



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

## TD8

*Jérôme Tribollet*

Transcrit par  
PIERRE GUICHARD

L3 Semestre 5 2020

## Exercice modèle de Debye des solides

On considère un ensemble de  $N$  oscillateurs harmoniques indépendants de pulsations  $\omega_j$  ( $j = 1, \dots, N$ ) en trois dimensions, maintenu à la température  $T$ .

- a) Calculer la fonction de partition d'un oscillateur de pulsation  $\omega_j$  dans les cas suivants :
- i) l'oscillateur est classique, de masse  $m$ .

$$\begin{aligned} z_{\text{classique}} &= \frac{1}{h} \int dx \int dp_x \exp\left(-\beta \frac{p_x^2}{2m}\right) \exp\left(-\beta \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right) \\ &= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{\pi}{\beta/2m}} \sqrt{\frac{\pi}{\beta m\omega^2/2}} \\ &= \frac{1}{\beta \hbar \omega} \end{aligned}$$

Alors,

$$z_{\text{classique}} = \frac{1}{\beta \hbar \omega}$$

- ii) l'oscillateur est quantique.

$$z_{\text{quantique}} = \left( \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2)} \right)^1$$

Montrer que ces deux résultats sont équivalents à haute température.

A la limite haute température,  $k_B T \gg \hbar \omega$ , alors  $\lim_{x \rightarrow 0^+} \sinh x = x$ .

$$z_{\text{quantique}} \simeq \frac{1}{2\beta \hbar \omega / 2} = \frac{1}{\beta \hbar \omega} = z_{\text{classique}}$$

A la limite haute température, les deux résultats sont bien équivalents.

- b) On suppose dans cette question que toutes les pulsations sont identiques et égales à  $\omega_E$ . Calculer dans le cas quantique la fonction de partition du système. En déduire l'énergie moyenne, la capacité calorifique, l'énergie libre et l'entropie du système.

$$z_E(1, T) = \left( \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega_E / 2)} \right)^3$$

Alors,

$$Z_E(N, T) = \left( \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega_E / 2)} \right)^{3N}$$

$$F_E = -k_B T \ln(Z_E(N, T))$$

Alors,

$$F_E = 3N k_B T \ln(2 \sinh(\beta \hbar \omega_E / 2))$$

Et on se rappelle que

$$U_E = -\frac{\partial \ln(Z_E(N, T))}{\partial \beta} \quad C_{V_E} = \frac{\partial U_E}{\partial T}$$

$$\begin{aligned} U_E &= -\frac{\partial \ln(Z_E(N, T))}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} 3N \ln(2 \sinh(\beta \hbar \omega_E / 2)) \\ &= 3N \frac{2 \hbar \omega_E / 2 \cosh(\beta \hbar \omega_E / 2)}{2 \sinh(\beta \hbar \omega_E / 2)} \\ &= \frac{3}{2} N \hbar \omega_E \frac{1}{\tanh(\beta \hbar \omega_E / 2)} \end{aligned}$$

Alors,

$$U_E = \frac{3}{2} N \hbar \omega_E \frac{1}{\tanh(\beta \hbar \omega_E / 2)}$$

$$\begin{aligned} C_{V_E} &= \frac{\partial U_E}{\partial T} \\ &= \frac{\partial U_E}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} \\ &= \left( -\frac{1}{k_B T^2} \right) \frac{\partial U_E}{\partial \beta} \\ &= \left( -\frac{1}{k_B T^2} \right) \left( \frac{3}{2} N \hbar \omega_E \right) \frac{(-1) (1 - \tanh^2(\beta \hbar \omega_E / 2)) \hbar \omega_E / 2}{\tanh^2(\beta \hbar \omega_E / 2)} \\ &= \frac{3N k_B}{(k_B T)^2} \left( \frac{\hbar \omega_E}{2} \right)^2 \left( \frac{1 - \tanh^2(x)}{\tanh^2(x)} \right) \\ &= \frac{3N k_B}{(k_B T)^2} \frac{1}{\sinh^2(\beta \hbar \omega_E / 2)} \end{aligned}$$

Alors,

$$C_{V_E} = \frac{3Nk_B}{(k_B T)^2} \frac{1}{\sinh^2(\beta \hbar \omega_E / 2)}$$

c) Dans cette question, les pulsations  $\omega_j$  sont différentes.

