

Correction de l'examen du cours PA102 - Juin 2014

Durée 2h30

Comportement thermique des métaux cristallins

A - Capacité calorifique d'un gaz d'électrons libres

1. (a) Les électrons sont des fermions car leur spin est demi-entier.
- (b) A l'équilibre les électrons sont répartis suivant la distribution de Fermi-Dirac

$$n_i^{\text{eq}} = \frac{g_i}{\exp[\beta(\varepsilon_i - \mu)] + 1}$$

- (c) A la température nulle, $n_i^{\text{eq}}/g_i = 1$ si $\varepsilon_i \leq \varepsilon_f$ et $n_i^{\text{eq}}/g_i = 0$ si $\varepsilon_i > \varepsilon_f$.
- (d) On a vu (...) que $g(p) dp = g_s 4\pi p^2 dp \frac{V}{h^3}$ pour les électrons $g_s = 2$ (deux électrons peuvent occuper le même état avec des spins antiparallèles) et $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ (électrons libres non relativistes) ainsi $2md\varepsilon = 2pdp \implies 2mpd\varepsilon = 2p^2 dp \implies (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = 2p^2 dp$ soit $g(p) dp = 4\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = g(\varepsilon) d\varepsilon$ on retrouve bien $g(\varepsilon) = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\varepsilon}$
- (e) A $T = 0$ K, tous les états sont occupés par deux électrons de spin antiparallèles jusqu'à ε_f^0 , ainsi

$$N = \sum_i n_i \rightarrow N = \int_0^{\varepsilon_f} g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\varepsilon_f} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{8\pi V (2m\varepsilon_f)^{3/2}}{3h^3} \implies \varepsilon_f = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}$$

- (f) Pour $T \neq 0$ K, toutes les valeurs de l'énergie sont a priori envisageables

$$N = \sum_i n_i \rightarrow N = \int_0^{+\infty} \frac{g(\varepsilon)}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] + 1} d\varepsilon = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] + 1} d\varepsilon$$

ainsi en utilisant le résultat donné dans l'énoncé pour l'intégrale on trouve

$$\begin{aligned} N &= \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \left(\int_0^{\mu} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon + \frac{\pi^2}{12\beta^2 \sqrt{\mu}} + \dots \right) \\ &= \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \left(\frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12\beta^2 \sqrt{\mu}} + \dots \right) \\ &= \frac{8\pi V}{3h^3} (2m\mu)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right) \end{aligned}$$

en utilisant l'expression de N trouvée à la question précédente on obtient

$$\frac{\mu}{\varepsilon_f} = \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right)^{-2/3}$$

Si $\mu \simeq \varepsilon_f$ alors $\frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2$ est toujours petit devant 1 et $\frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \simeq \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\varepsilon_f} \right)^2 = \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_f} \right)^2 \ll 1$ car la température de Fermi des métaux ordinaires est de l'ordre de 10^4 à 10^5 K donc T est toujours plus petite que T_f si le solide est cristallin. On peut donc écrire $\mu \simeq \varepsilon_f = k_B T_f$ dans la parenthèse et on obtient finalement

$$\mu \simeq \varepsilon_f \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_f} \right)^2 + \dots \right]$$

- (g) On a directement

$$U = \sum_i \varepsilon_i n_i \rightarrow N = \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon g(\varepsilon)}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] + 1} d\varepsilon = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] + 1} d\varepsilon$$

(h) On calcule l'intégrale en utilisant la formule

$$U = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{\exp[\beta(\varepsilon - \mu)] + 1} d\varepsilon = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \left(\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4\beta^2} \mu^{1/2} \right)$$

en utilisant le résultat précédent on obtient

$$U = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \left(\frac{2}{5} \varepsilon_f^{5/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_f} \right)^2 + \dots \right]^{5/2} + \frac{\pi^2}{4\beta^2} \varepsilon_f^{1/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_f} \right)^2 + \dots \right]^{1/2} \right)$$

en ne conservant que les termes en T^2 il vient

$$\begin{aligned} U &= \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \left(\frac{2}{5} \varepsilon_f^{5/2} \left[1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_f} \right)^2 + \dots \right] + \frac{\pi^2}{4} k_B^2 T^2 \varepsilon_f^{1/2} \right) \\ &= \varepsilon_f \left(\frac{8\pi V (2m)^{3/2}}{3h^3} \frac{3}{5} \varepsilon_f^{3/2} \left[1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_f} \right)^2 + \dots \right] + \frac{8\pi V (2m)^{3/2}}{3h^3} \frac{3\pi^2}{8} \frac{k_B^2 T^2}{\varepsilon_f^{1/2}} \right) \end{aligned}$$

