

Pb 1: Équilibre solide-gaz et pression de vap. saturante
(sujet de Pascal Simon)

A. Le solide.

hyp. pas de dépendance dans le vol. du solide.

⇒ fait de partition $Z(T, N)$

3) $\bar{E}^c = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \Rightarrow \bar{E}^c(T, N) = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z(T, N)$
 \downarrow
 $d\beta = - \frac{dT}{k_B T^2}$ \downarrow on intègre entre T_0 et T

(*) $\ln Z(T, N) = \ln Z(T_0, N) + \int_{T_0}^T dT' \frac{\bar{E}^c(T', N)}{k_B T'^2}$

4) $\bar{E}^c(T, N) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \epsilon_0 < 0$ pour que le solide soit stable
 (énergie plus basse que le gaz)
 énergie fondamentale du solide

$\epsilon_0 = -N \epsilon_0$ où $\epsilon_0 > 0$

~~Extensive~~ $C_V(T, N) \Rightarrow C_V \propto N$
 \downarrow
 extensive \swarrow intensive \searrow on écrit $C_V(T, N) = N \cdot c(T)$

on intègre: $C_V = \frac{\partial \bar{E}^c}{\partial T}$ entre 0 et T
 \downarrow on m'écrit $\bar{E}^c(0, N) = -N \epsilon_0$

$\bar{E}^c(T, N) = \underbrace{\bar{E}^c(0, N)}_{-N \epsilon_0} + N \int_0^T dT' c(T')$

5) $\bar{E}^c \rightarrow \epsilon_0 \Rightarrow Z \approx \Omega_0 e^{-\beta \epsilon_0}$ si $\beta \rightarrow \infty$
 (i.e. $T \rightarrow 0$)
 \downarrow
 dégénérescence du fondamental
hyp: $\Omega_0 \sim 1$

$\Rightarrow \ln Z(T_0, N) \underset{T_0 \rightarrow 0}{\approx} \ln \Omega_0 - \frac{\epsilon_0}{k_B T_0}$

on injecte cela dans (*) en faisant $T_0 \rightarrow 0$:

$\ln Z(T, N) \underset{T_0 \rightarrow 0}{\approx} \ln \Omega_0 + \frac{N \epsilon_0}{k_B T_0} + \int_{T_0}^T \frac{dT'}{k_B T'^2} \left\{ -N \epsilon_0 + N \int_0^{T'} dT'' c(T'') \right\}$
 $= \ln \Omega_0 + \frac{N \epsilon_0}{k_B T_0} - N \epsilon_0 \int_{T_0}^T \frac{dT'}{k_B T'^2} + N \int_{T_0}^T \frac{dT'}{k_B T'^2} \int_0^{T'} dT'' c(T'')$
 $\frac{1}{k_B T_0} - \frac{1}{k_B T}$

on divise par N et on néglige de terme $\frac{1}{k_B T_0} \sim \theta(1/N)$ (1)

finallement $\frac{\ln Z(T, N)}{N} \stackrel{\text{limite thermo}}{\approx} \frac{\epsilon_0}{k_B T} + \int_0^T \frac{dT'}{k_B T'^2} \int_0^{T'} dT'' c(T'')$

on suppose que $T_0 \rightarrow 0$ donne le resultat convergent. (cf. discussion plus bas)

6/ $F(T, N) = -k_B T \ln Z(T, N)$

pot. chim. canonique: $\mu \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial F}{\partial N}$

ici (on utilise l'extensivité) $= -k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -k_B T \frac{\ln Z(T, N)}{N}$

$dE(S, N) = T dS + \mu dN$
 $dF(T, N) = -S dT + \mu dN$ (Thermos)

$\Rightarrow \mu(T) = -\epsilon_0 - T \int_0^T \frac{dT'}{T'^2} \int_0^{T'} dT'' c(T'')$

qui semble assez générale

B. Equilibre solide-gaz

7/ gaz = gaz parfait monoatomique.

