

Examen de Physique Statistique

Lundi 21 mai 2012
Durée : 3 heures

Les documents et les calculatrices ne sont pas autorisés pendant l'épreuve.
Les réponses doivent être justifiées.

1 Physisorption et liquéfaction d'un gaz

Un récipient cubique, de côté L et de volume $V_0 = L^3$, contient un gaz maintenu à la température T (étudié dans la partie **A**). La paroi inférieure est traitée chimiquement pour que les particules du gaz puissent s'adsorber à sa surface d'aire $\mathcal{A} = L^2$ (voir la Figure 1). Lorsque la pression du gaz est faible, les particules adsorbées forment une monocouche (partie **B**). À plus haute pression, la phase adsorbée est un liquide (partie **C**), dont on étudiera l'équation d'état (partie **D**). Dans la suite du problème les particules, monoatomiques et de masse m , sont considérées comme *indiscernables* quelle que soit la phase à laquelle elles appartiennent. Le volume occupé par le gaz étant très grand par rapport au volume de la phase adsorbée, le gaz joue le rôle de réservoir de particules et de thermostat pour la phase adsorbée. On ne tiendra pas compte de l'attraction de la pesanteur.

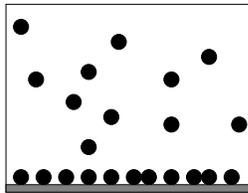


FIG. 1 – Phase gazeuse et phase adsorbée sur la paroi inférieure du récipient.

A La phase gazeuse

On néglige les interactions entre les $N \gg 1$ particules indiscernables du gaz.

- ▷ **1-1** Calculer la fonction de partition canonique $Z(N, V, T)$ de ce gaz occupant un volume V en fonction de la longueur d'onde thermique λ , dont on donnera l'expression et le sens physique.
- ▷ **1-2** En déduire l'énergie moyenne $\langle E \rangle$, l'énergie libre F et la pression P_g du gaz en fonction de la température T .
- ▷ **1-3** Exprimer son potentiel chimique μ_g en fonction de la pression P_g .

B La monocouche adsorbée sur le substrat

Les particules adsorbées sont indiscernables et liées au substrat par des interactions de type van der Waals qui leur permettent de se déplacer à la surface du solide (physisorption). On considère alors la phase adsorbée

comme un gaz parfait à **deux dimensions** en contact avec la phase gazeuse qui joue le rôle de thermostat et de réservoir de particules. L'énergie de chaque particule adsorbée est

$$h_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \epsilon_0,$$

où \mathbf{p}_i est l'impulsion à deux dimensions de la particule i adsorbée et $\epsilon_0 > 0$ l'énergie d'interaction avec le substrat.

▷ **1-4** Calculer la fonction de partition canonique $Z(N, \mathcal{A}, T)$ de la phase adsorbée constituée de N particules en fonction de la surface \mathcal{A} du substrat.

▷ **1-5** En déduire la grande fonction de partition $\Xi(\mu, \mathcal{A}, T)$ et le grand potentiel $J(\mu, \mathcal{A}, T)$ de la phase adsorbée dans l'ensemble grand-canonique en fonction du potentiel chimique μ .

▷ **1-6** Exprimer le nombre moyen $\langle N \rangle$ de particules adsorbées en fonction de μ .

▷ **1-7** Écrire les conditions d'équilibre entre la phase adsorbée et le gaz. En déduire l'expression de $\langle N \rangle$ en fonction de la pression du gaz P_g . Commenter le comportement de $\langle N \rangle$ avec la température et la pression.

C La phase liquide adsorbée sur le substrat

À plus haute pression, le nombre de particules adsorbées est suffisant pour former une couche liquide (à **trois dimensions**) de volume $V \ll V_0$. Les $N \gg 1$ particules indiscernables du liquide ont toutes une énergie d'interaction $-\epsilon_0$ avec le substrat et interagissent entre elles par un potentiel central à deux corps $u(r)$:

$$\begin{aligned} u(r) &= +\infty \quad \text{si } r < \sigma \\ u(r) &= -\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \quad \text{si } r \geq \sigma, \end{aligned}$$

où $\epsilon > 0$ et r est la distance entre deux particules. Le Hamiltonien du système s'écrit donc

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} u(r_{ij}) - N\epsilon_0,$$

où \mathbf{p}_i est l'impulsion à trois dimensions de la particule i et r_{ij} la distance entre les particules i et j .

▷ **1-8** Tracer le potentiel $u(r)$. A quoi correspondent les paramètres σ et ϵ ?

