

## EXAMEN, DECEMBRE 2007

(durée : 3 heures)

## Relations utiles

Gaz parfait monoatomique :  $\gamma = C_p/C_v = 5/3$ , Gaz parfait diatomique :  $\gamma = C_p/C_v = 7/5$ ,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-\alpha x^2} = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Constante de Boltzmann :  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ ,  $F = E - TS = -\frac{1}{\beta} \ln Z$ ,  $TdS = dE - dW = dQ$ 

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N}, \quad Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N, \quad F = -\frac{1}{\beta} \ln Z_N, \quad \ln N! \approx N \ln N - N, \quad \sum_{n=0}^N C_N^n a^n b^{N-n} = (a+b)^N$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} |_{V,N}, \quad \frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S}{\partial N} |_{V,E}, \quad Q = \sum_{\text{confiq}} e^{-\beta E + \beta \mu N}, \quad \langle n \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial \mu}$$

## 1 Cristal Harmonique

$N$  particules sont arrangées suivant un cristal cubique tridimensionnel. A leur position d'équilibre, les particules sont séparées par une distance  $a$  appelée le pas du réseau. A température finie, les particules oscillent autour de ces positions d'équilibre. Nous assumerons que ces oscillations sont harmoniques et données par le Hamiltonien suivant :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{\kappa}{2} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i^2, \quad (1)$$

où  $m$  est la masse des particules,  $\vec{p}_i = (p_i^x, p_i^y, p_i^z)$  l'impulsion de la  $i$ ème particule,  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  le déplacement de la  $i$ ème particule depuis sa position d'équilibre. La constante de raideur (constante de Hooke) est donnée par  $\kappa$ .

1. Ecrivez l'expression de la fonction de partition  $Z_N$  et calculez-la. Exprimez le résultat en fonction de  $N$ ,  $k$ ,  $T$ , et de la fréquence  $\omega = \sqrt{\kappa/m}$ .
2. Calculez l'énergie libre du système à température  $T$ .
3. Calculez l'énergie moyenne du système à température  $T$ . Commentez le résultat.
4. Calculez l'entropie du système à température  $T$ . Est-ce que la troisième loi de la thermodynamique est satisfaite ?
5. Calculez la chaleur spécifique à volume constant.
6. Le critère de Lindemann est un critère approximatif pour déterminer la température de fusion d'un matériau. Quand les oscillations thermiques sont suffisamment importantes pour que les déplacements quadratiques moyens des particules  $\sqrt{\langle \vec{x}_i^2 \rangle} = \sqrt{\langle \vec{y}_i^2 \rangle} = \sqrt{\langle \vec{z}_i^2 \rangle}$  soient de l'ordre de 10% de la distance à l'équilibre  $a$ , le cristal fond. Calculez  $\langle \vec{x}_i^2 \rangle$  et  $\sqrt{\langle \vec{x}_i^2 \rangle}$ . Exprimez la température de fusion  $T_m$  en fonction de  $m$ ,  $a$ ,  $\kappa$ . La vitesse du son dans le cristal est donnée par  $c_s = a \sqrt{\kappa/m}$ .
7. Application numérique : calculez  $T_m$  pour les métaux suivants et comparez à la valeur expérimentale.
  - Acier :  $m = 9.3 \times 10^{-26} \text{kg}$ ,  $c_s = 5000 \text{ m/s}$ , température de fusion mesurée : 1643 K.
  - Manganèse :  $m = 9.2 \times 10^{-26} \text{kg}$ ,  $c_s = 5150 \text{ m/s}$ , température de fusion mesurée : 1519 K.
  - Nickel :  $m = 9.8 \times 10^{-26} \text{kg}$ ,  $c_s = 4970 \text{ m/s}$ , température de fusion mesurée : 1728 K.

