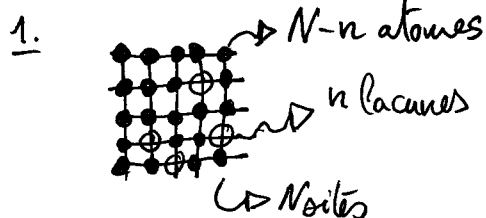


## Défauts dans les solides

### Lacunes de Schottky



micro-état: une configuration avec  $n$  lacunes parmi  $N$  sites

énergie:  $E = n \epsilon_s$

2. à  $n$  fixé (car  $E$  est fixée) on a  $\Omega_s = \binom{N}{n}$  manières de répartir  $n$  lacunes parmi  $N$  sites

3. formule de Boltzmann:  $S = k_B \ln \Omega_s$

si  $n \gg 1$ , on a  $N \gg 1$  et  $\ln \binom{N}{n} = \ln N! - \ln n! - \ln (N-n)!$   
Stirling  
 $\approx N \ln N - N - (n \ln n - n) - ((N-n) \ln (N-n) - (N-n))$

soit  $S \approx k_B [N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)]$

4. Température:  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$  or  $E = n \epsilon_s$  donc  $\frac{1}{T} = \frac{1}{\epsilon_s} \frac{\partial S}{\partial n}$

d'où  $\frac{\epsilon_s}{k_B T} = -\ln n - n \frac{1}{n} - (-1) \ln (N-n) - (N-n) \frac{-1}{N-n} = \ln \frac{N-n}{n}$

soit  $\ln \left( \frac{1}{d} - 1 \right) = \frac{\epsilon_s}{k_B T}$  avec  $d = n/N$  et  $\frac{1}{d} = 1 + e^{\epsilon_s / k_B T}$

finallement  $d = \frac{1}{e^{\epsilon_s / k_B T} + 1}$

dans la limite  $n \ll N$ , soit  $d \ll 1$ , on a  $\frac{N-n}{n} \approx \frac{N}{n} \approx \frac{1}{d}$  et

$d \approx e^{-\epsilon_s / k_B T}$

5. Energie:  $E = n \epsilon_s = N \epsilon_s \frac{1}{e^{\epsilon_s / k_B T} + 1}$  Capacité calorifique:  $C_V = \frac{\partial E}{\partial T}$

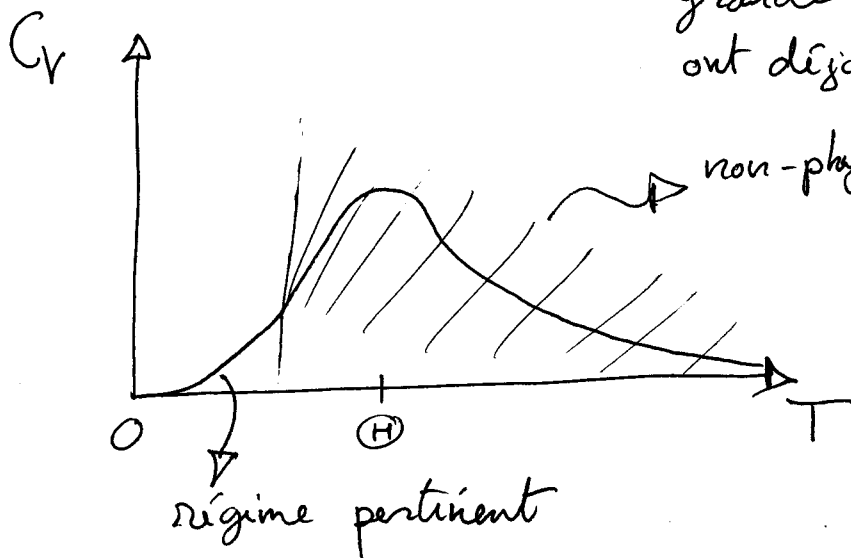
d'où 
$$C_V(T) = N E_s \left( -\frac{E_s}{k_B T^2} \right) \frac{-e^{E_s/k_B T}}{(e^{E_s/k_B T} + 1)^2} = N k_B \left( \frac{E_s}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{(e^{E_s/k_B T} + e^{-E_s/k_B T})^2}$$

soit 
$$C_V(T) \approx N k_B \frac{(E_s/k_B T)^2}{ch^2[E_s/k_B T]} \quad (\text{ou avec } \Theta = E_s/k_B)$$

dans la limite basse densité,  $k_B T \ll E_s$ , 
$$C_V(T) \approx N k_B \left( \frac{E_s}{k_B T} \right)^2 e^{-E_s/k_B T}$$