Stirling $\Rightarrow Z_g = \frac{1}{N_g!} z^{N_g}$ ou $Z = \frac{1}{h^3} \int_V d^3x \int d^3p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \frac{V}{\lambda_T^3}$
 $Z_g \sim \left(\frac{z}{N_g}\right)^{N_g} e^{N_g}$ avec $\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{m k_B T}}$

$\mu_g = \frac{\partial F_g}{\partial N_g} = -k_B T \frac{\partial \ln Z_g}{\partial N_g} = -k_B T \ln\left(\frac{z}{N_g}\right) = -k_B T \ln\left(\frac{V}{N_g \lambda_T^3}\right)$

$n = \frac{N_g}{V}$ (densité moy.) $\Rightarrow \mu_g(T, n) = k_B T \ln(n \lambda_T^3)$

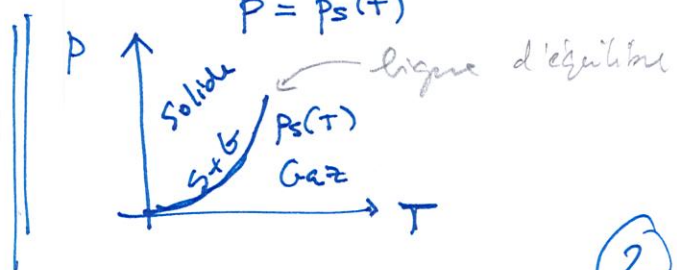
8/ Equilibre entre phases: $\mu = \mu_g$

(cf. cours)
 $p = n k_B T$
 $\mu_g = k_B T \ln\left(\frac{p \lambda_T^3}{k_B T}\right)$

a/ $\mu(T) = k_B T \ln\left(\frac{p \lambda_T^3}{k_B T}\right) \Rightarrow$ c'est une condition sur p et T
 de la question A.6

explicitement

$-\frac{\epsilon_0}{k_B T} - \int_0^T \frac{dT'}{k_B T'^2} \int_0^{T'} dT'' c(T'') = \ln\left(\frac{p \lambda_T^3}{k_B T}\right)$



ce qui nous donne l'expression de la pression de vapeur saturante :

$$p_s(T) = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \exp \left\{ -\frac{\epsilon_0}{k_B T} - \int_0^T \frac{dT'}{k_B T'^2} \int_0^{T'} dT'' c(T'') \right\} \quad (*)$$

$$\lambda_T \propto \frac{1}{\sqrt{T}} \quad \hookrightarrow \quad \propto T^{5/2}$$

10/ Supposons que $c(T) \propto T^\theta$ si $T \rightarrow 0$

implicitement, on a supposé que l'intégrale dans (*) est convergente

$$\int_0^T \frac{dT'}{T'^2} \int_0^{T'} dT'' T''^\theta = \int_0^T dT' \frac{T'^{\theta-1}}{\theta+1} < \infty \text{ si } \underline{\underline{\theta > 0}}$$

$$= \frac{T^{\theta+1}}{\theta+1} \quad \parallel \quad = \frac{T^\theta}{\theta(\theta+1)} \quad \parallel \quad \text{la formule (*) est correcte si } c(T) \rightarrow 0 \text{ si } T \rightarrow 0$$

11/ Application.

Solide \rightarrow modèle de Debye :

$$c(T) \underset{T \rightarrow 0}{\approx} \frac{12\pi^4}{5} k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (\text{cf. cours})$$

$$\Rightarrow \theta = 3 \quad \underline{\underline{\alpha}}$$

~~intégrale~~ ~~est convergente~~

$$\int_0^T \frac{dT'}{T'^2} \int_0^{T'} dT'' T''^3 = \frac{T^3}{12}$$

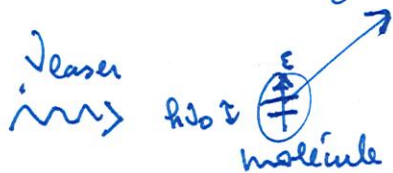
$$\Rightarrow \boxed{p_s(T) \approx \frac{k_B T}{\lambda_T^3} \cdot \exp \left\{ -\frac{\epsilon_0}{k_B T} - \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \right\}}$$

Pb 2. Élargissement Doppler d'une raie spectrale - mesure de k_B
(sujet de Guillaume Roux)