- Calculer l'énergie libre  $F$  du système. Montrer que  $F$  s'écrit sous la forme

$$F = 3k_B T \sum_j \ln[2 \sinh(\hbar \omega_j / 2k_B T)]$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

- Pour  $N \gg 1$ , on peut écrire  $F$  comme

$$F = F(T, V, N) = 3k_B T \int_0^{+\infty} \ln[2 \sinh(\hbar \omega / 2k_B T)] g(\omega) d\omega$$

où  $g(\omega)$  est le nombre de pulsations entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$ ,  $V$  le volume du système. Montrer que l'énergie du système s'écrit

$$\bar{E} = \int_0^{+\infty} \epsilon(\omega, T) g(\omega) d\omega$$

où on déterminera  $\epsilon(\omega, T)$ . Que représente  $\epsilon(\omega, T)$ ? En déduire l'intégrale donnant la capacité calorifique  $C$  du système.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{j=1}^N \hbar \omega_j \left( n_{\alpha_j} + n_{\beta_j} + n_{\gamma_j} + \frac{3}{2} \right) \\ &= \sum_{k_x} \hbar \omega(k_x) \left( n_{k_x} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{k_y} \hbar \omega(k_y) \left( n_{k_y} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{k_z} \hbar \omega(k_z) \left( n_{k_z} + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

Alors,

$$Z = \prod_{j=1}^N z_j(T)$$

où

$$z_j(T) = \left( \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega_j / 2)} \right)^3$$

Alors,

$$F_{\text{Debye}}(T) = k_B T \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega 3 \ln(2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2))$$

$$\begin{aligned}
U &= \langle E \rangle \\
&= \langle \hat{H}_{\text{tot}} \rangle \\
&= \left\langle \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega g(\omega) \hat{h}_{3D}(\omega) \right\rangle \\
&= \int_0^{+\infty} g(\omega) d\omega \underbrace{\langle \hat{h}_{3D} \rangle}_{\equiv \epsilon(T, \omega)}
\end{aligned}$$

$$\epsilon(T, \omega) = \hbar\omega \left( \langle n_{\alpha\omega} \rangle + \langle n_{\beta\omega} \rangle + \langle n_{\gamma\omega} \rangle + \frac{3}{2} \right)$$

Et on sait que

$$\langle n_{\omega} \rangle = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

C'est issue de la statistique de *Bose-Einstein*.

$$\begin{aligned}
\epsilon(T, \omega) &= 3\hbar\omega \left( \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} + \frac{1}{2} \right) \\
&= 3\hbar\omega \left( \frac{\exp(\beta\hbar\omega) + 1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right) \\
&= 3\hbar\omega \frac{1}{\tanh(\beta\hbar\omega/2)}
\end{aligned}$$

Alors,

$$U_{\text{Debye}} = \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) 3\hbar\omega \frac{1}{\tanh(\beta\hbar\omega/2)}$$

d) On suppose que  $g(\omega) = A\omega^2$  si  $\omega < \omega_D$  et  $g(\omega) = 0$  si  $\omega > \omega_D$  où  $\omega_D$  est une constante (pulsation de Debye). Calculer l'intégrale de  $C$  dans les cas suivants :

i)  $\hbar\omega_j/k_B T \ll 1$ .

ii)  $\hbar\omega_j/k_B T \gg 1$ .

## Exercice équilibre vapeur-solide en canonique

On considère un solide tri-dimensionnel constitué d'atomes qui sont assimilés à des oscillateurs harmoniques quantiques indépendants ayant tous la même fréquence  $f$  (modèle d'Einstein). On suppose que l'énergie nécessaire pour transformer un atome à la surface du solide en un atome libre est  $E^*(> 0)$ . Le solide est maintenu à la température  $T$ . Sous l'action de  $T$ , un certain nombre d'atomes sont détachés du solide pour former un gaz (vapeur) supposé parfait à l'extérieur du solide.

1. Calculer la fonction de partition  $Z_s$  du solide en fonction de  $T$ ,  $f$ ,  $E^*$ , et  $N_s$  (le nombre d'atomes du solide).

$$\hat{H}_{\text{atome}} = \hbar\omega \left( n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) - E^*$$

Alors,

$$z_s(1, T) = \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \exp\left(-\beta \left( \hbar\omega_E(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}) - E^* \right)\right)$$

Qu'on peut réécrire,

$$z_s(1, T) = \exp\left(-\frac{3}{2}\beta\hbar\omega_E\right) \exp(\beta E^*) \left( \sum_{n_x=0}^{\infty} \exp(-\beta\hbar\omega_E n_x) \right) \cdots \left( \sum_{n_z=0}^{\infty} \exp(-\beta\hbar\omega_E n_z) \right)$$

On sait que  $e^{-x}$  pour un  $x$  positif est toujours inférieur à 1, alors on sait que la série peut s'écrire comme  $1/1 - \exp^{-x}$ .

$$\begin{aligned} z_s(1, T) &= \exp(\beta E^*) \left( \frac{\exp(-\beta\hbar\omega_E/2)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega_E)} \right)^3 \\ &= \exp(\beta E^*) \left( \frac{1}{2 \sinh(\beta\hbar\omega_E/2)} \right)^3 \end{aligned}$$

Mais on sait que les  $N_s$  atomes du solide sont indépendants, identiques et discernables, alors

$$Z_s(N_s, T) = (z_s(1, T))^{N_s}$$

Alors,

$$Z_s(N_s, T) = \exp(N_s \beta E^*) \left( \frac{1}{2 \sinh(\beta\hbar\omega_E/2)} \right)^{3N_s}$$

