Examen du cours PA102 - Mars 2018

Tentative de correction

Durée 2h00

A - Loi de Dulong et Petit

1. Le fait que les oscillateurs soient indépendants permet d'appliquer la statitique de Maxwell-Boltzmann.

   A l'équilibre n_i maximise l'entropie sous les contraintes de conservation du nombre d'oscillateurs $3N$ et de l'énergie totale U. L'entropie est donnée par $S = k_B \ln W_i$ avec $W_i = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$, on a part ailleurs $U = \sum_i n_i \varepsilon_i$ et $3N = \sum_i n_i$. Le calcul des variations pour trouver l'extremum conduit à

   $$k_B d \ln W_i + adU + bdN = \sum_i dn_i \left(k_B \ln \frac{g_i}{n_i} + a\varepsilon_i + b \right) = 0$$

   soit $n_i = \frac{g_i}{\lambda} e^{-\beta\varepsilon_i}$ en utilisant le nombre d'oscillateurs il vient $\lambda = \frac{Z}{3N}$ avec $Z = \sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$ et donc $\boxed{n_i = \frac{3N}{Z} g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}$.

2. Dans la limite continue on écrit

   $$3N = \sum n_i = \sum \frac{3N}{Z} g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \to \int \frac{3N}{Zh} e^{-\beta\varepsilon} dx dp$$

   Le nombre dn d'oscillateurs ayant leur position comprise entre x et $x + dx$ et leur impulsion comprise entre p et $p + dp$ est donc $\boxed{dn = \frac{3N}{Zh} e^{-\beta\varepsilon}}$.

3. On calcule Z en utilisant l'intégrale de la question précédente :

   $$Z = \frac{1}{h} \int e^{-\beta\varepsilon} dx dp \text{ avec } \varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \text{ soit } Z = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta m \omega^2 x^2}{2}} dx$$

   soit le produit de deux intégrales de Gauss ($2I_0$). On trouve donc

   $$Z = \frac{1}{h} \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right) \times \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^2}} \right) = \frac{2\pi}{h\beta\omega} \text{ soit } \boxed{Z = \frac{1}{\hbar\beta\omega}} \text{ avec } \hbar = \frac{h}{2\pi}.$$

4. Dans le modèle d'Einstein, on utilise le résultat de l'énergie d'un oscillateur donné par la mécanique quantique dans la statistique de Maxwell-Boltzmann. Ainsi

   $$3N = \sum_{i=0}^{+\infty} n_i = \sum_{i=0}^{+} \frac{3N}{Z} g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \text{ avec } g_i = 1 \text{ et } \varepsilon_i = \left(i + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

   on a donc

   $$Z = \sum_{i=0}^{+\infty} e^{-\beta\left(i+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{i=0}^{+\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega} \right)^i = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$
   $$= \frac{1}{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}} = \frac{2}{\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} = \frac{2}{\sinh\left(\frac{\theta_e}{2T}\right)}$$

   Si $\frac{\theta_e}{2T} \ll 1$ on a $\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \simeq \frac{\theta_e}{2T} + o\left(\frac{\theta_e}{T}\right)$ et l'on trouve $Z = \frac{4}{\beta\hbar\omega}$ soit le résultat précédent multiplié par 4. Avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$ cette limite correspond à

   $$T \gg \frac{\hbar\omega}{2k_B} = \frac{T_e}{2}$$

   Pour retrouver le résultat précédent il faut que l'énergie d'agitation thermique $k_B T$ soit grande devant la différence d'énergie entre deux états d'oscillation $\hbar\omega$. La température ambiante est un peu faible... mais le modèle fonctionne bien !

5. Nous avons $U = \sum_i n_i \varepsilon_i$ ainsi dans le modèle d'Einstein et à l'équilibre, on a $n_i = \frac{3N}{Z} g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$

$$U = \frac{3N}{Z} \sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i} = -\frac{3N}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -3N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

en utilisant le résultat précédent, il vient alors

$$U = 3N \frac{\partial \ln \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}{\partial \beta} = \frac{3N\hbar\omega}{2} \frac{\cosh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}{\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} = \frac{3N\hbar\omega}{2\tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}$$

Pour la chaleur molaire il faut dériver une fois de plus par rapport à la température

$$\begin{aligned} C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V &= \left.\frac{\partial U}{\partial \beta}\right|_V \left.\frac{\partial \beta}{\partial T}\right|_V = -k_B\beta^2 \left.\frac{\partial U}{\partial \beta}\right|_V \\ &= -\frac{3Nk_B\beta^2\hbar^2\omega^2}{4} \frac{\left(\sinh^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) - \cosh^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)\right)}{\sinh^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} \\ &= \frac{3Nk_B\beta^2\hbar^2\omega^2}{4} \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} \end{aligned}$$

Toujours dans la limite $\beta\hbar\omega \ll 1$, on trouve finalement $\sinh^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) = \frac{\beta^2\hbar^2\omega^2}{4} + o\left(\beta^2\hbar^2\omega^2\right)$ et

$$C_V = 3Nk_B + o\left(\beta^2\hbar^2\omega^2\right)$$

Pour une mole $N = \mathcal{N}_A$ et $k_B\mathcal{N}_A = R = 8,31\,\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$, et donc $c_V = 3R \simeq 25\,\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$ on retrouve bien la loi de Dulong et Petit dans ce modèle à haute température.