On avait vu que

$$\frac{8\pi V}{3} = \frac{h^3}{(2m)^{3/2}} \frac{N}{\varepsilon_f^{3/2}}$$

en remplaçant il vient

$$U = \varepsilon_f \left(\frac{3N}{5} \left[1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_f} \right)^2 + \dots \right] + \frac{3N\pi^2}{8} \frac{k_B^2 T^2}{\varepsilon_f^2} \right)$$

soit

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{5} N \varepsilon_f \left(\left[1 - \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_f} \right)^2 + \dots \right] + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{T}{T_f} \right)^2 \right) \\ &= \lambda N \varepsilon_f \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_f} \right)^2 + \dots \right] \quad \text{avec } \lambda = \frac{3}{5}. \end{aligned}$$

(i) Par définition $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ et comme $\varepsilon_f = \varepsilon_f(N, V)$ il vient

$$\begin{aligned} C_V &= 3N \varepsilon_f \frac{\pi^2}{6} \frac{T}{T_f^2} + \dots \\ &= N k_B \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{T_f} \right) + \dots \end{aligned}$$

Pour une mole on a donc

$$C^e = R \frac{\pi^2}{2T_f} T = bT$$

(j) A basse température on lit $b = 2 \cdot 10^{-3} SI$, donc

$$R \frac{\pi^2}{2T_f} = b \implies \varepsilon_f = k_B T_f = \frac{k_B R \pi^2}{2b}$$

soit numériquement

$$\varepsilon_f = \frac{(1,38 \cdot 10^{-23}) \times 8,31 \times \pi^2}{2 \times (2 \cdot 10^{-3})} = 2,83 \times 10^{-19} \text{ J} = 1,8 \text{ eV}$$

B - Transition ordre/désordre dans un alliage métallique binaire

1. Propriétés statistiques.

(a) De façon triviale,

$$\text{Si } T \ll T_c \begin{cases} p_\alpha = 1 \\ p_\beta = 1 \end{cases} \quad \text{et si } T \gg T_c \begin{cases} p_\alpha = \frac{1}{2} \\ p_\beta = \frac{1}{2} \end{cases}$$

(b) Le paramètre $\sigma = 2p_\alpha - 1$ varie de $\sigma(T) = 1$ si $T \ll T_c$ jusqu'à $\sigma(T) = 0$ si $T \gg T_c$. Lorsque σ vaut 1 le système est ordonné et lorsqu'il vaut 0 il est désordonné. C'est ce que l'on peut appeler un paramètre d'ordre.

(c) Par définition $p_\alpha = \frac{N_A^\alpha}{N^\alpha}$ donc $\sigma = 2p_\alpha - 1 = \sigma = \frac{2N_A^\alpha}{N^\alpha} - 1$ d'où l'on tire $N_A^\alpha = \frac{1+\sigma}{2} N^\alpha = \frac{1+\sigma}{4} N$.

La définition de σ aurait également pu se faire à partir de $p_\beta = \frac{N_B^\beta}{N^\beta}$ on trouve donc pareillement $N_B^\beta = \frac{1+\sigma}{2} N^\beta = \frac{1+\sigma}{4} N$. On a de plus $N_A^\alpha + N_B^\beta = N/2$ soit $N_A^\alpha = \frac{1}{2} N - N_B^\beta = \frac{1-\sigma}{4} N$ et de même $N_B^\beta = \frac{1-\sigma}{4} N$.

(d) Il existe $C_{N^\alpha}^{N_A^\alpha}$ possibilités de placer N_A^α atomes A parmi les N^α sites α , ce sont des combinaisons car les atomes sont indiscernables. Ainsi

$$W_A^\alpha = \frac{N^\alpha!}{N_A^\alpha! (N^\alpha - N_A^\alpha)!} = \frac{(\frac{1}{2}N)!}{(\frac{1+\sigma}{4}N)! (\frac{1-\sigma}{4}N)!}$$

(e) Le calcul est complètement transposable et le résultat identique

$$W_B^\beta = \frac{N^\beta!}{N_B^\beta! (N^\beta - N_B^\beta)!} = \frac{(\frac{1}{2}N)!}{(\frac{1+\sigma}{4}N)! (\frac{1-\sigma}{4}N)!}$$

