

PARTIEL DE PHYSIQUE STATISTIQUE

mercredi 12 mars 2025

Durée de l'épreuve : **3h**

L'utilisation de documents, téléphones portables, calculatrices, ... est interdite.

Recommandations : Lisez attentivement l'énoncé et rédigez *succinctement* et *clairement* votre réponse. Vérifiez vos calculs (analyse dimensionnelle, etc) , et n'oubliez pas de vous **relire**.

Pensez aux **informations en annexe**.

1 Questions de cours: L'ensemble canonique

Nous considérons un système caractérisé par un ensemble de niveaux d'énergie discrets E_ℓ , non dégénérés que nous allons décrire dans le cadre de l'ensemble canonique.

1/ Quelle situation physique est décrite par cet ensemble? Donner les probabilités canoniques P_ℓ^c .

2/ Rappeler la définition de la fonction de partition canonique Z . Démontrer les relations permettant d'obtenir l'énergie moyenne $\langle E \rangle_c$ et la variance de l'énergie $\text{Var}(E) = \langle E^2 \rangle_c - \langle E \rangle_c^2$ à partir de Z où $\langle \cdot \rangle_c$ désigne la moyenne canonique.

3/ Considérons maintenant un ensemble N de particules identiques de masse m obéissant à un hamiltonien classique $H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$. Comment peut-on écrire la fonction de partition dans ce cas ? Utiliser le résultat pour calculer $\langle E \rangle_c$ pour un gaz parfait :

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

2 Défauts dans les cristaux

Défauts de Schottky

Le type de défauts le plus courants est celui de Schottky, qui correspondent à des lacunes atomiques au sein du réseau cristallin. Dans ce cas, des atomes quittent leurs positions aux nœuds du réseau et migrent vers la surface comme montre la Figure 1. On considérera que l'état du cristal est caractérisé par l'occupation des N sites cristallin par des atomes. Localement, un site occupé correspond à une énergie de référence prise à zéro, tandis que l'absence d'un atome diminue la cohésion cristalline et coûte une énergie $\varepsilon_S > 0$ (proche de l'énergie à fournir pour extraire un atome du cristal). Dans la suite, on négligera les effets de surface et on considérera que les excitations thermiques créent n lacunes parmi les N sites.

4/ Décrire un micro-état du système et donner l'énergie E_n correspondant à la présence de n lacunes dans le système.

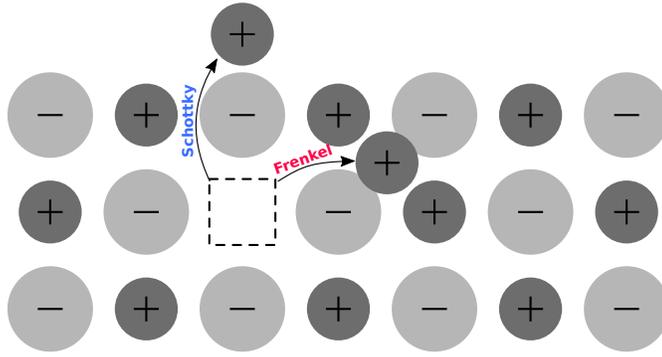


Figure 1: Les défauts de Schottky et de Frenkel. Figure inspirée de *Introduction to solid state physics*, Charles Kittel, Wiley & Son.

Réponse

Un micro-état est donné par l'arrangement de $N - n$ atomes parmi les N sites disponibles. Dans le système, nous avons n lacunes, $N - n$ atomes et N sites disponibles. L'énergie est donnée simplement par : $E_n = n \varepsilon_S$.

5/ Combien y-a-t-il de micro-états $\Omega_S(E_n)$ avec la même énergie E_n ?

Réponse

Le problème est réduit à calculer le nombre de façons de placer n lacunes parmi N places, donc :

$$\Omega(E_n) = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

6/ Rappeler l'expression de l'entropie S de Boltzmann. Calculer l'entropie du cristal dans la limite où $n \gg 1$ et $N - n \gg 1$ et écrire sous une forme qui montre clairement son extensivité en utilisant la densité de défauts $d = \frac{n}{N}$.

