

Examen de Physique Statistique

27 mai 2009

Durée : 3 heures

- Les documents, calculatrices et téléphones portables ne sont pas autorisés.
- La qualité de la rédaction sera prise en compte dans la notation.
- Les résultats seront donnés sous forme littérale avant toute application numérique.
- Pour les applications numériques, des estimations à un seul chiffre significatif suffisent. On se basera sur les données ci-dessous.
- Les parties I et II sont indépendantes. Dans chaque partie, on pourra admettre certains résultats intermédiaires pour poursuivre la résolution.

Données

Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6 \cdot 10^{23}$

Constante de Boltzmann : $k_B = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Constante de Planck réduite : $\hbar = 10^{-34} \text{ J.s}$

Masse molaire de ^3He : 3 g.mol^{-1}

Volume molaire de ^3He liquide : $v_L = 36 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$

Volume molaire de ^3He solide : $v_S = 24 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$

Vitesse du son dans ^3He solide : $c_S = 300 \text{ m.s}^{-1}$

Formulaire

$\ln 2 \simeq 0,7$

$\ln N! \simeq N \ln N - N$ pour $N \gg 1$

$$\int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}$$

I. L'hélium 3 à basse température

L'hélium est le seul corps qui ne solidifie pas sous la pression atmosphérique et reste liquide jusqu'aux plus basses températures accessibles. Dans cette partie très proche du cours, on s'intéresse aux propriétés de l'hélium 3 (${}^3\text{He}$) à basse température. Le noyau de ${}^3\text{He}$ est constitué de deux protons et d'un neutron. Son nuage électronique contient deux électrons formant une couche électronique complète dont le moment cinétique orbital et le spin total sont nuls. Le spin de ${}^3\text{He}$ est donc d'origine purement nucléaire et vaut $1/2$. Aux températures inférieures à 1 K, la solidification de ${}^3\text{He}$ est observée pour des pressions de l'ordre de 30 atm. Le but de ce problème est d'utiliser la physique statistique pour modéliser simplement les phases liquide et solide de ${}^3\text{He}$ à basse température et pour interpréter une caractéristique surprenante du diagramme de phases connue sous le nom d'"effet Pomerantchuk."

La plupart des questions de I.A et I.B peuvent être considérées comme des questions de cours. On demande des réponses brèves mais précises et faisant intervenir le moins de calculs possible.

I.A. La phase liquide, gaz de fermions indépendants

On modélise la phase liquide comme un gaz de N fermions de masse m dont les niveaux d'énergie individuels sont donnés par

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\text{coh}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (1)$$

où ε_{coh} est une énergie constante, dite "énergie potentielle de cohésion" du liquide, qui prend en compte les interactions entre particules. k désigne la norme du vecteur d'onde \mathbf{k} . Les particules sont confinées dans un volume V fixé. On suppose que les vecteurs d'onde accessibles à un atome de ${}^3\text{He}$ liquide sont les mêmes que pour une particule libre de se déplacer dans V . En d'autres termes, à l'énergie ε_{coh} près, on modélise le liquide comme un gaz de fermions indépendants.

1. Comment s'appelle la statistique à laquelle obéissent les atomes de ${}^3\text{He}$ en phase liquide ? Rappeler l'expression du nombre moyen d'occupation d'un niveau individuel d'énergie ε dans l'approximation continue ?
2. Expliquer pourquoi la densité en énergie des microétats à une particule s'écrit $\rho(\varepsilon) = A(\varepsilon - \varepsilon_{\text{coh}})^{1/2}$. On rappellera (ou on retrouvera rapidement) l'expression de la constante A en fonction des paramètres du problème sans oublier la dégénérescence de spin.
3. Tracer l'allure de la courbe PV/N en fonction de T pour ${}^3\text{He}$ liquide. À partir de quelle température caractéristique cette courbe dévie-t-elle notablement de la loi du gaz parfait classique ?
4. Expliquer pourquoi la pression et l'énergie cinétique du système ne sont pas nulles à $T = 0$.

5. Montrer qu'à $T = 0$, tous les microétats à une particule sont occupés jusqu'à un niveau appelé "niveau de Fermi" et caractérisé par un nombre d'onde k_F que l'on exprimera en fonction de N et V .
6. On définit alors la température de Fermi par $k_B T_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$. Calculer numériquement T_F pour ${}^3\text{He}$ liquide.
7. En déduire aussi une vitesse caractéristique des atomes de ${}^3\text{He}$ liquide à $T = 0$. Commenter.
8. Lorsque la température est non nulle mais faible devant T_F , on montre que l'énergie cinétique moyenne du système s'écrit, à l'ordre le plus bas en T/T_F ,

$$\overline{E}_c(T) = \frac{3}{5} N k_B T_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]. \quad (2)$$

Comment s'appelle ce développement ? Justifier qualitativement la dépendance observée en $(T/T_F)^2$.

9. Exprimer l'énergie moyenne \overline{E} en fonction de ε_{coh} et \overline{E}_c . En déduire la dépendance de la capacité calorifique C_{V_L} du liquide en fonction de N , T et T_F pour $T \ll T_F$. On admettra alors que l'entropie du liquide est donnée par $S_L = C_{V_L}$.

I.B. Modélisation de la phase solide

Dans le solide, les atomes de ${}^3\text{He}$ sont localisés sur leurs sites. On distingue alors deux contributions aux propriétés thermodynamiques du solide à basse température : (1) celle des N spins $1/2$ localisés et supposés indépendants et (2) celle des vibrations du réseau cristallin. Pour modéliser les vibrations du réseau, on se place dans le cadre du modèle de Debye et on considère les modes de vibration comme un gaz parfait de "phonons."

1. Calculer la contribution des spins à l'entropie totale du solide. On pourra se placer dans l'ensemble microcanonique ou canonique, en remarquant que le champ magnétique extérieur est nul et que tous les microétats ont une énergie nulle.
2. Cette contribution est-elle nulle à $T = 0$? Quelle hypothèse devient fautive à très basse température (ici pour $T < 1 \mu\text{K}$) ?
3. On rappelle que les phonons sont des bosons en nombre non fixé. Comment s'appelle la statistique à laquelle ils obéissent ? Donner l'expression du nombre moyen d'occupation d'un niveau individuel d'énergie ε dans l'approximation continue ?
4. On rappelle enfin qu'un phonon est caractérisé par sa polarisation et par son vecteur d'onde \mathbf{k} . Expliquer pourquoi la norme des vecteurs d'onde accessibles est bornée supérieurement par le nombre d'onde $k_{\text{max}} = (6\pi^2 N/V)^{1/3}$.
5. Estimer numériquement k_{max} . En déduire la valeur de la température de Debye T_D définie par $k_B T_D = \hbar c_S k_{\text{max}}$ où c_S est la vitesse du son dans le solide.

6. À quelles conditions peut-on écrire la capacité calorifique du solide selon

$$C_{V_S} = 9Nk \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx ? \quad (3)$$

7. Dans quelle limite peut-on remplacer l'intégrale dans l'équation précédente par $4\pi^4/15$? En admettant qu'on a $S_S = C_{V_S}/3$ pour le gaz de phonons, donner l'expression littérale de l'entropie totale du solide dans cette limite (en incluant la contribution des spins trouvée en I.B.1).
8. Montrer que pour $T \simeq 0,1$ K, la contribution des phonons à l'entropie du solide est négligeable devant celle des spins.

I.C. L'effet Pomerantchuk

La figure 1 ci-dessous montre la courbe de coexistence solide-liquide ("courbe de fusion") à basse température dans le plan température-pression.

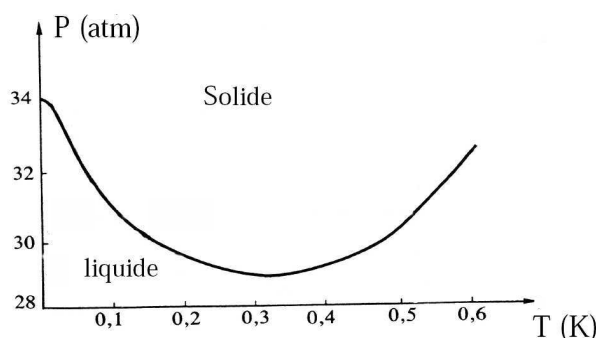


FIG. 1 – Courbe de fusion dans le plan (T, p) pour l'hélium 3 à basse température.

1. Quel phénomène a priori paradoxal observe-t-on pour $T < 0,32$ K? Ce phénomène, prévu théoriquement en 1950, est appelé "effet Pomerantchuk."
2. Peut-on utiliser les résultats de I.A et I.B dans cette gamme de température?
3. Montrer que le long de la courbe de fusion, on a la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{fusion}} = \frac{s_L - s_S}{v_L - v_S}, \quad (4)$$

où s_L et s_S désignent respectivement les entropies molaires du liquide et du solide et v_L et v_S leurs volumes molaires.