(f) En théorie, il reste à prendre en compte le nombre W_A^β de façons de placer les atomes A restant (au nombre de N_A^β) sur les sites β libres (au nombre de $N_{\text{libres}}^\beta = N^\beta - N_B^\beta$). On a donc

$$W_A^\beta = C_{N_{\text{libres}}^\beta}^{N_A^\beta} = \frac{(N^\beta - N_B^\beta)!}{N_A^\beta! (N^\beta - N_B^\beta - N_A^\beta)!} = \frac{(\frac{1-\sigma}{4}N)!}{(\frac{1-\sigma}{4}N)! (1)!} = 1$$

ce modèle est un peu fantaisiste à ce niveau mais bon... On trouve de même $W_B^\alpha = 1$. Finalement, le nombre total W de façons distinctes de placer les N atomes sur les différents sites du cristal est le produit de tous ces cas

$$W = W_A^\alpha \times W_B^\beta \times W_A^\beta \times W_B^\alpha = \left(\frac{(\frac{1}{2}N)!}{(\frac{1+\sigma}{4}N)! (\frac{1-\sigma}{4}N)!} \right)^2$$

2. Propriétés thermodynamiques.

(a) La formule de Boltzmann donne ici

$$S = k_B \ln W = 2k_B \ln \left[\frac{(\frac{1}{2}N)!}{(\frac{1+\sigma}{4}N)! (\frac{1-\sigma}{4}N)!} \right]$$

en utilisant la formule de Stirling il vient

$$\begin{aligned} S &= 2k_B \left[\frac{N}{2} \ln \left(\frac{N}{2} \right) - \frac{1+\sigma}{4} N \ln \left(\frac{1+\sigma}{4} N \right) - \frac{1-\sigma}{4} N \ln \left(\frac{1-\sigma}{4} N \right) \right] \\ &= Nk_B \left[\ln \left(\frac{N}{2} \right) - \frac{1+\sigma}{2} \ln \left(\frac{1+\sigma}{2} \right) - \frac{1+\sigma}{2} \ln \left(\frac{N}{2} \right) - \frac{1-\sigma}{2} \ln \left(\frac{1-\sigma}{2} \right) - \frac{1-\sigma}{2} \ln \left(\frac{N}{2} \right) \right] \\ &= -Nk_B \left[\frac{1+\sigma}{2} \ln \left(\frac{1+\sigma}{2} \right) + \frac{1-\sigma}{2} \ln \left(\frac{1-\sigma}{2} \right) \right] \quad \blacksquare \end{aligned}$$

(b) Par définition de l'énergie libre $F = U - TS$ on a donc

$$F = NTk_B \left(\frac{u_0}{\beta} - \frac{\sigma^2 u_1}{\beta} + \frac{1+\sigma}{2} \ln \left(\frac{1+\sigma}{2} \right) + \frac{1-\sigma}{2} \ln \left(\frac{1-\sigma}{2} \right) \right)$$

i. A l'équilibre $\left(\frac{\partial F}{\partial \sigma}\right)_{N,T} = 0$, soit

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \sigma}\right)_{N,T} = NTk_B \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) - \frac{2\sigma u_1}{\beta} \right] = 0$$

Ce qui conduit à

$$\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) = \frac{T_c}{T} \sigma \quad \text{avec } T_c = \frac{2u_1}{k_B}$$

ii. La fonction $\varphi(\sigma) = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) = \arg \tanh(\sigma)$ sa dérivée est $\varphi'(\sigma) = \frac{1}{1-\sigma^2}$ et donc $\varphi'(0) = 1$: la première bissectrice est tangente à $\varphi(\sigma)$ à l'origine comme on peut le voir sur la courbe. Les solutions d'équilibre correspondent à l'intersection entre $\varphi(\sigma)$ et la droite de pente $a = \frac{T_c}{T}$ passant par l'origine. La conclusion est claire :

- si $T < T_c$, il existe deux valeurs pour σ permettant de satisfaire la condition d'équilibre : $\sigma = 0$ (le désordre total) et $\sigma = \sigma_0 \in]0, 1]$ correspondant à un ordre partiel. Lorsque $T \rightarrow 0$ la pente est de plus en plus grande et l'intersection de plus en plus proche de $\sigma = 1$ qui correspond à l'ordre total. Une étude du signe de $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \sigma^2}\right)_{N,T}$ permet sans doute de montrer que l'équilibre $\sigma = 0$ est instable dans cette situation.
- si $T \geq T_c$, seule la valeur $\sigma = 0$ permet d'avoir un état d'équilibre.