2. Calculer la fonction de partition  $Z_g$  du gaz en fonction de  $T$  et  $N_g$  (le nombre d'atomes du gaz).

Dans la limite semi-classique, pour  $N_g$  particules de spin nul, identique indépendante et *indiscernables*.

$$Z_g(N_g, T) = \frac{1}{N_g!} (z_g(1, T))^{N_g}$$

$$\begin{aligned} z_g(1, T) &= \frac{1}{h^3} \iiint d^3\vec{r} \iiint d^3\vec{p} \exp\left(-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}\right) \\ &= \frac{V}{h^3} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} dp_j \exp\left(-\beta \frac{p_j^2}{2m}\right) \right)^3 \\ &= \frac{V}{h^3} \left( \sqrt{\frac{\pi}{\beta/2m}} \right)^3 \\ &= \frac{V}{\Lambda^3(T)} \end{aligned}$$

Alors,

$$Z_g(N_g, T) \simeq \frac{1}{N_g!} \left( \frac{V}{\Lambda^3(T)} \right)^{N_g}$$

3. Sachant que le système global comprenant le solide et la vapeur conserve le nombre total d'atomes, calculer  $N_g$  quand le système total est à l'équilibre à la température  $T$ .

On sait que l'énergie libre  $F_{\text{tot}}$  peut s'écrire,

$$F_{\text{tot}} = F_{\text{solide}} + F_{\text{gaz}}$$

Par définition de l'énergie libre, on sait que à l'équilibre,  $F_{\text{tot}}$  doit être minimum, alors

$$\left. \frac{dF_{\text{tot}}}{dN_g} \right|_{\text{équilibre}} = 0$$

$$F_g = -k_B T \ln(Z_g(N_g, T))$$

$$F_s = -k_B T \ln(Z_s(N_s, T))$$

Et on sait que,

$$dF = -PdV - SdT + \mu dN$$

Et on sait que le volume est considéré constant, et la température aussi, alors  $dV_s = dV_g = dT_g = dT_s = 0$ , alors

$$dF_g = \mu_g dN_g$$

$$dF_s = \mu_s dN_s$$

Et alors

$$N = N_g + N_s \rightarrow dN = 0 \Leftrightarrow dN_g = -dN_s$$

On peut alors réécrire  $dF_{\text{tot}}$ ,

$$\begin{aligned} dF_{\text{tot}} &= \mu_g dN_g + \mu_s dN_s \\ &= (\mu_g - \mu_s) dN_s = 0 \end{aligned}$$

Ce qui conduit à

$$\mu_g = \mu_s$$

Et on connaît l'expression du potentiel chimique,

$$\mu_g = \left. \frac{\partial F_g}{\partial N_g} \right|_{T,V} \qquad \mu_s = \left. \frac{\partial F_s}{\partial N_s} \right|_{T,V}$$

Alors,

$$\begin{aligned} \mu_g &= \left. \frac{\partial F_g}{\partial N_g} \right|_{T,V} \\ &= \frac{\partial}{\partial N_g} \left( -k_B T \ln \left( \frac{1}{N_g!} \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right)^{N_g} \right) \right) \\ &= -k_B T \frac{\partial}{\partial N_g} \left( N_g \ln \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right) - N_g \ln N_g + N_g \right) \\ &= -k_B T \ln \left( \frac{V}{N_g \Lambda^3} \right) \end{aligned}$$

On fait de même pour  $\mu_s$ ,

$$\begin{aligned} \mu_s &= \left. \frac{\partial F_s}{\partial N_s} \right|_{T,V} \\ &= \frac{\partial}{\partial N_s} \left( -k_B T \ln \left( \exp(\beta E^* N_s) \left( \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega_E / 2)} \right)^{3N_s} \right) \right) \\ &= -k_B T \ln \left( \exp(\beta E^*) \left( \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega_E / 2)} \right)^3 \right) \end{aligned}$$

A l'équilibre,  $\mu_g = \mu_s$ ,

$$-k_B T \ln \left( \frac{V}{N_g \Lambda^3} \right) = -k_B T \ln \left( \exp(\beta E^*) \left( \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega_E / 2)} \right)^3 \right)$$

Alors,

$$N_g(T) = \frac{V}{\Lambda^3} (2 \sinh(\beta \hbar \omega_E / 2))^3 \exp(-\beta E^*)$$



4. Calculer la pression de la vapeur à l'équilibre.

$$P_g = -\left. \frac{\partial F_g}{\partial V_g} \right|_{T, N_g} \qquad P_s = -\left. \frac{\partial F_s}{\partial V_s} \right|_{T, N_s}$$

Alors,

$$P_g = \frac{k_B T}{\Lambda^3} (2 \sinh(\beta \hbar \omega_E / 2))^3 \exp(-\beta E^*)$$