Réponse

L'entropie de Boltzmann est donnée par : $S = k_B \ln(\Omega)$. Dans notre cas, l'entropie est donnée par :

$$S(n) = k_B \ln \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right) = k_B \left(\ln(N!) - \ln(n!) - \ln((N-n)!) \right).$$

En utilisant Stirling (i.e: $\ln(x!) \approx x \ln(x) - x + \mathcal{O}(\ln(x))$), on arrive à l'expression suivante :

$$S(n) = k_B \left(N \ln(N) - n \ln(n) - (N - n) \ln(N - n) \right).$$

En utilisant la notation $d = \frac{n}{N}$, nous arrivons à l'expression suivante :

$$\frac{S}{k_B N} = - [d \log(d) - (1 - d) \log(1 - d)]$$

7/ Calculer la température microcanonique à N et n fixés.

Réponse

Nous utilisons la formule :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) = \frac{1}{\varepsilon_s N} \left(\frac{\partial S}{\partial d} \right),$$

où nous avons utilisé l'expression $E = \varepsilon_s N d$. Nous pouvons maintenant calculer la dérivée souhaitée :

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{\varepsilon_s N} \left(\frac{\partial S}{\partial d} \right) = -\frac{k_B}{\varepsilon_s} \frac{\partial}{\partial d} \left(d \ln(d) - (1-d) \ln(1-d) \right) = \dots = \frac{k_B}{\varepsilon_s} \ln \left(\frac{1-d}{d} \right).$$

8/ En déduire que la densité d de lacunes vaut :

$$d = \frac{n}{N} = \frac{1}{e^{\varepsilon_s/k_B T} + 1}.$$

Réponse

Nous utilisons le résultat antérieur pour écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_s}{k_B T} &= \ln \left(\frac{1-d}{d} \right), \\ \Rightarrow e^{\varepsilon_s/k_B T} &= \frac{1}{d} - 1, \\ \Rightarrow d &= \frac{n}{N} = \frac{1}{e^{\varepsilon_s/k_B T} + 1}. \end{aligned}$$

9/ Définir les limites d'haute et basse température et analyser la valeur de la densité de lacunes dans ces deux limites.

Réponse

La limite d'haute température ($k_B T \gg \varepsilon_s$) :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{n}{N} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{e^{\varepsilon_s/k_B T} + 1} = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2} \quad (\text{beaucoup de lacunes}).$$

La limite de basse température ($k_B T \ll \varepsilon_s$) :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{n}{N} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{\varepsilon_s/k_B T} + 1} = 0 \quad (\text{aucune lacune}).$$

10/ Dériver l'expression de la capacité thermique à volume constant $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$. Quelles sont les limites de températures hautes et basses ? Le comportement de C_V est ce que l'on appelle *l'anomalie de Schottky*. Quelle est ton intuition sur son origine physique ?

Réponse

Nous pouvons facilement calculer la chaleur spécifique :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{k_B \beta^2} \left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_V = k_B N (\beta \varepsilon_S)^2 \frac{e^{\varepsilon_S/k_B T}}{(1 + e^{\varepsilon_S/k_B T})^2} =$$

La forme adimensionnelle ($x = \varepsilon_S/k_B T$) limite est donc :

$$\frac{C_V}{k_B N} = C(x) = x^2 \frac{e^x}{(1 + e^x)^2} \Big|_{x=\beta \varepsilon_S}$$

Limite de température élevée $x \ll 1$:

$$C(x \rightarrow \infty) \simeq x^2 \rightarrow 0$$

Limite de température basse $x \gg 1$:

$$C(x \rightarrow \infty) \simeq e^{-x} \rightarrow 0$$

L'anomalie de Schottky est l'existence d'un maximum dans la chaleur spécifique avec une chute conséquente à haute température !

Défauts de Frenkel

On s'intéresse maintenant aux défauts de Frenkel. À l'intérieur du réseau cristallin, il existe des sites appelés *interstitiels* dans lesquels les atomes peuvent se loger bien que cela soit moins favorable énergétiquement. On notera N_i le nombre de sites interstitiels accessibles, et on va faire l'hypothèse que tous ces sites sont équivalents. Un défaut de Frenkel correspond au transfert d'un atome depuis l'un des N sites du réseau vers l'un des N_i sites interstitiels, comme montré dans la Figure 1. Il en coûte une énergie $\varepsilon_F > 0$ par défaut. On notera n le nombre de défauts créés et on supposera N et N_i fixés et du même ordre de grandeur.