▷ **1-9** Donner l'expression de la fonction de partition canonique $Z(N, V, T)$ du liquide et intégrer sur les impulsions.

▷ **1-10** Montrer que l'intégrale de configuration s'écrit

$$Q(N, V, T) = \int d^N \mathbf{r} \prod_{i < j} (1 + f_{ij}),$$

où

$$f_{ij} = e^{-\beta u(r_{ij})} - 1.$$

Tracer f_{ij} en fonction de la distance r_{ij} . Quelles sont les bornes de la fonction f_{ij} ?

▷ **1-11** Développer le produit dans l'intégrale de configuration en négligeant les termes qui contiennent des produits de fonctions f_{ij} . Pourquoi est-ce une approximation de basse densité et de haute température ? Montrer que

$$Q(N, V, T) \simeq V^N \left(1 - \frac{N^2}{V} B_2(T) \right),$$

où $B_2(T) = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 (1 - e^{-\beta u(r)})$ est le second coefficient du viriel.

▷ **1-12** Calculer $B_2(T)$ dans la limite des hautes températures à l'ordre $\beta\epsilon$.

▷ **1-13** En déduire l'expression de la fonction de partition canonique $Z(N, V, T)$ et de l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ du liquide. Dans la limite des basses densités, $\langle E \rangle$ est-elle bien extensive? Comment interpréter le terme proportionnel à ϵ ?

▷ **1-14** En se plaçant dans la limite des basses densités, donner l'expression de l'énergie libre F et du potentiel chimique μ .

▷ **1-15** La phase adsorbée étant en équilibre avec le gaz, en déduire l'équation donnant la densité du liquide $\rho = \frac{N}{V}$ en fonction de T et de la pression du gaz P_g . Montrer graphiquement qu'à une pression du gaz donnée, cette équation admet une solution $\rho(T)$, qu'on ne cherchera pas à calculer. Comment varie $\rho(T)$ avec la température?

D L'équation d'état du liquide

▷ **1-16** Calculer la pression P du liquide à partir de $Z(N, V, T)$ dans la limite des basses densités.

▷ **1-17** En 1899, Dieterici proposa une équation d'état phénoménologique alternative à celle de van der Waals

$$P = \frac{\rho kT}{1 - b\rho} e^{-\frac{a\rho}{kT}} \quad \text{avec} \quad \rho = \frac{N}{V},$$

où $a > 0$ et $b > 0$ sont des coefficients qui dépendent du fluide considéré. Développer cette équation d'état dans la limite des faibles densités en ne conservant que les termes en ρ et en ρ^2 . Comparer ce développement à l'équation d'état obtenue à la question **1-16** et en déduire l'expression des coefficients a et b en fonction des paramètres σ et ϵ .

▷ **1-18** Déterminer la température T_c , le volume par particule v_c et la pression P_c du point critique du fluide de Dieterici. En déduire la valeur du facteur de compressibilité critique (on donne $e^2 \simeq 7.4$)

$$Z^c = \frac{P_c v_c}{kT_c}.$$

Dépend-elle du fluide considéré? Est-elle en accord avec les données expérimentales suivantes : 0.29 pour l'argon, 0.27 pour le dioxyde de carbone et 0.29 pour le dioxygène? Sachant que les valeurs expérimentales pour l'argon sont $T_c = 151$ K et $P_c = 49$ atm, calculer les valeurs de a et b , puis celles de σ et ϵ . Commenter.

2 L'élasticité d'une chaîne de kératine

Une fibre polymérique de kératine est maintenue à la température T . Une de ses extrémités est fixée au point O et l'autre est soumise à une force \mathbf{X} constante dirigée selon l'axe Ox . La chaîne unidimensionnelle est constituée de $N \gg 1$ molécules identiques asymétriques de longueur a et de largeur b ($b < a$). Pour modéliser simplement ce système, on suppose que chaque molécule peut se trouver dans deux positions : soit dans l'axe de la chaîne, soit perpendiculaire à l'axe (voir Figure 2). L'énergie de la chaîne soumise à la force \mathbf{X} dépend de la position des molécules que l'on considère discernables.

A Modèle sans interaction

Dans un premier temps, on néglige les interactions entre les molécules. Le Hamiltonien de la chaîne est donné par

$$H_0 = -XL = -X \sum_{i=1}^N l_i,$$

où L est la longueur (inconnue) de la chaîne qui est déterminée par les longueurs $l_i = a$ ou b , où $i = 1, 2 \dots N$, des N molécules le long de l'axe Ox .