B-Température de fusion

1. On somme simplement le dn calculé à la question 2 sur toutes les valeurs de p, il vient

$$n_x = \frac{3N}{Zh}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\varepsilon} dp = \frac{3Ne^{-\frac{\beta m\omega^2 x^2}{2}}}{Zh} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp$$

ainsi avec $Z = \dfrac{1}{\hbar\beta\omega}$

$$\boxed{n_x = 3Ne^{-\frac{\beta m\omega^2 x^2}{2}}\sqrt{\frac{m\beta\omega^2}{2\pi}}}$$

2. De façon évidente $\langle x \rangle = 0$ car n_x est une fonction paire de x. Par ailleurs,

$$\begin{aligned} 3N\left\langle x^2\right\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 n_x dx = 3N\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx \quad \text{avec } \alpha = \frac{1}{2}m\beta\omega^2 \\ &= 3N\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} I_2 = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\frac{3N}{2\alpha} I_0 \text{ soit } \boxed{\left\langle x^2\right\rangle = \frac{1}{2\alpha} = \frac{k_BT}{m\omega^2}} \end{aligned}$$

3. Avec $\varepsilon_p = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$ on a $\langle\varepsilon_p\rangle = \frac{1}{2}m\omega^2\left\langle x^2\right\rangle$ et donc $\langle\varepsilon_p\rangle = \frac{1}{2}k_BT$ conformément au théorème d'équipartition de l'énergie. On identifie ainsi $\boxed{x_0 = \sqrt{\frac{k_BT}{m\omega^2}}}$.

4. En écrivant que $\omega = \frac{\theta_e k_B}{\hbar}$ et que $M = N_A m$ il vient $x_0 = \frac{N_A\hbar}{\theta_e}\sqrt{\frac{T}{MR}}$. Avec les éléments fournis, on peut donc calculer $x_0\left(T_f\right)$ pour chaque solide considéré et calculer également la quantité $\phi = x_0\left(T_f\right)/d$. On trouve

	Mg	Al	Cu	Zn	Ag	Pb
$x_0(T_f)$ [Å]	0,126	0,102	0,100	0,098	0,107	0,129
$x_0\left(T_f\right)/d$ [%]	3,95	3,57	3,94	3,70	3,71	3,69

5. On constate que $\boxed{\phi \simeq 3,7\%}$ pour les solides étudiés. Il est semble donc relativement correct. En fait, on peut l'utiliser pour déterminer la valeur de θ_e et donc de ω en le considérant valde pour d'autres solides. Cette valeur de pulsation caractéristique du réseau cristallin n'est en effet pas une donnée facile à évaluer...

C - Effet d'anharmonicité

1. En reprenant les calculs de la première partie en considérant un modèle anharmonique il vient

$$
\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}\,dp \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} e^{+\beta\gamma x^4}\,dx \\
&= \frac{1}{h}\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} e^{+\beta\gamma x^4}\,dx
\end{aligned}
$$

2. En considérant que $\beta\gamma x^4 \ll 1$ sur le domaine considéré on peut écrire $e^{+\beta\gamma x^4} \simeq 1 + \beta\gamma x^4 + o\left(x^4\right)$. On a donc

$$
\begin{aligned}
Z &\simeq \frac{1}{h}\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\left(1 + \beta\gamma x^4\right) dx \\
&= \frac{2}{h}\sqrt{2m\pi k_B T}\left[I_0\left(\alpha\right) + \beta\gamma I_4\left(\alpha\right)\right]
\end{aligned}
$$

Nous avions vu que $I_0 = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m\omega^2}}$ ainsi $I_2 = \frac{1}{2\alpha} I_0$ et $I_4 = \frac{3}{2\alpha} I_2 = \frac{3}{4\alpha^2} I_0 = \frac{3}{m^2\beta^2\omega^4}\sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m\omega^2}}$ soit finalement

$$
Z \simeq \frac{2k_B T}{\hbar\omega}\left[1 + \frac{3\gamma k_B T}{m^2\omega^4}\right] \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\lambda = \frac{2k_B}{\hbar\omega}} \text{ et } \boxed{\delta = \frac{3\gamma k_B}{m^2\omega^4}}
$$

3. Par définition $T = \frac{1}{k\beta}$

$$
U = -3N\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -3N\frac{\partial T}{\partial \beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{3N}{k_B\beta^2}\frac{\partial \ln Z}{\partial T} = 3Nk_B T^2\frac{\partial \ln Z}{\partial T}
$$

ainsi

$$
U = 3Nk_B\left(T + \frac{\frac{3\gamma k_B T^2}{m^2\omega^4}}{1 + \frac{3\gamma k_B T}{m^2\omega^4}}\right)
$$

enfin en utilisant $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}\big|_V$ et en ne gardant que le terme non linéaire de plus bas degré, il vient

$$
C_V = 3Nk_B\left(1 + \frac{6\gamma k_B}{m^2\omega^4}T\right)
$$

Pour une mole $3N_A k_B \simeq 25$, le modèle est bien affine en la température et l'on peut mesurer la valeur du coefficient γ.

De nombreux autres effets non pris en compte donnent un résultat de ce type. Notamment la contribution des électrons, sujet déjà abordé dans un examen des années précédentes... Un terme en x^3 aurait également le même effet à l'ordre le plus bas mais briserait certaines symétries du problème...