4. En étudiant le signe de $(dp/dT)_{\text{fusion}}$ pour $T \simeq 0,1$ K, montrer que la modélisation des phases liquide et solide de ^3He adoptée en I.A et I.B permet d'expliquer l'effet Pomerantchuk.
5. Montrer enfin que ce modèle prévoit un comportement "normal" de la courbe de coexistence au-dessus d'une certaine température que l'on exprimera en fonction de T_F . Estimer numériquement cette température et comparer à la figure 1.

II. Mélange binaire en phase liquide

Le but de ce problème est d'étudier un modèle simple du mélange de deux corps purs liquides, dit "modèle des solutions régulières." Ce modèle permet de généraliser l'étude des solutions abordée en cours uniquement dans le cas des solutions diluées. Le système est constitué de N_1 particules de "liquide 1" et de N_2 particules de "liquide 2" placées dans un volume V constant en contact avec un thermostat à la température T . Les deux liquides ne sont pas susceptibles de réagir chimiquement de sorte que N_1 et N_2 sont fixés.

II.A. Préliminaires

1. Dans quel ensemble statistique le choix des variables T , V , N_1 et N_2 place-t-il implicitement l'étude ? Rappeler la définition de la fonction de partition correspondante.
2. On suppose que les deux liquides sont incompressibles et que les volumes par particule dans chaque liquide pur, notés $v_1(T)$ et $v_2(T)$, sont inchangés dans le mélange. Montrer alors que les seules trois variables T , N_1 et N_2 suffisent à l'étude du mélange.
3. On suppose de plus que $v_1(T) \simeq v_2(T)$ de sorte qu'il est raisonnable de placer les molécules sur un réseau constitué de $N_1 + N_2$ sites de même volume comme l'illustre la figure 2 ci-dessous. Exprimer le nombre total $\Omega(N_1, N_2)$ de configurations microscopiques accessibles au système.

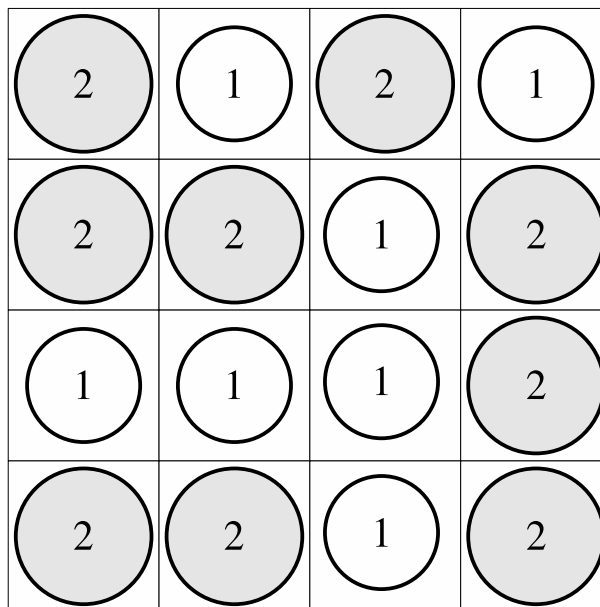


FIG. 2 – Modèle sur réseau du mélange de deux liquides notés 1 et 2 : exemple d'un réseau carré avec $N_1 = 7$ et $N_2 = 9$.

II.B. Modélisation des interactions

Dans un liquide, l'énergie d'interaction entre particules constitue le terme dominant dans l'expression de l'énergie d'un microétat. Ces interactions ayant une faible portée, on se limite aux interactions entre une particule donnée et les z particules "plus proches voisines" (ppv). Dans le cas d'un réseau carré, on a $z = 4$. On introduit alors trois termes d'interaction u_{11} , u_{22} et u_{12} correspondant respectivement aux énergies d'interaction entre paires de particules ppv 1-1, 2-2 et 1-2. L'énergie d'un microétat s'écrit donc

$$E = N_{11}u_{11} + N_{22}u_{22} + N_{12}u_{12}, \quad (5)$$

où N_{11} , N_{22} et N_{12} désignent respectivement les nombres de paires de particules ppv 1-1, 2-2 et 1-2 dans le microétat considéré.

1. Que valent N_{11} , N_{22} et N_{12} dans l'exemple de la figure 2 ?
2. De quel(s) paramètre(s) dépendent a priori u_{11} , u_{22} et u_{12} ? Dans toute la suite, on supposera ces énergies indépendantes de tout paramètre extérieur.
3. À la limite thermodynamique, on peut négliger l'influence des particules situées sur les bords du réseau. En considérant d'abord les particules de liquide 1, montrer que zN_1 est relié de façon simple à N_{11} et N_{12} (à des termes de surface près que l'on ne cherchera pas à expliciter). Trouver de même la relation entre zN_2 , N_{22} et N_{12} . On pourra s'aider de l'exemple de la figure 2 en prenant garde qu'il ne s'agit pas d'un "grand" système.
4. En déduire que l'énergie d'un microétat n'est fonction que de N_1 , N_2 et N_{12} et qu'elle s'écrit

$$E(N_1, N_2, N_{12}) = \frac{z}{2} N_1 u_{11} + \frac{z}{2} N_2 u_{22} + N_{12} \left(u_{12} - \frac{u_{11} + u_{22}}{2} \right). \quad (6)$$

Dans la suite, on posera $u = u_{12} - \frac{u_{11} + u_{22}}{2}$.

5. On introduit le nombre $\omega(N_1, N_2, N_{12})$ de microétats du système contenant N_{12} paires de particules ppv 1-2. Quelle relation formelle lie $\Omega(N_1, N_2)$ et $\omega(N_1, N_2, N_{12})$?
6. Exprimer la fonction de partition $Z(T, N_1, N_2)$ du système comme une somme sur N_{12} faisant intervenir $\omega(N_1, N_2, N_{12})$ et $E(N_1, N_2, N_{12})$.

II.C. Approximation de champ moyen

Le nombre $\omega(N_1, N_2, N_{12})$ n'étant pas calculable analytiquement, l'expression de Z trouvée à la question précédente est inutilisable. Pour simplifier le problème, on propose d'écrire $N_{12} = zp_1p_2(N_1 + N_2)$ où p_1 et p_2 sont les probabilités qu'un site soit occupé par une particule de liquide 1 et 2 respectivement.

1. Proposer une interprétation simple de cette expression de N_{12} . Justifier l'appellation d'approximation de "champ moyen."
2. On introduit la fraction molaire φ en particules de liquide 1 définie par $\varphi = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$. Justifier que $p_1 = \varphi$ et $p_2 = 1 - \varphi$.
3. En déduire l'expression de l'énergie d'un microétat $E(N_1, N_2)$ dans l'approximation de champ moyen.
4. Montrer alors que la fonction de partition du système s'écrit simplement en fonction de $\Omega(N_1, N_2)$ et de $E(N_1, N_2)$.
5. Calculer enfin l'énergie libre $F(T, N_1, N_2)$ du système. On utilisera la formule de Stirling rappelée dans le formulaire pour exprimer $\ln \Omega$ et on montrera que

$$F(T, N_1, N_2) = (N_1 + N_2)f(T, \varphi) \quad \text{où}$$

$$f(T, \varphi) = \frac{z}{2} u_{11}\varphi + \frac{z}{2} u_{22}(1-\varphi) + zu\varphi(1-\varphi) + k_B T [\varphi \ln \varphi + (1-\varphi) \ln(1-\varphi)] . \quad (7)$$

II.D. Diagramme de phases du mélange

1. On admet que le mélange est stable si et seulement si $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2}\right)_T > 0$. En étudiant la concavité de $f(T, \varphi)$ en fonction de φ , montrer que si $u > 0$, il existe une température critique T_C séparant deux régimes distincts. En raisonnant par analogie avec la transition gaz-liquide étudiée en cours, décrire ce qui se passe lorsque $T < T_C$.
2. Dans le cas particulier $u_{11} = u_{22} = 0$ et $u_{12} > 0$, tracer l'allure de $f(T, \varphi)$ pour $T > T_C$, $T = T_C$ et $T < T_C$. Donner l'équation de la courbe spinodale, c'est-à-dire le lieu des points où $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2}\right)_T = 0$ dans le plan (φ, T) .
3. La figure 3 présente le diagramme de phases dans le plan (φ, T) prévu par le modèle dans le cas $u > 0$. Commenter ce diagramme. On expliquera en particulier à quoi correspondent les indications "I", "II" et "C", ce qui se passe lorsque le système est préparé dans la région hachurée et ce que représente la courbe en pointillés.
4. Les phénomènes ci-dessus sont-ils observés pour $u \leq 0$?
5. Proposer une interprétation physique du signe de u permettant d'expliquer qualitativement les résultats précédents.
6. Pourquoi un mélange tel que $u = 0$ est-il qualifié de mélange "idéal" ?