Questions de cours → cf. le cours!

$$q(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}} \Rightarrow m \text{ "lit" } \underbrace{\Delta v_x^2}_{\text{variance}} = \frac{k_B T}{m}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta v_x = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}}$$



dans son référentiel propre, la molécule "voit" $v_{mol} \approx v_{laser} \left(1 - \frac{v_x}{c}\right)$
(effet Doppler)

⇒ v_{mol} est aléatoire

6/ distrib. des fréq. "vues" par les molécules: $P(v_{mol}) = q(v_x) \frac{dv_x}{dv_{mol}} \frac{1}{v_{laser}}$

$$\boxed{P(v_{mol}) = \frac{1}{v_{laser}} \sqrt{\frac{m c^2}{2\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{m c^2}{2k_B T} \left(\frac{v_{mol}}{v_{laser}} - 1\right)^2\right]}$$

↳ Comme fct de v_{mol} , c'est une gaussienne de largeur (écart-type) $v_{laser} \times \sqrt{\frac{k_B T}{m c^2}}$

on définit la largeur Doppler: $\Delta v_D \stackrel{\text{def}}{=} v_0 \sqrt{\frac{k_B T}{m c^2}} = v_0 \times \frac{1}{10}$
où $\bar{v} \equiv \Delta v_x = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$

7/ $\alpha(v_{laser}) = \text{coeff. d'absorption de la lumière}$

hyp: une molécule absorbe si $v_{mol} = v_0$, ce qui se produit avec

proba $P(v_{mol} = v_0)$ ⇒ fct. de v_x et v_{laser}

$$\alpha(v_{laser}) \propto P(v_{mol} = v_0) \propto \frac{1}{v_{laser}} \exp\left[-\frac{m c^2}{2k_B T} \left(\frac{v_0}{v_{laser}} - 1\right)^2\right]$$

Comme fct de v_{laser} , $\alpha(v_{laser})$ n'est pas une gaussienne

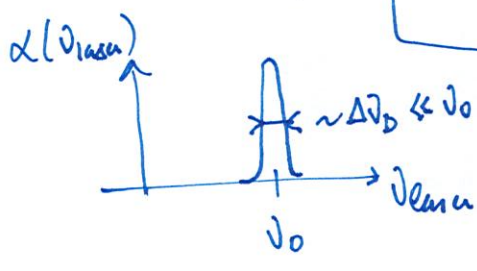
dans l'exponentielle: $\left(\frac{\nu_0}{\nu_{class}} - 1\right)^2$

ce n'est pas une parabole.
 mais en prenant l'exp. avec le facteur $\frac{mc^2}{k_B T} \gg 1$
 on obtient une fonction très piquée sur ν_0

$$\left(\frac{\nu_0 - \nu_{class}}{\nu_{class}}\right)^2 \approx \frac{(\nu_{class} - \nu_0)^2}{\nu_0^2} \text{ si } \nu_{class} \approx \nu_0$$

de même pour le $\frac{1}{\nu_{class}}$ devant l'exp.

⇒ le profil $\alpha(\nu_{class}) \sim \exp\left[-\frac{(\nu_{class} - \nu_0)^2}{2 \Delta\nu_D^2}\right]$ est ~ gaussien
 si $mc^2 \gg k_B T$

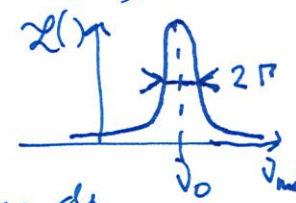


Dans ce modèle simple, la raie a un profil gaussien

Partie en bonus: profil de Voigt

Dans son référentiel, la molécule n'absorbe pas seulement si $\nu_{mol} = \nu_0$. L'absorption est possible avec un désaccord de fréquence (cf. cours de MQ + φ atomique)

8) proba d'absorption $\propto \mathcal{L}(\nu_{mol}) = \frac{\Gamma/\pi}{(\nu_{mol} - \nu_0)^2 + \Gamma^2}$