11/ Décrire un micro-état du système et donner l'énergie E_n correspondant à la présence de n lacunes dans le système.

Réponse

Un micro-état est donné par l'arrangement de N atomes parmi les $N + N_i$ sites disponibles. Dans le système, nous avons n défauts, N atomes et N_i sites interstitiels accessibles.

12/ Combien y-a-t-il de micro-états $\Omega_F(E_n)$ avec la même énergie E_n ? *Remarque : Combien y a-t-il de façons de choisir les n atomes qui quittent les sites N du réseau ? Combien de façons pour ces n atomes d'occuper les sites interstitiels N_i ?*

Réponse

Pour calculer $\Omega_F(E_n)$, il faut calculer la façon d'arranger (indépendamment) $(N - n)$ atomes

dans les N sites du réseau, et n atomes dans les N_i sites interstitiels accessibles :

$$\Omega_F(E_n) = \binom{N}{N-n} \binom{N_i}{n} = \frac{N!}{(N-n)! n!} \frac{N_i!}{(N_i-n)! n!}$$

13/ Montrer que dans le cas de $N \gg n$ et $N_i \gg n$, on obtient la forme limite :

$$\Omega_F(E_n) = \frac{(N N_i)^n}{n!^2}$$

Réponse

Pour arriver à cette expression limite, il faut utiliser Stirling pour $N!$, $N_i!$, $(N-n)!$ et $(N_i-n)!$:

- $N! \approx N^N e^{-N}$
- $N_i! \approx N_i^{N_i} e^{-N_i}$
- $(N-n)! \approx (N-n)^{N-n} e^{-(N-n)} = e^{-(N-n)} \sum_{j=0}^{N-n} \binom{N-n}{j} N^j (-n)^{N-n-j} \approx e^{-(N-n)} N^{N-n}$
- $(N_i-n)! \approx (N_i-n)^{N_i-n} e^{-(N_i-n)} = e^{-(N_i-n)} \sum_{j=0}^{N_i-n} \binom{N_i-n}{j} N_i^j (-n)^{N_i-n-j} \approx e^{-(N_i-n)} N_i^{N_i-n}$

En utilisant ces approximations, nous arrivons à l'expression suivante :

$$\Omega_F(E_n) \approx \frac{(N N_i)^n}{n!^2} e^{-2n} \approx \frac{(N N_i)^n}{n!^2}.$$

14/ Détermine l'entropie dans la limite $n \gg 1$ (toujours avec $N \gg n$ et $N_i \gg n$) :

Réponse

Nous calculons l'entropie en utilisant le résultat précédent :

$$S(E_n) = k_B \ln(\Omega_F(E_n)) \approx k_B \ln \left(\frac{(N N_i)^n}{n!^2} \right) = k_B \left(n \ln(N N_i) - 2 \ln(n!) \right)$$

$$\stackrel{\text{Stirling}}{\approx} k_B \left(n \ln(N N_i) - 2(n \ln(n) - n) \right).$$

15/ Montrer alors que dans la limite de basse densité $n \ll N$, la densité de défauts $d_F = n/N$ suit la loi :

$$d_F \approx \sqrt{d_i} e^{-\Theta_F/T},$$

et donner les expressions de d_i et de Θ_F en fonction des données.