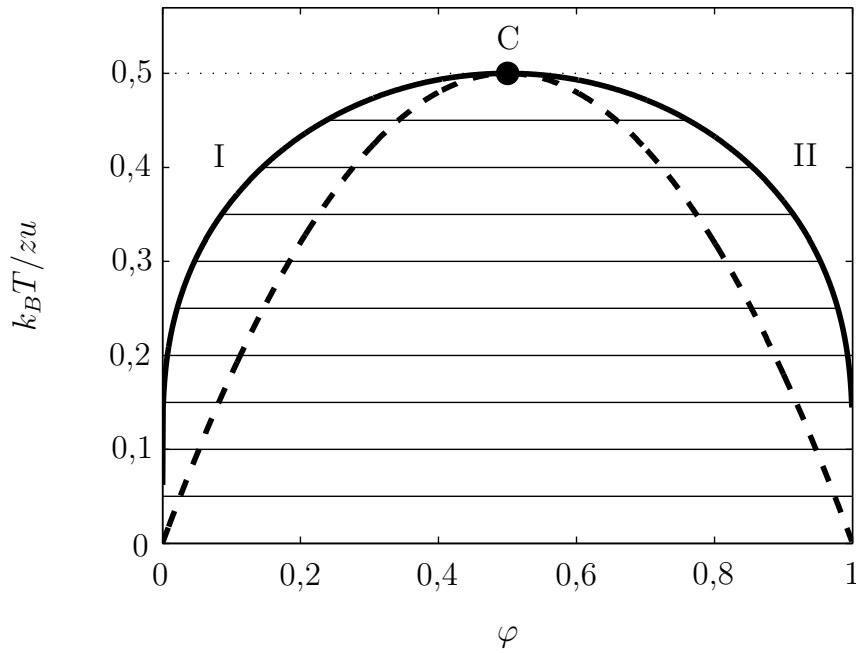


FIG. 3 – Diagramme de phases pour le modèle des solutions régulières avec $u > 0$.

II.E. Potentiels chimiques et limite des solutions diluées

1. Rappeler la définition des potentiels chimiques μ_1 et μ_2 des deux liquides dans le mélange à partir de $F(T, N_1, N_2)$.
2. Montrer que l'on peut écrire :

$$\mu_1(T, \varphi) = \mu_1^0 + zu(1 - \varphi)^2 + k_B T \ln \varphi, \quad (8)$$

$$\mu_2(T, \varphi) = \mu_2^0 + zu\varphi^2 + k_B T \ln(1 - \varphi), \quad (9)$$

où μ_1^0 et μ_2^0 sont les potentiels chimiques des liquides purs. Pourquoi μ_1^0 et μ_2^0 ne dépendent-ils ici ni de la température ni de la pression ?

3. À la limite d'un liquide 1 très dilué ($\varphi \ll 1$), exprimer les potentiels chimiques du soluté et du solvant à l'ordre le plus bas en φ . Montrer que l'on retrouve les résultats obtenus en cours pour les solutions diluées.

Examen de Physique Statistique

1^{er} septembre 2009

Durée : 2 heures

- Les documents, calculatrices et téléphones portables ne sont pas autorisés.
- Les résultats seront donnés sous forme littérale avant toute application numérique.
- Pour les applications numériques, on se limitera à des estimations à un seul chiffre significatif.
- Les deux exercices sont indépendants. Chaque question sera notée sur un point.
- La norme d'un vecteur \vec{X} sera notée X .

Données

Constante de Boltzmann : $k = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Constante de Planck réduite : $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 10^{-34} \text{ J.s}$

Magnéton de Bohr : $\mu_B = 9 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$

Charge élémentaire : $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Permittivité diélectrique du vide : $\epsilon_0 = 9 \cdot 10^{-12} \text{ SI}$

Formule de Stirling : $\ln N! \simeq N \ln N - N$ pour $N \gg 1$

Fonction de Langevin : $\mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x}$

Développement limité : $\coth x = \frac{\cosh x}{\sinh x} = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots$ pour $|x| \ll 1$.

Primitives : $\int \sin \theta e^{\alpha \cos \theta} d\theta = -\frac{e^{\alpha \cos \theta}}{\alpha}$

$$\int \sin \theta \cos \theta e^{\alpha \cos \theta} d\theta = \frac{e^{\alpha \cos \theta}}{\alpha^2} (1 - \alpha \cos \theta)$$

I. Système de spins 1/2 indépendants

1. Définir l'ensemble microcanonique. Quels sont les paramètres extérieurs pour cet ensemble ?
2. Exprimer la probabilité P_ℓ d'un microétat accessible ℓ et définir l'entropie microcanonique S .
3. Définir trois grandeurs intensives associées.
4. On considère désormais un système de N spins 1/2 indépendants, de moment magnétique μ et placés dans un champ magnétique uniforme \vec{B} . On introduit le nombre n de spins dirigés selon la même direction que \vec{B} parmi les N spins. Exprimer l'énergie du système en fonction de μ , N , n et de B . Que vaut le nombre de microétats accessibles d'énergie donnée en fonction de N et n ? En déduire l'entropie S en fonction de N et n en utilisant la formule de Stirling (on supposera N , n et $(N - n) \gg 1$).
5. Donner une expression littérale de la température T du système en fonction de μ , B , N et n . Cette température est-elle toujours positive ? Pourquoi ?
6. En déduire l'aimantation microcanonique M du système, c'est-à-dire le moment magnétique total par unité de volume. Tracer l'allure de M en fonction de B .
7. À quoi faut-il comparer B pour pouvoir parler de "champ faible" ?
8. À la température ambiante et pour un champ B "raisonnable," peut-on se placer dans l'approximation de champ faible ? On justifiera la réponse par un ordre de grandeur.
9. Rappeler la définition de la susceptibilité magnétique χ du système en champ faible et exprimer χ en fonction de μ et des paramètres extérieurs. Comment s'appelle cette loi ?

II. Gaz parfait de molécules polaires

On considère un gaz composé de N molécules diatomiques hétéronucléaires (HCl par exemple) placées dans une enceinte de volume V en contact avec un thermostat à la température T . Les molécules sont supposées rigides, c'est-à-dire qu'on ne prend pas en compte les degrés de liberté de vibration mais uniquement ceux de rotation. On note m la masse d'une molécule et I son moment d'inertie. Enfin, on suppose que ces molécules sont polaires de moment dipolaire \vec{p} dirigé selon leur axe et on néglige toute interaction entre les molécules.

Degrés de liberté de rotation

1. Rappeler l'expression de la température caractéristique de la rotation T_{rot} en fonction de I , k et \hbar .
2. On donne ici $T_{\text{rot}} = 15$ K. À quelle condition les degrés de liberté de rotation peuvent-ils être traités à la limite classique ?

- Dans toute la suite, on supposera le traitement classique vérifié. On rappelle que l'énergie cinétique de rotation d'une molécule est donnée par $\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{I}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta)$ où $\theta \in [0, \pi[$ et $\phi \in [0, 2\pi[$ sont les deux angles d'Euler repérant l'axe de la molécule (voir figure ci-dessous). Donner sans calcul l'expression de l'énergie moyenne $\overline{\varepsilon}_{\text{rot}}$ associée à la rotation. Justifier cette expression.
- En déduire la capacité calorifique C_V du gaz en incluant les degrés de liberté de translation.

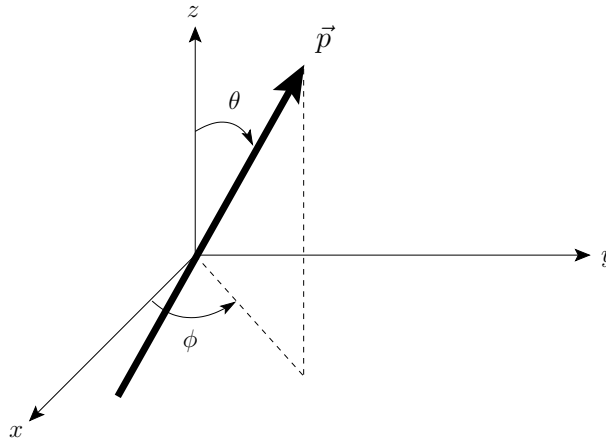
Polarisation électrique du gaz

Le gaz est désormais plongé dans un champ électrique uniforme $\vec{E} = E\vec{e}_z$.

On rappelle que l'énergie d'un dipôle \vec{p} dans \vec{E} s'écrit :

$$\varepsilon = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -pE \cos \theta,$$

où θ est l'angle entre \vec{p} et \vec{e}_z introduit plus haut (voir figure ci-contre)



- Exprimer la probabilité $p(\theta, \phi)d\Omega$ pour que le moment dipolaire d'une molécule pointe dans l'angle solide $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ autour de la direction (θ, ϕ) . On n'oubliera pas le facteur de normalisation.
- En déduire la polarisation du gaz $\vec{P} = \frac{N}{V} \overline{\vec{p}}$, c'est-à-dire le moment dipolaire moyen par unité de volume. On montrera que $P_x = P_y = 0$ et on exprimera P_z à l'aide de la fonction de Langevin \mathcal{L} définie dans le préambule.
- Étudier et commenter les deux limites $pE \gg kT$ et $pE \ll kT$.
- Pourquoi $p \simeq 10^{-29}$ C.m est-il un bon ordre de grandeur de p ? Dans quel domaine de pE/kT se situe-t-on en pratique? Justifier.
- Exprimer la permittivité diélectrique relative du gaz $\epsilon_r = \lim_{E \rightarrow 0} \left(1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} \right)$ en fonction des données du problème.
- Calculer un ordre de grandeur de $\epsilon_r - 1$ dans les conditions normales de température et de pression.
- En reprenant la question 5, calculer la contribution F_{pol} des moments dipolaires à l'énergie libre du gaz. Montrer alors que $P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F_{\text{pol}}}{\partial E} \right)_{T, V, N}$.