## 2 Adsorption d'atomes sur une surface

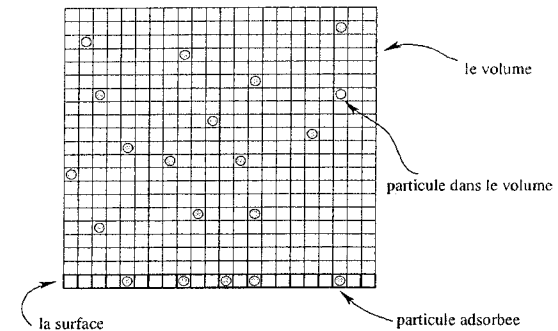


FIG. 1 -

Si un gaz est confiné dans un réservoir, une partie des atomes va adhérer aux parois. C'est le processus d'adsorption. Les points où les atomes sont adsorbés sont appelés sites d'adsorption. On va étudier ce processus en négligeant l'énergie cinétique des atomes et leur interaction. On utilise un modèle où la position des atomes, dans le volume et sur la surface, est discrète (voir figure 2).

Soit  $M$  le nombre de cellules spatiales que les atomes peuvent occuper dans le volume et  $N$  le nombre de positions (sites d'adsorption) sur la surface.

## 2.1 Ensemble microcanonique

On suppose que le gaz contient  $N$  atomes (c'est la quantité maximale pour couvrir la surface). Soit  $n$  le nombre d'atomes effectivement déposés sur la surface,  $n \leq N$ . Dans notre modèle, un atome a l'énergie 0 dans le volume et l'énergie  $-\epsilon$  lorsqu'il est adsorbé. L'énergie du système est donc  $E = -n\epsilon$ .

$M$ ,  $N$  et  $\epsilon$  sont des constantes,  $n$  est une variable et  $M$ ,  $N$ ,  $n \gg 1$ .

[a] Montrer que l'entropie du système est donnée par

$$S(n) = k \ln \Omega \sim k \{ N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n + M \ln M - (M-N+n) \ln(M-N+n) - (N-n) \ln(N-n) \} \quad (2)$$

[b] En déduire une relation liant la température  $T$  au nombre d'atomes adsorbés.

[c] Quelle est la limite de  $n$  quand  $T \rightarrow 0$ .

[d] Quelle est la limite de  $n$  quand  $T \rightarrow \infty$ . Commentez les résultats [c] et [d].

## 2.2 Ensemble grand canonique

On considère maintenant le système complet ( $M$  cellules pour le gaz dans le volume et  $N$  sites d'adsorption de surface) à l'équilibre avec un réservoir de particules. On suppose qu'au plus une particule peut être adsorbée sur un site d'adsorption et qu'au plus une particule peut occuper un site dans le volume.

[e] Montrer que la grande fonction de partition pour les atomes adsorbés est

$$Q = \left[ 1 + e^{\beta(\epsilon + \mu_{ad})} \right]^N. \quad (3)$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique d'adsorption. Calculer le nombre moyen de particule adsorbées,  $\langle n_{ad} \rangle$ . Exprimer le potentiel chimique,  $\mu_{ad}$ , en fonction de  $N$ ,  $\beta$ ,  $\epsilon$  et  $\langle n_{ad} \rangle$ .

[f] Calculer la grande fonction de partition pour le gaz dans le volume. Calculer le nombre moyen de particule en suspension,  $\langle n_{vol} \rangle$ . Exprimer le potentiel chimique,  $\mu_{vol}$ , en fonction de  $M$ ,  $\beta$  et  $\langle n_{vol} \rangle$ .

[g] En supposant l'équilibre entre le gaz dans le volume et les atomes adsorbés sur la surface, utiliser les résultats précédents ([e] et [f]) pour exprimer la température  $T$  en fonction de  $M$ ,  $N$ ,  $\langle n_{ad} \rangle$ ,  $\langle n_{vol} \rangle$ ,  $\epsilon$ .

[h] Comparer avec [b] et commenter.