$\Gamma =$ largeur intrinsèque + effet des processus de collisions

calculée par la règle d'or de Fermi dans le vide ~~émissi~~
 collisions cela

$\frac{1}{c} = n \bar{v} \sigma$
 densité, vitesse, section efficace de collision
 fréquence des collisions

9) $\Gamma \approx \frac{1}{c} = n \bar{v} \sigma = \frac{P}{k_B T} \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \cdot \sigma = \sigma \frac{P}{\sqrt{m k_B T}}$

10) coeff. d'absorption $\alpha(\nu_{class}) \propto \int d\nu_{mol} \underbrace{\mathcal{L}(\nu_{mol})}_{\text{proba d'absorption par une val. de } \nu_{mol}} \times \underbrace{P(\nu_{mol})}_{\text{distrib. de } \nu_{mol}}$

$$\alpha(\nu_{\text{laser}}) \propto \int d\nu_{\text{mol}} \frac{\Gamma/\pi}{(\nu_{\text{mol}} - \nu_0)^2 + \Gamma^2} \times \frac{1}{\nu_{\text{laser}}} \underbrace{\frac{mc^2}{2k_B T}}_{\text{gaussienne de } \nu_{\text{mol}}} e^{-\frac{mc^2}{2k_B T} \left(\frac{\nu_{\text{mol}}}{\nu_{\text{laser}}} - 1\right)^2}$$

convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne
de largeur Γ de largeur $\sim \Delta\nu_D$

posons $\omega = \nu_{\text{mol}} - \nu_0$

$$\alpha(\nu_{\text{laser}}) \propto \frac{1}{\nu_{\text{laser}}} \int d\omega \frac{\Gamma/\pi}{\omega^2 + \Gamma^2} \cdot e^{-\frac{(\omega - \delta\nu)^2}{2\Delta\nu_D^2}}$$

où $\delta\nu \stackrel{\text{def}}{=} \nu_{\text{laser}} - \nu_0$

ici j'ai fait $\nu_{\text{laser}} \rightarrow \nu_0$ au dénominateur, pour la même raison qu'au #1
(est "étroite" car $\frac{mc^2}{k_B T} \gg 1$)

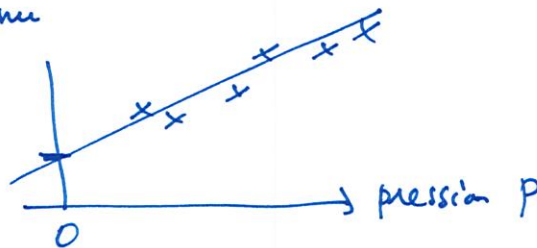
on s'attend à ce que $\alpha(\nu_{\text{laser}})$ ait une largeur

$$\Delta\nu_{\text{raie}} = \underbrace{\Delta\nu_D}_{\text{largeur gaussienne}} + \underbrace{\kappa \Gamma}_{\text{largeur lorentzienne}} \quad \text{si } \Gamma \ll \Delta\nu_D \quad (\text{largeur dominée par la largeur de la gaussienne})$$

~ 1

$$\Rightarrow \Delta\nu_{\text{raie}} = \underbrace{\nu_0 \sqrt{\frac{k_B T}{mc^2}}}_{\text{tout est connu}} + \kappa \frac{P}{\sqrt{m k_B T}} \quad \downarrow \quad = ?$$

mesure de k_B :



on extrapole à $p \rightarrow 0 \Rightarrow$ on mesure $\Delta\nu_D$ dont on peut déduire k_B

Sur la figure:

on voit que $\sqrt{2} \times \Delta\nu_D \approx 49,88 \text{ MHz}$

$T = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

$m = \frac{M_{\text{NH}_3}}{N_A} = \frac{17,03 \times 10^{-3}}{6,022 \times 10^{23}} \text{ kg}$

$\nu_0 = 28\,953 \text{ GHz}$

mesuré $k_B = \frac{mc^2}{T} \times \left(\frac{\Delta\nu_D}{\nu_0}\right)^2$

mesuré $k_B = 1,38086 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

on a 4 chiffres significatifs!! 😊

$k_B = 1,38065 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
(convention)