Examen de Physique Statistique

29 mai 2008

Durée : 3 heures

- *Les documents, calculatrices et téléphones portables ne sont pas autorisés.*
- *La qualité de la rédaction sera prise en compte dans la notation.*
- *Les résultats seront donnés sous forme littérale avant toute application numérique.*
- *Pour les applications numériques ou les ordres de grandeur, des estimations à un seul chiffre significatif suffisent.*
- *Les parties II et III sont indépendantes.*

Données

Constante de Boltzmann : $k = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Constante de Planck : $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ (on rappelle que $\hbar = h/2\pi$)

Masse de la molécule de H_2 : $m_{\text{H}_2} = 3,3 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Charge de l'électron : $-e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Masse de l'électron : $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Magnéton de Bohr : $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,3 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$

Formulaire

$$\ln N! \simeq N \ln N - N$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\coth x = \frac{\cosh x}{\sinh x} \simeq \frac{1}{x} + \frac{x}{3} \text{ pour } x \ll 1$$

I. Questions courtes

Pour chacune de ces questions très proches du cours, on attend une réponse en une ou deux phrases. Il n'est pas demandé de redémontrer des résultats vus en cours.

I.1. Limite classique. On considère un gaz de N particules de masse m ($\neq 0$) dans un volume V à la température T .

- À quelle condition sur la densité N/V peut-on appliquer la description classique ?
- Montrer qu'un gaz moléculaire à pression et température ambiantes peut être décrit dans la limite classique. On donnera les ordres de grandeur pour le dihydrogène H_2 considéré comme un gaz parfait.
- Cette limite classique est-elle valable pour un gaz d'électrons dans un métal (justifier par un ordre de grandeur) ? Que faut-il alors prendre en compte ?

I.2. Système à l'équilibre

- Soit A une observable d'un système macroscopique à l'équilibre. Rappeler les définitions de la moyenne *temporelle* et de la moyenne *d'ensemble* (ou moyenne *statistique*) de A .
- Comment s'appelle le principe qui postule l'égalité entre ces deux moyennes pour un système à l'équilibre ?
- Rappeler le postulat fondamental de la physique statistique pour un système *isolé* à l'équilibre.

I.3. Ensemble grand-canonique

- Définir l'ensemble grand-canonique.
- Quels sont les paramètres extérieurs et les variables internes pour cet ensemble ?
- Exprimer la fonction de partition grand-canonique Q sous la forme d'une somme sur tous les microétats accessibles. De quels paramètres dépend Q ?
- Donner la relation définissant le grand potentiel J à partir de Q .
- Donner l'expression de J dans le cas d'un fluide simple (un seul type de particules).
- Pour un gaz parfait sans structure interne, non relativiste et à trois dimensions, quelle relation lie J et l'énergie moyenne \overline{E} ?

I.4. Statistiques quantiques. On considère un système de particules identiques, indépendantes et indiscernables dans l'ensemble grand-canonique. On note ε l'énergie d'un état individuel et on suppose le spectre d'énergie *continu*.

- Donner les expressions du nombre d'occupation moyen $n(\varepsilon)$ du niveau d'énergie ε en fonction du potentiel chimique μ et de $\beta = \frac{1}{kT}$ en distinguant le cas des bosons de celui des fermions.
- Tracer sur un même graphe l'allure de ces deux fonctions $n(\varepsilon)$ pour une même température et en supposant que le niveau fondamental est $\varepsilon_0 = 0$ et que $\mu < 0$.
- Pourquoi dit-on communément que "les bosons se regroupent alors que les fermions sont solitaires" ?
- Montrer que dans la limite classique discutée à la question I.1, les deux statistiques quantiques se confondent et donner la limite commune de $n(\varepsilon)$.

II. Diamagnétisme de Landau d'un gaz d'électrons

On a montré en cours que le moment cinétique de *spin* des électrons conduit à un comportement *paramagnétique*. Le but de cette partie est d'étudier la contribution de leur moment cinétique *orbital* au magnétisme. On considère donc un système de N électrons libres dans une boîte cubique de côté L et on ne prend pas en compte leur *spin*. Ce système est soumis à un champ magnétique constant et dirigé selon (Oz) : $\vec{B} = B\vec{e}_z$. Un thermostat fixe la température T du système. On se place donc dans le formalisme canonique pour calculer les propriétés du système.

II.1. Formalisme canonique et approximation de Maxwell-Boltzmann

L'énergie d'un microétat ℓ dépend de $V = L^3$, N et B . On définit le moment magnétique M_ℓ du système dans l'état ℓ par :

$$M_\ell = - \left(\frac{\partial E_\ell}{\partial B} \right)_{V,N} .$$

- a) Rappeler les expressions générales de la distribution canonique donnant la probabilité P_ℓ du microétat ℓ et de la fonction de partition canonique Z . En déduire que le moment magnétique *moyen* \overline{M} s'écrit :

$$\overline{M} = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial B} \right)_{T,V,N} .$$

- b) Dans toute la suite, on néglige les interactions entre électrons et on suppose que l'approximation de Maxwell-Boltzmann s'applique. À quelle(s) condition(s) cette dernière approximation est-elle valide? Comment s'écrit alors la fonction de partition Z en fonction de N et de la fonction de partition individuelle z (la démonstration n'est pas demandée)?

II.2. Niveaux d'énergie individuels

Lorsqu'on tient compte uniquement du moment cinétique orbital, on montre que le hamiltonien h d'un électron (de masse m et de charge $-e$) dans le champ magnétique \vec{B} s'écrit :

$$h = h_z + h_{xy} \text{ où } h_z = \frac{p_z^2}{2m} \text{ et } h_{xy} = \frac{p_x^2 + (p_y + eBx)^2}{2m} .$$

- a) On note k_z le nombre d'onde dans la direction (Oz) et on suppose des conditions aux limites périodiques. Quels sont les niveaux d'énergie de h_z ? Sont-ils dégénérés? Quelles sont les valeurs permises pour k_z ? En particulier, que vaut l'intervalle Δk_z entre deux nombres d'onde permis successifs?
- b) On admet que l'on peut remplacer p_y par $\hbar k_y$ dans l'expression de h_{xy} et que le nombre d'onde k_y selon la direction (Oy) est le même que celui obtenu en champ nul avec des conditions aux limites périodiques.

- Montrer que h_{xy} s'identifie alors au hamiltonien d'une particule de masse m se déplaçant à une dimension dans un potentiel harmonique centré en $x_0 = -\frac{\hbar k_y}{eB}$.
 - Exprimer la pulsation ω de cet oscillateur harmonique unidimensionnel.
 - En déduire les niveaux d'énergie de h_{xy} en fonction du magnéton de Bohr μ_B , de B et d'un nombre quantique que l'on notera n et dont on précisera les valeurs possibles.
- c) Expliquer pourquoi la dégénérescence d'un niveau d'énergie de h_{xy} est donnée par le nombre de valeurs possibles de x_0 . En imposant que x_0 reste à l'intérieur de la boîte (c'est-à-dire $0 < x_0 < L$) et en considérant les valeurs permises pour k_y , montrer que cette dégénérescence vaut $g = \frac{eBL^2}{h}$. Calculer un ordre de grandeur pour g (on prendra $B = 0.1$ T et $L = 1$ cm) et commenter.
- d) Déduire de ce qui précède que les niveaux d'énergie du hamiltonien individuel, appelés niveaux de Landau, sont donnés par $\varepsilon(k_z, n) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + (2n + 1)\mu_B B$ et préciser leur dégénérescence.

II.3. Fonction de partition

- a) Écrire la fonction de partition individuelle z sous la forme d'une double sommation sur k_z et sur n (sans oublier de tenir compte de la dégénérescence). Montrer que z se factorise comme le produit d'une somme sur k_z et d'une somme sur n .
- b) À quelle condition sur la température est-il légitime d'effectuer l'approximation continue qui consiste à remplacer \sum_{k_z} par $\int \frac{dk_z}{\Delta k_z}$? Cette condition est-elle remplie pour un électron d'énergie 1 eV dans une boîte de côté $L = 1$ cm à température ambiante? Quelle approximation peut-on alors faire sur les bornes d'intégration sur k_z ?
- c) Grâce à l'approximation continue, montrer que z peut se mettre sous la forme :

$$z = \frac{V}{\lambda^3} f\left(\frac{\mu_B B}{kT}\right), \quad (1)$$

où λ désigne la longueur d'onde de de Broglie thermique (dont on retrouvera l'expression) et f une fonction que l'on explicitera.