Réponse

Nous calculons d'abord la température T :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{\varepsilon_F} \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{V,N}.$$

Nous utilisons le résultat de la question précédente pour calculer séparément la dérivée partielle :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n} \right) = k_B \ln(N N_i) - 2k_B \left(\ln(n) + \frac{n}{n} - 1 \right) = k_B \ln \left(\frac{N N_i}{n^2} \right).$$

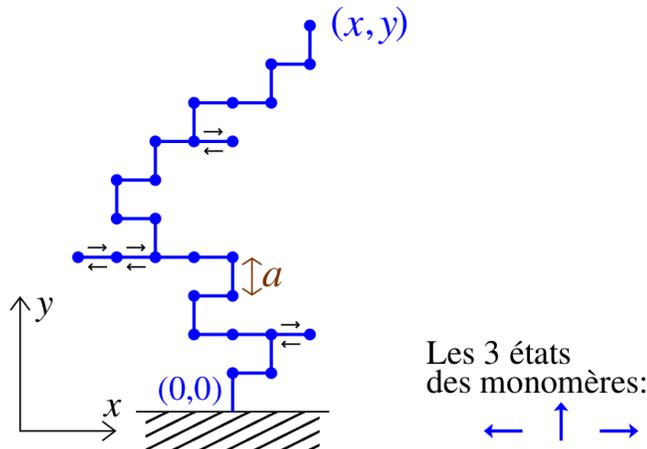
Nous arrivons alors à l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{k_B}{\varepsilon_F} \ln \left(\frac{N N_i}{n^2} \right) \\ \Rightarrow e^{\varepsilon_F/k_B T} &= \frac{N N_i}{n^2} \\ \Rightarrow n &= \sqrt{N N_i} e^{-\varepsilon_F/2k_B T} \\ \Rightarrow d_F &= \frac{n}{N} = \sqrt{\frac{N_i}{N}} e^{-\varepsilon_F/2k_B T}, \end{aligned}$$

avec $d_i = N_i/N$ et $\Theta_F = \varepsilon_F/2k_B$.

3 Polymère dirigé

On considère un polymère **isolé** constitué de N monomères de longueur a . Les monomères sont libres de choisir une parmi **trois orientations** dans le plan xOy : vers la gauche, vers la droite ou vers le haut (mais pas vers le bas, c'est pourquoi on parle de *polymère dirigé*). Les monomères sont **indépendants**. Une extrémité du polymère est fixée à l'origine en $(0,0)$ et l'autre se trouve aux coordonnées (x,y) . Les microétats du polymère sont donnés par les différents choix d'orientation des monomères.



On note n_+ et n_- les nombres de monomères orientés respectivement vers la droite et vers la gauche, et m le nombre de monomères orientés vers le haut. On note $N = n_+ + n_- + m$ le nombre total de monomères.

1/ Dans un premier temps, on suppose que n_+ , n_- et m sont fixés. Donner le nombre de microétats accessibles $\Omega(n_+, n_-, m)$. Vérifier le résultat en calculant le nombre total de microétats accessibles à N fixé $\Omega_{tot}(N)$ (ce qui revient à sommer sur n_+ , n_- et m , avec la contrainte $n_+ + n_- + m = N$)

Réponse

Le nombre de microétats correspond au nombre de façons d'arranger n_+ monomères orientés vers la droite, n_- monomères orientés vers la gauche et m monomères orientés vers le haut parmi N monomères totaux indépendamment les uns des autres :

$$\Omega(n_+, n_-, m) = \binom{N}{n_+, n_-, m} = \frac{N!}{n_+!n_-!m!}.$$

En faisant la somme de toutes les configurations :

$$\Omega_{tot}(N) = \sum_{n_+, n_-, m}^{N=m+n_++n_-} \frac{N!}{n_+!n_-!m!}.$$

La formule du binôme (en annexe) donne :

$$\Omega_{tot}(N) = 3^N.$$

En effet, ce sont toutes les configurations possibles d'une variable d'état pouvant prendre 3 valeurs répétée N fois.

2/ Montrer que l'entropie microcanonique du polymère, dans la limite $N, m, n_{\pm} \gg 1$, est donnée par

$$S^*(n_+, n_-, m) \simeq -k_B \left(n_+ \ln \frac{n_+}{N} + n_- \ln \frac{n_-}{N} + m \ln \frac{m}{N} \right)$$

Réponse

$$S^*(n_+, n_-, m) = k_B \ln \Omega(n_+, n_-, m) = k_B \ln \left(\frac{N!}{n_+!n_-!m!} \right)$$

$$\stackrel{\text{Stirling}}{\simeq} -k_B \left(n_+ \ln \frac{n_+}{N} + n_- \ln \frac{n_-}{N} + m \ln \frac{m}{N} \right)$$

3/ On souhaite relier n_{\pm} et m à x , y , et $L = Na$. Donner l'expression de m et montrer que $n_{\pm} = (L - y \pm x)/2a$.