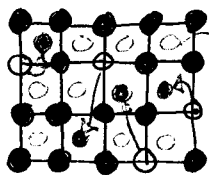
6. on a  $k_B \approx 1.5 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \Rightarrow \Theta \approx 2 \cdot 10^{-19} \times \frac{10^{23}}{1.5} \approx \frac{2}{1.5} 10^4 \approx \underline{13000 \text{ K}}$

Physiquement, les solides correspondent à des températures  $\approx 1000 \text{ K}$  donc on est dans le régime  $T \ll \Theta$ , pour  $T \approx \Theta$  la grande majorité des solides ont déjà fondus, l'augmentation des défauts étant précurseur à la fusion.



### Déplacements interstitiels de Frenkel

7.



→ sites interstitiels

micro-états: configuration avec  
 $\{ n \text{ lacunes parmi } N \text{ sites} \}$   
 $\{ n \text{ atomes parmi } N_i \text{ sites interstitiels} \}$

Energie: 
$$E = n E_F$$

8. nombre de configurations:

$$\Omega_F = \binom{N}{n} \times \binom{N_i}{n} \quad \text{à } n \text{ fixé.}$$

↙ nbre de config pour les lacunes

↘ nbre de config pour les atomes interstitiels

9. Entropie:  $S = k_B \ln \Omega_F$

$$= k_B \left[ \ln \binom{N}{n} + \ln \binom{N_i}{n} \right]$$

on a déjà fait le calcul dans la limite  $n \gg 1$ , on a obtenu

$$\ln \binom{N}{n} \approx \underset{N-n+n}{N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n)}$$

$$\approx -n(\ln n - \ln N) - (N-n)(\ln(N-n) - \ln N)$$

$$= -n \ln \frac{n}{N} - (N-n) \ln \left( \frac{N-n}{N} \right)$$

de même pour  $\ln \binom{N_i}{n}$ , d'où le résultat

$$S = -k_B \left[ n \ln \frac{n}{N} + (N-n) \ln \left( \frac{N-n}{N} \right) + n \ln \frac{n}{N_i} + (N_i-n) \ln \left( \frac{N_i-n}{N_i} \right) \right]$$

Sinon:

$$S = k_B \left[ N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) + N_i \ln N_i - n \ln n - (N_i-n) \ln(N_i-n) \right]$$

10. Température:  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{E_F} \frac{\partial S}{\partial n}$

soit  $-\frac{E_F}{k_B T} = \ln n + \cancel{1} - \ln(N-n) - \cancel{1} + \ln n + \cancel{1} - \ln(N_i-n) - \cancel{1}$

$$= \ln \frac{n^2}{(N-n)(N_i-n)} \iff$$

$$T = \frac{E_F}{k_B \ln \left[ \frac{(N-n)(N_i-n)}{n^2} \right]}$$

11. pour  $d \ll 1$ ,  $\frac{N-n}{n} \approx \frac{N}{n}$

et  $\frac{N_i-n}{n} \approx \frac{N_i}{n}$

soit  $-\frac{E_F}{k_B T} \approx \ln \frac{n^2}{N N_i} \iff n^2 \approx N N_i e^{-E_F/k_B T}$

et pour la densité  $\frac{n}{N} = d \Rightarrow d^2 \approx \frac{N_i}{N} e^{-E_F/k_B T}$