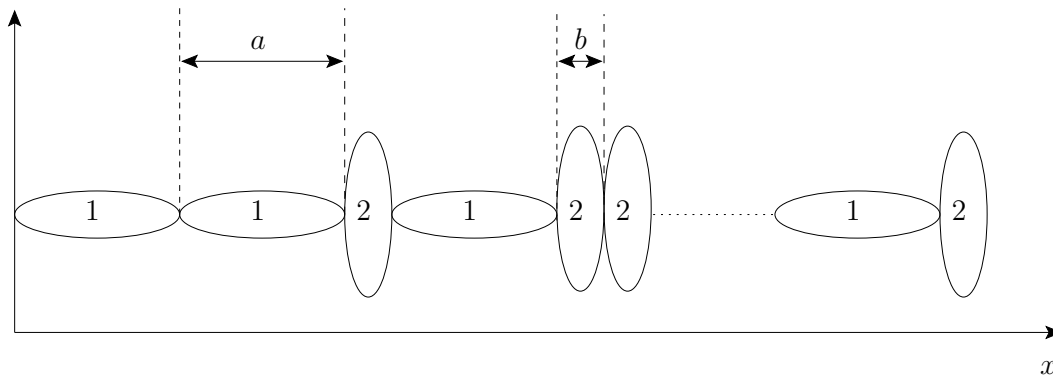
- d) En déduire l'expression de la fonction de partition Z du système de N électrons dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann.

II.4. Moment magnétique moyen et susceptibilité du système

- a) Donner l'expression du moment magnétique moyen \overline{M} du système et montrer qu'il ne dépend que de $x = \frac{\mu_B B}{kT}$ lorsque N est fixé.
- b) Pour $x \ll 1$, montrer que \overline{M} est proportionnel à B .
- c) En déduire la susceptibilité magnétique $\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\overline{M}}{VB}$ et vérifier qu'elle correspond à un comportement diamagnétique.
- d) En pratique, est-il raisonnable de considérer $x \ll 1$ (limite des champs faibles)?

III. Un modèle de polymère unidimensionnel

Cette partie concerne l'étude d'un modèle de polymère unidimensionnel plus général que celui vu en tutorat à propos de l'élasticité du caoutchouc. La kératine est une protéine fibreuse qui peut être considérée comme une chaîne unidimensionnelle comportant un nombre fixé $N \gg 1$ de maillons identiques. Chaque maillon peut se trouver dans deux états : l'état 1 dont l'énergie sera prise comme origine ($\varepsilon_1 = 0$) et l'état 2 d'énergie $\varepsilon_2 = \varepsilon \geq 0$. Un maillon apporte une contribution a à la longueur de la chaîne lorsqu'il est dans l'état 1 et une contribution $b < a$ lorsqu'il est dans l'état 2 (voir figure ci-dessous). On suppose que les maillons sont indépendants les uns des autres et que la molécule est en équilibre avec un thermostat à la température T .



Modèle pour la molécule de kératine.

III.1. Chaîne libre

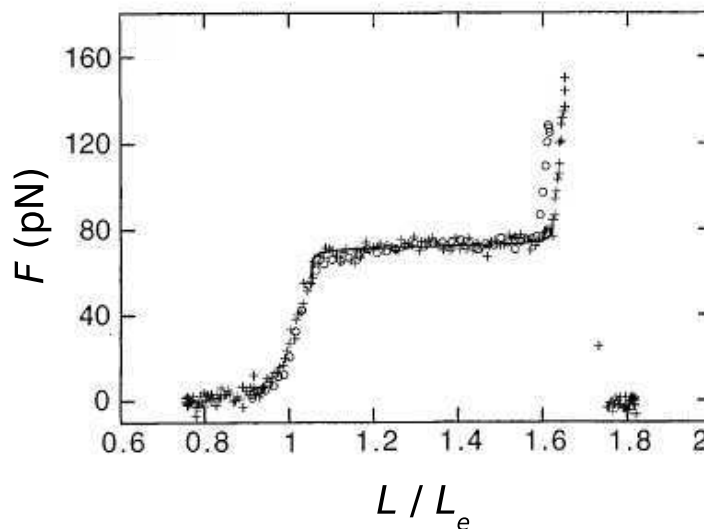
On s'intéresse tout d'abord aux propriétés de la chaîne *libre*, c'est-à-dire lorsqu'aucune force ne s'exerce à ses extrémités.

- Quelle est la probabilité P_1 pour qu'un maillon se trouve dans l'état 1 ? Donner de même la probabilité P_2 pour qu'un maillon se trouve dans l'état 2.
- Calculer la longueur moyenne \bar{L}_0 de la chaîne en fonction de ε , a , b , T et N . Étudier les limites de \bar{L}_0 à haute et basse températures. On précisera ce qu'on entend par "haute et basse températures" et on interprétera qualitativement les résultats.
- Déterminer le coefficient de dilatation $\alpha = \frac{1}{\bar{L}_0} \frac{\partial \bar{L}_0}{\partial T}$. Quel est le signe de α ? En déduire l'allure de la courbe $\bar{L}_0(T)$.

III.2. Chaîne à tension fixée

On suppose maintenant que la chaîne est attachée à l'extrémité $x = 0$ et soumise à une force fixée F appliquée à l'autre extrémité. Pour simplifier, on pose de plus $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$. On admet alors que le maillon numéro i contribue à l'énergie par la quantité $-F\lambda_i$ où $\lambda_i = a$ s'il est dans l'état 1 et $\lambda_i = b$ s'il est dans l'état 2. Pour le calcul des ordres de grandeur, on prendra $a = 2b = 2 \text{ nm}$ et $N = 10^4$.

- Exprimer la longueur moyenne \bar{L} de la chaîne en fonction de a, b, F, T et N . Vérifier que, pour $F = 0$, on retrouve le résultat de la chaîne libre obtenu en III.1.b (avec $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$). Dans la suite, on notera $\bar{L}_0 = \bar{L}(F = 0)$.
- Donner l'expression de l'énergie d'un microétat de la chaîne en fonction des $\{\lambda_i\}$ définis ci-dessus. Exprimer l'énergie moyenne \bar{E} de la chaîne en fonction de F et \bar{L} .
- Dans quelle limite peut-on écrire la loi de Hooke : $F = K(T) (\bar{L} - \bar{L}_0)$? Donner un ordre de grandeur sur F pour que la limite ci-dessus soit valable à température ambiante. Donner l'expression de la constante d'élasticité $K(T)$, sa dimension et son ordre de grandeur à température ambiante.
- La figure ci-dessous montre des mesures expérimentales de $F(L)$ obtenues sur une molécule d'ADN.
 - Les mesures sont-elles effectuées dans un domaine où la loi de Hooke ci-dessus s'applique? Justifier en utilisant les ordres de grandeurs trouvés précédemment.
 - Quelle caractéristique surprenante de la courbe $F(L)$ observe-t-on pour $L > L_e$? À quel phénomène étudié en cours cette caractéristique fait-elle penser? Quelle interprétation pouvez-vous proposer?
 - Que se passe-t-il pour $L > 1,7 L_e$?



Force F (en piconewtons) appliquée à l'une des extrémités d'une molécule d'ADN de bactériophage λ en fonction de sa "longueur relative" L/L_e où $L_e \simeq 15 \mu\text{m}$ est la longueur de la molécule complètement étirée. Figure extraite de Cluzel et al., "DNA : an extensible molecule," *Science* **271**, 792–794 (1996).

Examen de Physique Statistique

1^{er} septembre 2008

Durée : 2 heures

- Les documents, calculatrices et téléphones portables ne sont pas autorisés.
- Les résultats seront donnés sous forme littérale avant toute application numérique.
- Pour les applications numériques, on se limitera à des estimations à un seul chiffre significatif.
- Les trois exercices sont indépendants. Chaque question sera notée sur un point.

Données

Constante de Boltzmann : $k = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Constante de Planck : $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Masse atomique de l'argent : $M = 108 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique de l'argent : $\rho = 10,5 \text{ g.cm}^{-3}$

Masse de l'électron : $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Formule de Stirling : $\ln N! \simeq N \ln N - N$

I. Questions de cours

Oscillateurs harmoniques quantiques

On considère N oscillateurs harmoniques quantiques à une dimension, identiques, de pulsation ω et en contact avec un thermostat de température T . Ces oscillateurs sont indépendants les uns des autres et discernables.

1. Rappeler l'expression des niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique en précisant le domaine de variation du nombre quantique associé.
2. Calculer la fonction de partition canonique Z puis l'énergie moyenne \overline{E} du système de N oscillateurs indépendants.
3. En déduire l'expression de la capacité calorifique C_V du système. Étudier les limites haute et basse température de C_V et commenter.
4. Citer au moins deux applications de la physique statistique qui font intervenir des oscillateurs harmoniques quantiques.

Les électrons de conduction comme gaz de Fermi

Dans cette partie, des raisonnements qualitatifs ou dimensionnels suffisent à condition qu'ils soient correctement argumentés. Les préfacteurs numériques intervenant dans T_F et dans p ne sont pas demandés.

