Correction Ex 9 - TD n°19 - Thermodynamique statistique

1 Modèle d'Einstein quantique (d'après Mines-MP-2017)

A savoir...

Exercice assez calculatoire, mais intéressant pour voir ce qui peut être donné sur le thème des capacités thermiques (cet exercice est adapté d'une épreuve des Mines).

1. Comme les oscillateurs sont supposés indépendants, à la température T :
$$p(E_n) = Ae^{-\beta E_n}$$
Avec un facteur de normalisation A tel que : $A\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta(i+1/2)\hbar\omega} = 1$, donc, en sommant la série géométrique de raison $e^{-\beta\hbar\omega} < 1$,
$$A\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = 1$$
On en conclut que $\boxed{A = e^{\beta\hbar\omega/2}(1-e^{-\beta\hbar\omega}) = 2\sinh(\beta\hbar\omega/2) \qquad \text{et} \qquad p(E_n) = 2e^{-\beta E_n}\sinh(\beta\hbar\omega/2)}$
2. On a donc, en prenant en compte les $3N$ oscillateurs (le facteur 3 vient des trois directions de l'espace selon lesquelles l'oscillateur est confiné dans un solide) :$\langle E\rangle = 3NA\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\beta E_n} = -3NA\frac{d\left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}\right)}{d\beta}$
Or, la somme correspond à $1/A$, donc : $\langle E\rangle = -A3N\frac{d}{\beta}\left(\frac{1}{A}\right) = 3N\frac{1}{A}\frac{dA}{d\beta}$
On a donc :
$$\boxed{\langle E\rangle = \frac{3N\hbar\omega}{2}\frac{\cosh(\beta\hbar\omega/2)}{\sinh(\beta\hbar\omega/2)} = \frac{3N\hbar\omega}{2}\coth(\beta\hbar\omega/2)}$$
3. On a $C = \frac{U}{dT} = \frac{d\langle E\rangle}{dT} = \frac{3N\hbar\omega}{2} \times \frac{d\xi}{dT} \times \frac{d}{d\xi}\left(\frac{\cosh(\xi)}{\sinh(\xi)}\right)$
Cela donne :
$C = -\frac{3N\hbar\omega}{2}\frac{\hbar\omega}{2k_BT^2}\frac{\sinh(\xi)^2-\cosh(\xi)^2}{\sinh(\xi)^2}$
On a donc :
$C = \frac{3Nk_B\hbar^2\omega^2}{4k_B^2T^2}\frac{1}{\sinh(\xi)^2}$, et pour une mole $N = \mathcal{N}_A$, et donc, comme $k_B\mathcal{N}_A = R$, on obtient bien :
$$\boxed{C_m = 3R\frac{\xi^2}{sinh^2(\xi)}} \qquad \text{avec} \qquad \xi = \frac{\beta\hbar\omega}{2}$$
4. On a $\xi = \frac{\hbar\omega}{2k_BT} = \frac{T_V}{2T}$.
Donc : $\boxed{C_m = 3R\frac{T_V^2}{4T^2\sinh^2(T_V/2T)} = 3R\chi\left(\frac{2T}{T_V}\right)}$.
5. Cette théorie permet bien d'expliquer à la fois le fait qu'à très basse température, la capacité thermique des solides tend vers 0, tout en restant cohérente avec la loi de Dulong et Petit à haute température, puisque $C_m = 3R$ pour $T \gg T_v$.