Réponse

Pour la coordonnée verticale y , chaque monomère vers le haut contribue $+a$ à la coordonnée y , donc $y = ma$. Pour la coordonnée horizontale x , chaque monomère orienté vers la droite contribue $+a$ à la coordonnée x , et chaque monomère orienté vers la gauche contribue $-a$. Par conséquent:

$$x = n_+a - n_-a = a(n_+ - n_-).$$

Enfin le nombre total de monomères est donné par : $N = \frac{L}{a}$. On en déduit :

$$n_{\pm} = \frac{L - y \pm x}{2a}.$$

4/ Calculer $\frac{\partial S}{\partial x}$ et $\frac{\partial S}{\partial y}$ en fonction de $m(x, y)$, $n_+(x, y)$ et $n_-(x, y)$. En déduire les valeurs de m , n_+ et n_- (en fonction de N) qui maximisent cette entropie. On les note m^* , n_+^* et n_-^* . Donner les valeurs correspondantes de x^* et y^* (en fonction de L).

Réponse

On a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial x} &= \frac{\partial n_+}{\partial x} \frac{\partial S}{\partial n_+} + \frac{\partial n_-}{\partial x} \frac{\partial S}{\partial n_-} + \frac{\partial m}{\partial x} \frac{\partial S}{\partial m} \\ \frac{\partial S}{\partial y} &= \frac{\partial n_+}{\partial y} \frac{\partial S}{\partial n_+} + \frac{\partial n_-}{\partial y} \frac{\partial S}{\partial n_-} + \frac{\partial m}{\partial y} \frac{\partial S}{\partial m} \end{aligned}$$

où, à partir de la question précédente : $\frac{\partial n_+}{\partial x} = \frac{1}{2a}$, $\frac{\partial n_-}{\partial x} = -\frac{1}{2a}$, $\frac{\partial m}{\partial x} = 0$ and $\frac{\partial n_+}{\partial y} = -\frac{1}{2a}$, $\frac{\partial n_-}{\partial y} = -\frac{1}{2a}$, $\frac{\partial m}{\partial y} = \frac{1}{a}$

Après un peu d'algèbre, cela donne :

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial x} &= \frac{k_B}{2a} \ln \frac{n_-}{n_+} \\ \frac{\partial S}{\partial y} &= \frac{k_B}{a} \ln \frac{\sqrt{n_+ n_-}}{m} \end{aligned}$$

Et en mettant ces équations à zéro et avec la contrainte sur le nombre de monomères, nous obtenons :

$$\begin{aligned} m &= \sqrt{n_+ n_-} \\ n_+ &= n_- \\ N &= n_+ + n_- + m \end{aligned}$$

qui sont résolus pour $n_+^* = n_-^* = \frac{N}{3}$ et $m^* = \frac{N}{3}$.

Par conséquent, la position qui maximise l'entropie est : $x^* = a(n_+^* - n_-^*) = 0$ $y^* = am^* = a \cdot \frac{N}{3} = \frac{L}{3}$

5/ On introduit la grandeur $\phi_y(x, y) = T^* \frac{\partial S}{\partial y}$ où T^* est la température microcanonique. Que représente physiquement cette grandeur ? Donner son expression en fonction de x et y . Préciser pour quelle valeur de y on a $\phi_y(0, y) = 0$ et tracer *soigneusement* $\phi_y(0, y)$ pour des valeurs de y dans $[0, L]$. Interpréter physiquement le comportement autour de y^* .