5. Comme la plupart des métaux usuels, l'argent solide libère un électron de conduction par atome. On considère un volume V d'argent solide contenant un nombre N d'atomes. Calculer la densité $n = N/V$ de l'argent en utilisant les données du préambule.
6. Établir l'expression de la température de Fermi T_F du gaz formé par les électrons de conduction supposés sans interaction en fonction de n , \hbar , k et m (masse de l'électron). Calculer l'ordre de grandeur de T_F pour l'argent. Quelle est l'importance physique de ce résultat ?
7. Établir l'expression de la pression p de ce gaz de Fermi à température nulle. Calculer l'ordre de grandeur de p pour l'argent. Pourquoi les électrons ne s'échappent-ils pas du solide sous l'effet de cette pression ?

II. Modèle simple sur réseau

Pour étudier le comportement des fluides, les simulations numériques font fréquemment intervenir des "modèles sur réseau." Dans ce type de modèle, le volume macroscopique V accessible aux particules est découpé en N_0 petits cubes microscopiques élémentaires de volume v_0 . On suppose que chaque cube élémentaire peut être occupé par au plus une particule. On considère ici des particules de spin nul et sans structure interne et on néglige toute interaction entre les particules. On note N le nombre de particules dans le système. Pour que le modèle sur réseau soit pertinent, on a nécessairement $N_0 \geq N$.

Analyse microcanonique

1. Exprimer N_0 en fonction des volumes introduits ci-dessus. Pourquoi peut-on considérer que $N_0 \gg 1$?
2. Dans l'approche microcanonique, quels sont les paramètres fixés dont dépend *a priori* l'entropie microcanonique S du système ? Si on note ε_0 l'énergie d'une particule sur un site (ε_0 est supposée indépendante du site), que vaut l'énergie totale E du système ? En déduire que S ne dépend que de N et V .
3. Exprimer le nombre Ω de microétats accessibles en fonction de N et N_0 .
4. En déduire l'entropie microcanonique du système en fonction de N et V (ainsi que du paramètre v_0 du modèle). On utilisera la formule de Stirling pour donner une approximation de S valable pour $N \gg 1$.
5. Déduire de ce qui précède l'équation d'état du système, c'est-à-dire la relation entre le rapport p/T de la pression à la température du système et les paramètres extérieurs V et N (ainsi que le paramètre v_0 du modèle).

6. Que devient l'équation d'état pour $N_0 \gg N$? Proposer une interprétation du volume v_0 .
7. Dans le cas général, tracer l'allure d'une isotherme $p = f(V)$ à T et N fixés.

Analyse grand-canonique

8. On se place désormais dans l'ensemble grand-canonique. À quelle situation expérimentale cet ensemble correspond-il? Quels sont ici les paramètres fixés?
9. Définir et calculer la grande fonction de partition individuelle q d'un site du réseau. En déduire la grande fonction de partition Q des N_0 sites.
10. Exprimer le grand potentiel J du système.
11. Quel est le nombre moyen \bar{N} d'atomes sur les N_0 sites?
12. Exprimer la pression p dans le système en fonction des paramètres fixés?
13. En déduire l'équation d'état reliant p , T , V et \bar{N} (ainsi que le paramètre v_0 du modèle). Comparer au résultat de la question 5.

Examen de Physique Statistique

23 mai 2007

Durée : 3 heures

- Les documents, calculatrices et téléphones portables ne sont pas autorisés.
- La qualité de la rédaction sera prise en compte dans la notation.
- Les résultats seront donnés sous forme littérale avant toute application numérique.
- Pour les applications numériques, on se limitera à des estimations à un seul chiffre significatif.
- Les parties II et III sont indépendantes.

Données

Constante de Boltzmann : $k = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Constante de Planck : $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
Charge de l'électron : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron : $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Magnéton de Bohr : $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,3 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$
Masse volumique de l'eau : $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$
Masse molaire de l'eau : 18 g.mol^{-1}

I. Questions courtes

[8 points]

Pour chacune des questions I.1 à I.4 très proches du cours, on attend une réponse en une ou deux phrases. Il n'est pas demandé de redémontrer des résultats vus en cours.

I.1. On considère une particule de masse m ($\neq 0$) libre de se déplacer dans une boîte de volume macroscopique V . On se restreint au cas d'une particule sans spin et non relativiste dans un espace à trois dimensions.

- Pourquoi peut-on considérer que les niveaux d'énergie ϵ_λ de cette particule forment un continuum ?
- Le justifier quantitativement sur un exemple numérique.
- Définir et exprimer la densité d'états en énergie $\rho(\epsilon)$ pour la particule. On pourra écrire $\rho(\epsilon) = A\epsilon^\alpha$ en précisant A et α .

I.2. On considère un système physique macroscopique en équilibre avec un thermostat et on étudie une variable interne notée y (par exemple l'énergie E du système).

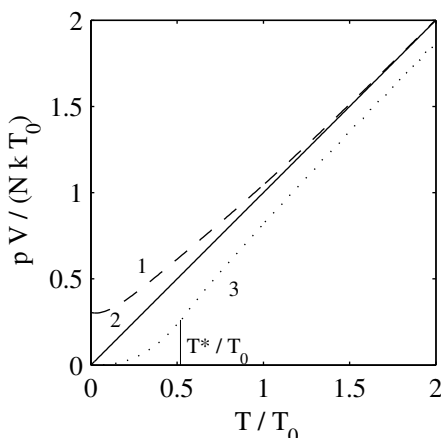
- On se place dans l'ensemble canonique. Quelles sont les paramètres extérieurs (ou grandeurs fixées) du problème ?
- Quelle est en général (c'est-à-dire dans tous les exemples vus en cours hormis le voisinage d'un point critique) la forme de la distribution de y ?
- Comment varie le rapport $\Delta y / \bar{y}$ de l'écart-type Δy à la moyenne \bar{y} de y en fonction du nombre N de "particules" dans le système ?
- Que peut-on dire du comportement et des fluctuations de y à la limite des "très grands" systèmes ?
- Comment définir précisément cette limite et comment s'appelle-t-elle ?

I.3. On considère un oscillateur harmonique unidimensionnel (1D) décrit par le hamiltonien $H = m\dot{x}^2/2 + kx^2/2$ en équilibre avec un thermostat à la température T .

- À quelle condition cet oscillateur peut-il être considéré comme "classique" (au sens où la mécanique quantique n'est pas nécessaire à sa description) ?
- Énoncer dans ce cas le théorème d'équipartition de l'énergie.
- Que vaut alors la capacité calorifique associée à un tel oscillateur ?

I.4. La figure ci-dessous présente les équations d'état de trois gaz parfaits non relativistes à trois dimensions (numérotées de haut en bas). Les N particules de masse m ($\neq 0$) sont supposées sans structure interne. Le produit pV et la température T sont adimensionnés grâce à la température caractéristique :

$$T_0 = \frac{h^2}{2\pi mk} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} .$$



- À quelle statistique étudiée en cours chacune de ces trois courbes correspond-elle ?
- Expliquer l'existence d'une ordonnée à l'origine non nulle pour la courbe 1. Donner un exemple de système physique suivant cette équation d'état.
- Concernant la courbe 3, à quel phénomène physique la température $T^* \simeq 0,52 T_0$ (indiquée par un trait vertical) correspond-elle ?
- Donner une interprétation de la température T_0 ? Que se passe-t-il pour $T \gg T_0$?
- En pratique, la courbe 2 est-elle réaliste à basse température ? Pourquoi ?

II. Un modèle simple de micellisation

[6 points]

Lorsqu'on met en solution dans l'eau des molécules tensioactives, on constate que celles-ci ne restent isolées qu'à très faible fraction molaire φ . Au-dessus d'une certaine fraction molaire notée φ^* , ces molécules forment des agrégats appelés *micelles*. Le but de cette partie est de modéliser simplement le phénomène de "micellisation" à l'aide de la physique statistique des solutions diluées.