$\frac{N_i}{N}$ : la densité de sites interstitiels

finalement  $d \approx \sqrt{d_i} e^{-\Theta/T}$

où  $\Theta = \frac{E_F}{2k_B}$

# Collisions dans un gaz et réaction chimique

## Distribution des vitesses relatives dans un gaz

1. On peut écrire  $p(\vec{v}) = g(v_x) g(v_y) g(v_z)$

avec  $g(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-m v_i^2 / 2k_B T}$

et  $g$  est bien normalisée  $\int_{-\infty}^{+\infty} dv_i g(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_i e^{-\frac{m}{k_B T} v_i^2 / 2} = 1$

•  $\overline{v_x} = \int d\vec{v} v_x p(\vec{v}) = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x v_x g(v_x) \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y g(v_y) \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z g(v_z) = 0$

car  $v_x g(v_x)$  est une fonction impaire

•  $\overline{v_x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x v_x^2 g(v_x) \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y g(v_y) \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z g(v_z) = \frac{k_B T}{m}$  de même pour  $\overline{v_y^2}$  et  $\overline{v_z^2}$

$$\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \frac{1}{m/k_B T} \frac{2\pi}{m/k_B T} = \frac{k_B T}{m}$$

$$\boxed{\begin{aligned} \overline{v_x} &= 0 \\ \overline{v^2} &= \frac{3k_B T}{m} \end{aligned}}$$

•  $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3 \frac{k_B T}{m}$

2. on écrit  $P(\vec{v}_a, \vec{v}_b) d\vec{v}_a d\vec{v}_b = P(\vec{v}_G, \vec{v}_r) d\vec{v}_G d\vec{v}_r$  d'après la loi de changement de variable avec les probabilités. Comme l'énoncé donne  $d\vec{v}_a d\vec{v}_b = d\vec{v}_G d\vec{v}_r$ , il reste

$$P(\vec{v}_G, \vec{v}_r) = \left(\frac{m_a}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{m_b}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\left(\frac{m_a \vec{v}_a^2}{2} + \frac{m_b \vec{v}_b^2}{2}\right) / k_B T} \text{ et } m_a m_b = \mu M$$

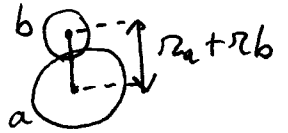
$$\frac{M \vec{v}_G^2}{2} + \frac{\mu \vec{v}_r^2}{2}$$

d'où  $P(\vec{v}_G, \vec{v}_r) = \left(\frac{M}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-M \vec{v}_G^2 / 2k_B T} \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\mu \vec{v}_r^2 / 2k_B T}$

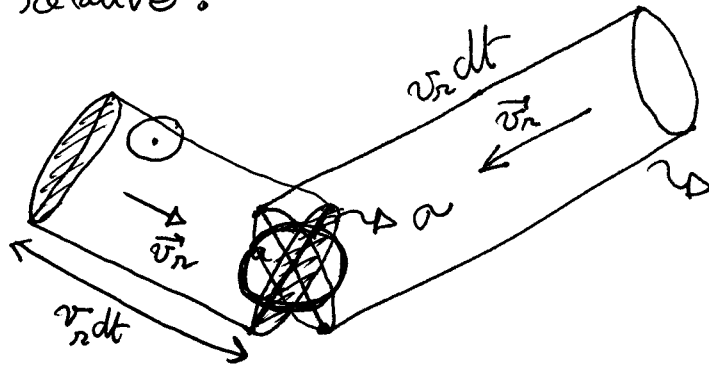
# Fréquence des collisions dans un gaz

4. schéma: distance minimale pour contact

pour qu'il y ait collision, il faut que la molécule b se trouve dans le cylindre de section  
 $\sigma = \pi(r_a + r_b)^2$  et de hauteur  $v_{r2} dt$  où  $v_{r2}$  est le module de la vitesse relative:



$$\delta V = v_{r2} \sigma dt$$



pour une autre vitesse relative

5. pour une vitesse  $\vec{v}_{r2}$  donnée, le nombre de molécules b se trouvant dans le cylindre est  $\delta N_b = n_b \delta V = n_b v_{r2} \sigma dt$   
 Il faut ensuite moyenniser sur toutes les vitesses possibles:

$$dN_b = \iiint (n_b v_{r2} \sigma dt) \times \underbrace{p(\vec{v}_{r2})}_{\text{poide}} d^3 \vec{v}_{r2} = n_b \sigma dt \int_0^\infty v_{r2} g(v_{r2}) dv_{r2}$$