Réponse

Comme nous l'avons vu en classe, le 1^{er} principe de la thermodynamique dit :

$$dE = \underbrace{TdS}_{\text{Chaleur}} + \underbrace{dW}_{\text{Travail}}$$

où dW est le travail effectué sur le système. Pour une série de déplacements de couple généralisés $\{\mathbf{X}\}$ avec une force généralisée associée $\{\mathbf{J}\}$, nous montrons qu'on a :

$$dW = \sum_i J_i dx_i.$$

Dans notre cas, nous avons $\mathbf{X} = \{x, y\}$ et $\mathbf{J} = \{f_x, f_y\}$.
Le système est isolé, donc $dE = 0$ et par conséquent :

$$-TdS = f_x dx + f_y dy$$

A partir de là, nous voyons facilement que

$$\phi_y(x, y) = T^* \frac{\partial S}{\partial y}$$

est la force exercée par le polymère (il y a donc un signe moins) dans la direction y , plus précisément :

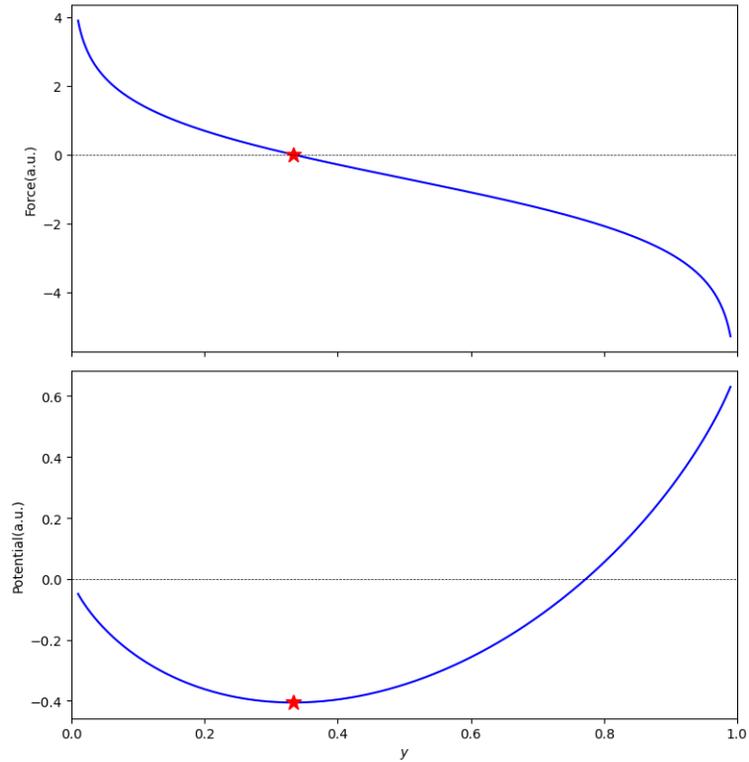
$$\begin{aligned} \phi_y(x, y) &= T^* \frac{k_B}{a} \ln \frac{\sqrt{n_+ n_-}}{m} \\ &= \frac{k_B T^*}{a} \ln \left(\frac{a}{y} \sqrt{\frac{L-y+x}{2a} \frac{L-y-x}{2a}} \right) \\ &= \frac{k_B T^*}{a} \ln \left(\frac{1}{2y} \sqrt{(L-y)^2 + x^2} \right). \end{aligned}$$

Pour $x = 0$ on trouve :

$$\phi_y(0, y) = \frac{k_B T^*}{a} \ln \frac{L-y}{2y},$$

et donc $\phi_y(0, y) = 0$ pour $y = L/3$.

Le comportement de $\phi_y(0, y)$ en unités réduites ($\frac{k_B T^*}{a}$ et $L = 1$) est représenté ci-dessous. L'étoile marque le point d'équilibre stable. Pour $y < y^*$ la force est positive, et pour $y > y^*$ la force est négative, ce qui montre bien que le polymère est attiré vers cette position d'équilibre.



Annexe

Formule de Stirling :

$$\ln n! \simeq n \ln n - n \text{ pour } n \gg 1$$

Formule du binôme :

$$(x_1 + \dots + x_M)^N = \sum_{m_1, \dots, m_M}^{m_1 + \dots + m_M = N} \frac{N!}{m_1! \dots m_M!} x_1^{m_1} \dots x_M^{m_M}$$

Intégrale Gaussienne :

$$\int_{\mathbb{R}} dx e^{-Ax^2} = \sqrt{\pi/A}$$