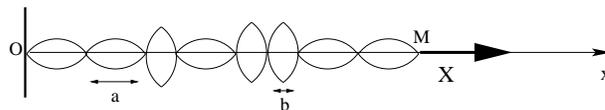


FIG. 2 – Modèle de la chaîne de kératine

▷ **2-1** Calculer la fonction de partition Z de la chaîne (on ne tiendra pas compte de l'énergie cinétique des molécules). En déduire l'énergie moyenne $\langle E \rangle$.

▷ **2-2** En déduire la longueur moyenne $\langle L \rangle$ de la chaîne à l'équilibre en fonction de X et T . Donner l'allure de la courbe $\langle L \rangle$ en fonction de X à la température T fixée. Commenter les limites de faible et grande forces. Quel est l'effet de la température ?

▷ **2-3** Montrer que dans le domaine des faibles forces la chaîne vérifie la loi suivante :

$$X = K (\langle L \rangle - L_0).$$

Déterminer K et L_0 et interpréter ces deux grandeurs. Que peut-on en conclure sur le lavage des vêtements en laine (dont la kératine est le composant principal) ?

B Modèle avec interaction

A présent, on tient compte des interactions entre molécules plus proches voisines. En l'absence de force à l'extrémité de la chaîne, on suppose que les molécules ont tendance à alterner leurs positions : a, b, a, b, a, \dots . On suppose que la molécule 1 est reliée à une molécule 0 fixée au support dans la position permanente $l_0 = b$ et que la molécule N est reliée à une molécule $N + 1$ dont la position $l_{N+1} = a$ est maintenue constante au cours de l'expérience. Pour décrire l'interaction entre molécules plus proches voisines on introduit le Hamiltonien de la chaîne de $N + 2$ molécules, où N est un entier **pair** :

$$H_{int} = J \sum_{i=0}^N \sigma_i \sigma_{i+1}, \quad \text{avec} \quad \sigma_i = \frac{2l_i - (a + b)}{a - b},$$

où σ_i est une variable de position.

▷ **2-4** Quelle est la valeur de σ_i pour $l_i = a$ et $l_i = b$?

Pour étudier le rôle des interactions entre molécules on va effectuer un développement à basse température. On note E_i l'énergie du i^{eme} niveau d'énergie et $g(E_i)$ le nombre de microétats à cette énergie pour $i = 0, 1, 2, \dots$

▷ **2-5** Écrire la fonction de partition Z en fonction des E_i et des $g(E_i)$. Expliquer pourquoi à basse température seuls les premiers termes contribuent à la fonction de partition.

▷ **2-6** En l'absence de force, représenter par un dessin le(s) microétat(s) du niveau fondamental. Que valent E_0 et $g(E_0)$?

▷ **2-7** Partant du niveau fondamental, calculer l'énergie nécessaire pour retourner a) une seule molécule, b) deux molécules plus proches voisines et c) $n \leq N$ molécules plus proches voisines. En déduire E_1 et $g(E_1)$.

▷ **2-8** Montrer que lorsque la chaîne est soumise à une force \mathbf{X} , exercée sur la molécule $N + 1$ dont la position est toujours $l_{N+1} = a$, le Hamiltonien H du système s'écrit sous la forme d'un Hamiltonien d'Ising antiferromagnétique :

$$H = J \sum_{i=0}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - B \sum_{i=0}^{N+1} \sigma_i - C,$$

où B et C sont des constantes dont on donnera les expressions.

▷ **2-9** Montrer que pour déterminer l'énergie E_0 du niveau fondamental, il faut distinguer les deux cas suivants : $B > 2J$ ou $B < 2J$. Que vaut $g(E_0)$ dans ces deux cas ?

▷ **2-10** Dans la suite, on s'intéressera au cas $B < 2J$. Partant du niveau fondamental, calculer l'énergie nécessaire pour retourner a) une seule molécule, b) deux molécules plus proches voisines et c) $n \leq N$ molécules plus proches voisines. En déduire les expressions de E_1 , E_2 et E_3 , et celles de $g(E_1)$, $g(E_2)$ et $g(E_3)$ dans la limite $N \gg 1$.

▷ **2-11** Calculer la fonction de partition à cet ordre.

▷ **2-12** Exprimer $M = \langle \sum \sigma_i \rangle$ en fonction d'une dérivée de Z . Calculer M dans la limite $\beta B \ll 1 \ll \beta J$.

▷ **2-13** En déduire la longueur moyenne de la chaîne $\langle L \rangle$ et l'expression du coefficient K introduit à la question **2-3**. Commenter le comportement élastique de la chaîne en fonction de T .