↑  
passage en sphériques

||  
 $\vec{v}_{r2}$  calculée à la question 3.

soit 
$$\boxed{dN_b = n_b \sigma \bar{v}_{r2} dt}$$

6. la fréquence des chocs correspond

simplement à 
$$\boxed{\nu_a = \frac{dN_b}{dt} = n_b \sigma \bar{v}_{r2}}$$

soit 
$$\boxed{\nu_a = n_b \sigma \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}}}$$

augmente avec la température.

le libre parcours moyen  $\bar{l}$  est la distance moyenne entre deux collisions. Comme la vitesse moyenne est  $\bar{v}$  et que le temps entre deux collisions est  $\tau = \frac{1}{\nu}$ , on a  $\bar{l} = \bar{v} \tau = \frac{1}{n_b \sigma} \frac{\bar{v}}{\bar{v}_{r2}}$  d'où le résultat 
$$\boxed{\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} n_b \sigma}}$$

On intègre sur  $\vec{v}_G$  pour obtenir la loi sur les vitesses relatives. Il n'y a pas de calculs à faire, on reconnaît la loi (1) avec  $M$  et  $\vec{v}_G$  à la place de  $m$  et  $\vec{v}$  et donc l'intégrale fait 1 car (1) est bien normalisée, d'où le résultat:

$$P(\vec{v}_r) = \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\mu \vec{v}_r^2 / 2k_B T}$$

C'est la distribution de Maxwell-Boltzmann avec  $\mu$  à la place de  $m$ .

3. Pour obtenir la distribution du module de la vitesse, on écrit d'abord  $P(\vec{v}_r)$  en sphériques:  $v_r = \|\vec{v}_r\|$

$$P(v_r, \theta, \varphi) \underbrace{dv_x dv_y dv_z}_{v_r^2 dv_r d\theta d\varphi} = P(v_r, \theta, \varphi) dv_r d\theta d\varphi$$

soit  $P(v_r, \theta, \varphi) = \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v_r^2 e^{-\mu v_r^2 / 2k_B T}$  et la loi marginale

sur  $v_r$  s'obtient en intégrant sur  $\theta$  et  $\varphi$  soit

$$g(v_r) = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi P(v_r, \theta, \varphi) = P(v_r, \theta, \varphi) \times 4\pi \quad \text{d'où} \\ \text{↳ indépendant de } \theta \text{ et } \varphi$$

$$g(v_r) = \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v_r^2 e^{-\mu v_r^2 / 2k_B T}$$

$$\square \bar{v}_r = \int_0^{+\infty} dv_r v_r g(v_r) = \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty dv_r v_r^3 e^{-\frac{\mu}{k_B T} \frac{v_r^2}{2}} = \frac{8\pi}{(2\pi)^{3/2}} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^{3/2} \frac{(2^{3/2})^2}{\left( \frac{8}{\pi} \right)^{1/2}} = \frac{8}{\pi} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^{3/2}$$

soit  $\bar{v}_r = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{k_B T}{\mu}}$  la vitesse moyenne relative

□ pour des particules identiques:  $\mu = \frac{m^2}{2m} = \frac{m}{2} \Rightarrow \bar{v}_r = \sqrt{2} \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}$  soit  $\bar{v}_r = \sqrt{2} \bar{v}$

## Un modèle simple de réaction chimique

7. le nombre de collisions donnant lieu à la formation d'une liaison sont celles de la question 5. avec la condition  $\frac{1}{2}\mu\bar{v}_r^2 \geq E_a$  soit, dans ce cas

$$dN_b^r = n_b \sigma dt \int_{\sqrt{\frac{2E_a}{\mu}}}^{\infty} v_r g(v_r) dv_r$$