II.1. Équilibre chimique monomères–micelles

Le modèle le plus simple consiste à supposer que les micelles formées sont *toutes* constituées du *même* nombre n de molécules tensioactives. On considère alors l'équilibre chimique en solution à température T et pression p fixées entre les molécules tensioactives isolées, appelées dans la suite "monomères" et repérées par l'indice 1, et les micelles constituées de n molécules tensioactives repérées par l'indice n :



- On note N_s le nombre de molécules de solvant, N_1 le nombre de monomères et N_n le nombre de micelles à l'équilibre. Soit N le nombre total de molécules tensioactives initialement introduites dans l'eau. Donner la relation entre N , N_1 , N_n et n qui exprime la conservation du nombre total de molécules tensioactives.
- On considère les monomères et les micelles comme deux espèces différentes en équilibre chimique. Rappeler la définition des fractions molaires φ_1 en monomères et φ_n en micelles dans le mélange en fonction de N_s , N_1 et N_n .
- À quelle(s) condition(s) peut-on considérer la solution comme "idéalement diluée" à la fois en monomères et en micelles? Simplifier alors les expressions de φ_1 et φ_n . Exprimer aussi φ , fraction molaire totale en molécules tensioactives dans le mélange, en fonction de φ_1 , φ_n et n .
- On rappelle que, dans l'hypothèse d'une solution idéalement diluée, le potentiel chimique d'un soluté i de fraction molaire φ_i s'écrit $\mu_i(T, p, \varphi_i) = \mu_i^0(T, p) + kT \ln \varphi_i$. Justifier rapidement cette expression.
- Écrire la loi d'action de masses associée à l'équilibre chimique monomères–micelles. On écrira d'abord la relation entre potentiels chimiques. On montrera ensuite que la relation entre les fractions molaires peut se mettre sous la forme

$$\frac{\varphi_n}{\varphi_1^n} = K(T, p)$$

et on donnera l'expression de la constante d'équilibre $K(T, p)$ en fonction de n , $\mu_1^0(T, p)$, $\mu_n^0(T, p)$ et kT .

II.2. Concentration micellaire critique

- Grâce à la loi d'action de masses précédente, éliminer φ_n dans la relation obtenue en II.1.c et en déduire une équation liant φ et φ_1 .
- Montrer alors qu'un choix judicieux d'une fraction molaire caractéristique φ^* permet d'écrire l'équation précédente en fonction des variables $x = \varphi/\varphi^*$ et $x_1 = \varphi_1/\varphi^*$ sous la forme $x = x_1 + x_1^n$. Exprimer φ^* en fonction de n et $K(T, p)$.
- En pratique, les expériences montrent que $n \simeq 50$. Étudier les comportements de φ_1 et φ_n en fonction de φ pour $x_1 < 1$ et pour $x_1 > 1$. Tracer l'allure des fonctions φ_1 et φ_n en fonction de φ . En déduire que la fraction molaire φ^* marque une transition entre deux régimes différents et interpréter en termes de micellisation.

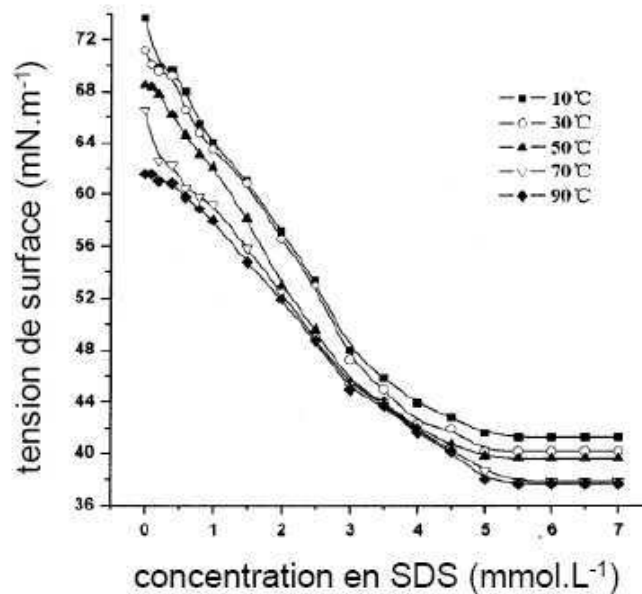
- d) La concentration totale en tensioactifs correspondant à $\varphi = \varphi^*$ est appelée *concentration micellaire critique* et est notée c^* . En général, à température ambiante, on trouve $c^* \simeq 10^{-3}$ à 10^{-2} mol.L $^{-1}$. En déduire l'ordre de grandeur de φ^* et discuter la validité de l'hypothèse de solution idéalement diluée ?
- e) Pouvez-vous proposer une analogie entre la micellisation et un autre phénomène physique vu en cours ?

II.3. Tension de surface et micellisation

En présence d'une surface libre d'aire notée A , les molécules tensioactives ont tendance à s'adsorber à l'interface. On montre alors que la tension de surface γ de la solution, c'est-à-dire l'énergie dE à fournir pour changer l'aire de l'interface de dA , peut être modélisée par

$$\gamma(T, N_{ads}/A) = \gamma_0(T) - \frac{N_{ads}kT}{A},$$

où N_{ads} est le nombre de molécules tensioactives adsorbées et $\gamma_0(T)$ la tension de surface du solvant pur à la température T .



Tension de surface de solutions de SDS (molécules tensioactives) à diverses températures en fonction de la concentration en SDS.

- a) La tension de surface est-elle une variable extensive ou intensive ? Justifier l'unité (mN.m $^{-1}$) utilisée dans la figure pour γ .
- b) Discuter les mesures expérimentales effectuées sur le SDS dans le régime des "faibles" concentrations. Vous paraissent-elles cohérentes avec l'expression de $\gamma(T, N_{ads}/A)$ proposée ci-dessus ? Qu'impliquent-elles pour $\gamma_0(T)$?
- c) En lien avec les questions de II.2, discuter l'origine physique de la saturation de γ aux "fortes" concentrations.
- d) Quelles pistes pouvez-vous proposer pour améliorer le modèle de la question II.1 ?

III. Magnétisme d'un cristal ionique

[6 points]

On cherche à modéliser le comportement magnétique d'un cristal ionique constitué de N ions de spin 1 en équilibre avec un thermostat à la température T . Le cristal est plongé dans un champ magnétique uniforme \vec{B} dirigé selon un axe (Oz). On rappelle que dans ce cas l'énergie d'un ion de moment magnétique $\vec{\mu}$ dans le champ \vec{B} s'écrit $\epsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B$ où la projection μ_z de $\vec{\mu}$ sur l'axe (Oz) prend l'une des *trois* valeurs possibles $-\mu$, 0 ou μ (μ est une constante positive caractéristique de l'ion). Le moment magnétique total \vec{M} du cristal est la somme des moments magnétiques individuels. Dans la suite, on s'intéresse uniquement aux propriétés magnétiques du cristal et on ne prend pas en compte l'énergie cinétique des ions ni les vibrations du réseau cristallin.

III.1. Ions magnétiques sans interactions

- Dans un premier temps, on traite le cristal comme une assemblée de N ions magnétiques *sans interactions*. Comment s'écrit alors la fonction de partition canonique $Z(T, N)$ des degrés de liberté magnétiques du système en fonction de $z(T)$, fonction de partition d'un seul ion ? Pourquoi les ions peuvent-ils être considérés comme discernables ?
- Expliciter la fonction de partition individuelle $z(T)$.
- En déduire l'énergie moyenne \overline{E} et la capacité calorifique C du système de N ions à la température T .
- Discuter les comportements de \overline{E} et de C dans les limites des "hautes" puis des "basses" températures. Pouvait-on prévoir ces limites par des arguments physiques simples ? Tracer les allures de \overline{E} et de C en fonction de T .
- Pourquoi le moment magnétique total moyen $\overline{\vec{M}}$ est-il dirigé selon (Oz) ? Donner l'expression littérale de $\overline{\mathcal{M}_z}$ et ses limites en champ "fort" ($\mu B/kT \gg 1$) et en champ "faible" ($\mu B/kT \ll 1$).
- On rappelle que, lorsque le magnétisme est dû au cortège électronique des ions, μ est de l'ordre du magnéton de Bohr μ_B . Justifier qu'en pratique, dans une expérience de laboratoire à température ambiante, on se situe toujours dans le régime des champs faibles.
- La susceptibilité magnétique du cristal est donnée par

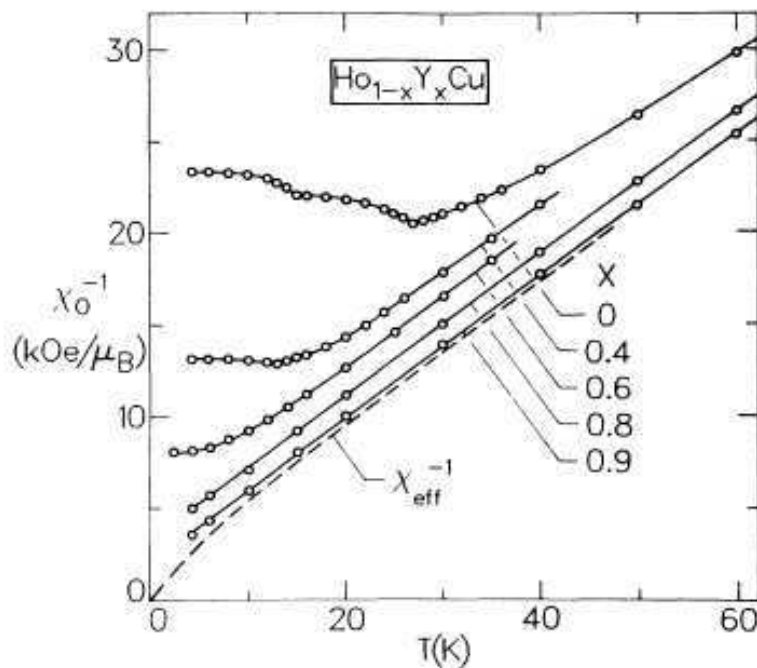
$$\chi = \left(\frac{\partial \overline{\mathcal{M}_z}}{\partial B} \right)_T.$$

Calculer χ dans la limite des champs faibles. Quel nom porte cette loi ? Comment s'appelle le type de magnétisme décrit ici ?

