mu$  ? Peut-on comprendre cette anomalie à partir de l'expression exacte de  $\mu$  (question 3a) ?

### Éléments de correction

$$[1] N = \frac{4\pi S}{h^2} \int_0^\infty \frac{p \, dp}{\exp[\beta(\epsilon(p) - \mu)] + 1}$$

$$[2] \mu_0 = \epsilon_F^{NR} = p_F^2/(2m) = (\pi \hbar^2/m)(N/S)$$

$$[3] N/S \ll 1/(2\pi)(mc/\hbar)^2 \sim 10^4 \text{ }^{-2}$$

$$[4] T_{cl}/T_F = 1/2$$

$$[5] \mu = kT \ln(e^{\beta\mu_0} - 1) \underset{T \ll T_F}{=} \mu_0 \left( 1 - T/T_F e^{-T_F/T} \right)$$