8.  $v_a^r = \frac{dN_b}{dt} = n_b \sigma \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi \int_{\sqrt{\frac{2E_a}{\mu}}}^{\infty} v_r^3 e^{-\mu v_r^2 / 2k_B T} dv_r$

||  $t = \mu v_r^2 / 2k_B T ; dt = \frac{\mu v_r}{k_B T} dv_r$

$$\frac{2k_B T}{\mu} \times \frac{k_B T}{\mu} \int_{E_a/k_B T}^{\infty} t e^{-t} dt = 2 \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 \left(1 + \frac{E_a}{k_B T}\right) e^{-E_a/k_B T}$$

↑  
formulaire

soit  $v_a^r = n_b \sigma \left(\frac{8}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 \left(1 + \frac{E_a}{k_B T}\right) e^{-E_a/k_B T}$   
 $= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} = \bar{v}_r$

finalement :  $v_a^r = n_b \sigma \bar{v}_r \left(1 + \frac{E_a}{k_B T}\right) e^{-E_a/k_B T}$

## Cinétique de la réaction:

9. Pour chaque molécule a, on a  $v_a^r$  collisions <sup>réactionnelles</sup> par seconde donc comme il y a  $N_a$  molécules a, on a au total

$$v_{ab} = N_a v_a^r$$

entre t et t+dt, la population de a évolue selon

$$N_a(t+dt) = N_a(t) - \underbrace{v_{ab} dt}_{\text{pertes dues à la réaction}} = N_a(t) + \frac{dN_a}{dt} dt$$

on a donc

$$\boxed{\frac{dN_a}{dt} = -r_{ab}}$$

10. écrivons  $n_a = \frac{N_a}{V}$ , donc  $\frac{1}{V} \frac{dN_a}{dt} = \frac{dn_a}{dt} = -\frac{r_{ab}}{V}$

$$= - \underbrace{\frac{N_a}{V} \frac{N_b}{V} \sigma \bar{v}_r \left(1 + \frac{E_a}{k_B T}\right) e^{-E_a/k_B T}}_{K \text{ indépendant des } n_a, n_b}$$

donc

$$\boxed{\frac{dn_a}{dt} = -K n_a n_b}$$

avec  $\boxed{K = \sigma \bar{v}_r \left(1 + \frac{E_a}{k_B T}\right) e^{-E_a/k_B T}}$

de même, la population de b suit  $\frac{dN_b}{dt} = -r_{ab} = \frac{dN_a}{dt}$

donc

$$\boxed{\frac{dn_a}{dt} = \frac{dn_b}{dt}}$$

11. Si les concentrations de réactifs sont initialement égales, comme  $\frac{d}{dt} (n_a(t) - n_b(t)) = 0 \Rightarrow n_a(t) - n_b(t) = \text{cte} = n_0 - n_0 = 0$

donc

$$\boxed{n_a(t) = n_b(t) = n(t) \quad \forall t}$$

d'où

$$\boxed{\frac{dn}{dt} = -K n^2}$$

qui s'intègre en écrivant

$$-\frac{dn}{n^2} = K dt \Leftrightarrow \left[ \frac{1}{n(t)} \right]_{n_0}^{n(t)} = Kt$$

12.

soit  $\frac{1}{n(t)} - \frac{1}{n_0} = Kt \Leftrightarrow$

$$\boxed{n(t) = \frac{n_0}{1 + K n_0 t}}$$

temps  $t_{1/2}$  tel que  $n(t_{1/2}) = n_0/2 = \frac{n_0}{1 + K n_0 t_{1/2}} \Leftrightarrow 1 + K n_0 t_{1/2} = 2$

soit

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{1}{K n_0}}$$

qui dépend de la température selon

diminue avec  $T$ , la température favorise la cinétique.

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{e^{E_a/k_B T}}{\sigma n_0 \left[ \frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right]^{1/2} \left(1 + \frac{E_a}{k_B T}\right)}}$$