III.2. Champ cristallin

Dans un modèle plus réaliste, appelé modèle du “champ cristallin,” on ajoute un terme d'énergie $A\mu_z^2$ où A est une constante caractéristique du cristal qui peut être positive ou négative. Le hamiltonien individuel en présence du champ magnétique s'écrit alors $h = A\mu_z^2 - \mu_z B$ et le hamiltonien du système total est la somme des hamiltoniens individuels.

- Justifier l'appellation d'approximation du “champ cristallin” pour l'écriture ci-dessus du hamiltonien. Quelle interprétation simple pouvez-vous en donner ?
- On se place d'abord dans le cas $B = 0$. Calculer la fonction de partition individuelle $z(T)$. Quelles sont les probabilités respectives des différentes valeurs de μ_z ? En déduire les valeurs moyennes de μ_z et de \mathcal{M}_z en l'absence de champ magnétique.
- Reprendre la question précédente dans le cas général où $B \neq 0$ et calculer $\overline{\mathcal{M}_z}$ en fonction de A , B , T , N et μ .
- On suppose désormais $A > 0$ et on se place dans la limite des champs faibles ($\mu B/kT \ll 1$). On note θ la température telle que $A\mu^2 = 3k\theta$. Donner l'expression de la susceptibilité magnétique χ du cristal en champ faible en fonction de θ , T , N et μ . Étudier le comportement de χ pour $T \ll \theta$.
- Montrer qu'en champ faible et pour $T \gg \theta$, $\chi = \alpha/(T + \theta)$ et expliciter la constante α .
- Les mesures expérimentales ci-dessous sont-elles compatibles avec le résultat précédent ? En déduire des ordres de grandeur de θ et A pour le composé étudié ?



Inverse de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température T mesurée sur des composés $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}$ de différentes fractions x en yttrium. L'œrsted (Oe) est une unité d'excitation magnétique valant $\simeq 79,6 \text{ A.m}^{-1}$.
Figure extraite de Abu-Aljarayesh et al., *Phys. Rev. B* **36**, 2000–2005 (1987).

Examen de Physique Statistique

4 septembre 2007

Durée : 2 heures

- Les documents, calculatrices et téléphones portables ne sont pas autorisés.
- Les résultats seront donnés sous forme littérale avant toute application numérique.
- Pour les applications numériques, on se limitera à des estimations à un seul chiffre significatif.
- Les deux exercices sont indépendants. Chaque question sera notée sur un point.

Données

Constante de Boltzmann : $k = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Constante de Planck : $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Masse de la molécule de CO_2 : $m = 7,3 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

I. Chaleur spécifique du CO_2

[8 points]

Cet exercice est très proche du cours sur les gaz parfaits. On demande des justifications succinctes et faisant intervenir le moins de calculs possible.

On considère ici N molécules de dioxyde de carbone à température et pression ambiantes : $T \simeq 300 \text{ K}$ et $p \simeq 10^5 \text{ Pa}$. On s'intéresse plus particulièrement aux différents degrés de liberté qui contribuent à la chaleur spécifique (appelée aussi capacité calorifique) de ce gaz.

1. Parmi les excitations associées aux mouvements ci-dessous, quelles sont celles qui sont susceptibles de contribuer à la chaleur spécifique du CO_2 à (T, p) ambiantes : translation du centre de masse des molécules, vibrations des molécules, rotations des molécules, mouvements des noyaux, mouvements des électrons ?
2. On note respectivement ϵ_{cdm} , ϵ_{vib} , ϵ_{rot} , ϵ_{nucl} et ϵ_{el} les énergies individuelles caractéristiques associées à ces différents mouvements. Classer ces énergies caractéristiques de la plus grande à la plus petite.
3. Pourquoi peut-on en première approximation calculer la contribution d'une de ces excitations à la chaleur spécifique indépendamment des autres ?
4. Que vaut la contribution C_{cdm} du mouvement de translation du centre de masse des N molécules à la chaleur spécifique du CO_2 à (T, p) ambiantes ?

5. Quelles sont les approximations conduisant au résultat précédent ? Dans quelle domaine de température sont-elles justifiées (on pourra supposer le gaz contenu dans une boîte cubique de 1 cm de côté) ?
6. Si l'on suppose la molécule de CO_2 linéaire et rigide, combien y a-t-il de degrés de liberté de rotation indépendants ?
7. La température caractéristique de ces degrés de liberté de rotation vaut 1,12 K. En déduire la contribution C_{rot} des mouvements de rotation à la chaleur spécifique du CO_2 à (T, p) ambiantes.
8. On considère enfin les mouvements de vibration de la molécule de CO_2 . Donner un exemple d'un mouvement de vibration dans le cas du CO_2 . On peut distinguer trois modes de vibration dont les températures caractéristiques sont respectivement $\theta_1 = 962$ K, $\theta_2 = 1935$ K et $\theta_3 = 3385$ K. Donner le comportement dominant de la contribution C_{vib} des mouvements de vibration à la chaleur spécifique du CO_2 à (T, p) ambiantes.

II. Moments dipolaires sous champ électrique

[12 points]

On considère un cristal constitué de N atomes placés sur un réseau cubique. Chaque atome porte un moment dipolaire électrique noté \vec{p} . On suppose que ces moments dipolaires ne peuvent prendre que 6 directions différentes correspondant aux axes principaux du cristal (voir figure 1). En l'absence de champ électrique extérieur, ces 6 états sont équiprobables. On prendra leur énergie comme origine des énergies. On négligera de plus toute interaction entre les différents moments dipolaires. Enfin, on rappelle que l'énergie d'un moment dipolaire placé dans un champ électrique extérieur \vec{E} vaut $-\vec{p} \cdot \vec{E}$.

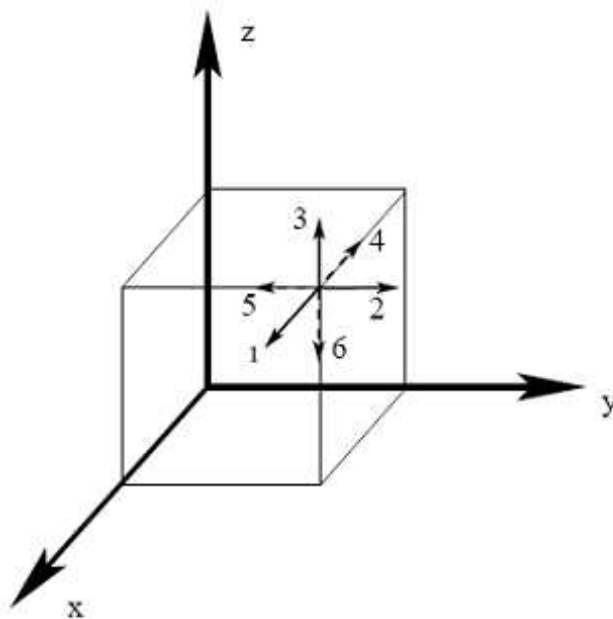


Fig. 1 : États accessibles à un dipôle électrique du cristal.

1. Que vaut l'entropie du système en absence de champ électrique extérieur ?
2. **Dans les questions 2) à 8), le cristal est mis en contact avec un thermostat à la température T et plongé dans un champ électrique extérieur dirigé selon l'axe (Oz) du cristal : $\vec{E} = E \vec{e}_z$.** Donner l'expression des énergies individuelles ϵ_i ($i = 1 \dots 6$) de chacun des 6 états représentés sur la figure 1.
3. Que vaut la fonction de partition Z du système de N dipôles en fonction de la fonction de partition individuelle z ? Justifier.
4. Donner l'expression de la fonction de partition individuelle z .
5. Calculer l'énergie moyenne \bar{E} du système et étudier ses limites pour $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$.
6. Quelle est l'énergie libre F du système ? Quelles sont ses limites haute et basse température ?
7. Dédire des deux questions précédentes les valeurs de l'entropie du système dans les limites $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$. Commenter.
8. Dans les questions ci-dessus, les limites ont été prises au sens mathématique du terme. D'un point de vue plus physique, quelles est la quantité pertinente à considérer ?
9. **Dans les questions 9) à 12), on reprend les questions ci-dessus mais dans le cas où le champ électrique est appliqué selon la diagonale du réseau cubique c'est-à-dire selon la direction $(1,1,1)$.** Calculer la fonction de partition individuelle z à la température T .
10. Calculer l'énergie moyenne \bar{E} du système de N dipôles. Étudier ses limites pour $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$.
11. Donner l'expression de l'énergie libre F du système et sa limite pour $T \rightarrow 0$?
12. Dédire des deux questions précédentes les valeurs de l'entropie du système pour $T \rightarrow 0$. Commenter et comparer au cas où le champ électrique est dirigé selon (Oz) .