**Examen du cours PA102 - Juin 2014**

Durée 1h30

# Courbe de sublimation d'un solide

On se propose d'établir l'équation de la courbe de sublimation $P(T)$ d'un solide à partir de données atomiques. On rappelle que les conditions d'équilibre entre deux phases (1) et (2) sont $T_1 = T_2$ et $\mu_1 = \mu_2$, où $\mu_i$ représente le potentiel chimique relatif à une particule de la phase $i$.

## 0.1 Potentiel chimique d'un gaz parfait monoatomique

On prend, pour la phase vapeur du solide, le modèle d'un gaz parfait de $N$ particules monoatomique à la température $T$ et obéissant à la **statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée**.

1. Rappeler la définition générale de la fonction de partition $Z$ et déterminer à l'équilibre dans la statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée l'expression l'énergie libre $F = U - TS$ de ce gaz. On exprimera $F$ en fonction de $N$, $T$ et de la fonction de partition $Z$.

2. L'énergie d'un atome du gaz étant relative à la translation seulement $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$, déterminer par le calcul l'expression de la fonction de partition $Z_t$.

3. Ecrire l'expression générale de la différentielle de l'énergie libre en variables $T, V, N$ et en déduire la pression $P$ et le potentiel chimique $\mu$ du gaz en fonction de $Z$.

4. Expliciter $P$ et $\mu$ en variables $T, V, N$.

5. En déduire l'expression de $\mu$ en variables $T$ et $P$. On introduira dans cette expression la masse molaire $M$ du gaz et la constante
$$i_0 = \ln \frac{(2\pi)^{3/2} k_B^{5/2}}{\mathcal{N}_A^{3/2} h^3}$$

## 0.2 Potentiel chimique d'un solide dans le modèle d'Einstein

Pour décrire la phase solide, on utilise le modèle d'Einstein dans lequel le solide est assimilé à un ensemble de $N'$ atomes localisés vibrant, autour de leur position d'équilibre comme des oscillateurs harmoniques à 3 dimension, indépendants et de même fréquence $\nu$. L'énergie de chaque atome est la somme d'une énergie de cohésion $\varepsilon_0$ et d'une énergie de vibration, on prendra $\varepsilon = \varepsilon_0 + \left(\frac{3}{2} + n_1 + n_2 + n_3\right) h\nu$ ou les entiers $n_i$ sont positifs ou nuls, **ces niveaux seront supposés non dégénérés**.

Dans ce modèle les atomes de ce solide sont placés en des positions bien déterminées et chaque mode de vibration est discernable, on utilise donc la **statistique de Maxwell-Boltzman non corrigée**. La température d'équilibre de ce solide est notée $T'$.

1. Déterminer l'expression de l'énergie libre du solide dans ce modèle en fonction de $N'$, $T'$ et de sa fonction de partition $Z'$.

2. Calculer $Z'$

3. En déduire l'expression de l'énergie libre du solide, on vérifiera qu'elle se sépare en deux termes dont l'un représente l'énergie de cohésion du solide. On introduira une température caractéristique $\theta = \dfrac{h\nu}{k_B}$.

4. Déterminer l'expression du potentiel chimique $\mu'(T')$ de la phase solide.

## 0.3 Courbe de sublimation du zinc

1. En écrivant les conditions d'équilibre entre la phase gazeuse et la phase solide, trouver l'équation de la courbe de sublimation sous la forme $\ln P = f(T)$.

2. En se plaçant dans le cas limite $T \gg \theta$, écrire à l'ordre $o(T^{-2})$ l'équation de la courbe de sublimation comme une relation donnant $\ln P$ en fonction de $T$, $M$, $i_0$, $\varepsilon_0$, $\theta$ et $k_B$.

3. On donne pour le zinc $\varepsilon_0 = -1,44\,\mathrm{eV}$, $m = 1,08 \times 10^{-25}\,\mathrm{kg}$ et $\theta = 240\,\mathrm{K}$. Vérifier que l'énergie de liaison est bien plus grande que l'énergie de vibration au zéro aboslu. En déduire que si $T \gg \theta$ la courbe de sublimation se met sous la forme
$$P(T) = \frac{\delta}{\sqrt{T}} e^{\frac{\theta_0}{T}}$$
où l'on exprimera $\theta_0$ en fonction de $\ell_0$ et $k_B$, puis $\delta$ en fonction de $m$, $\nu$ et $k_B$. On donnera les unités de $\delta$ et $\theta_0$ et on vérifiera l'homogénéité du résultat.

4. Calculer la pression à laquelle il faut se placer pour sublimer du zinc à $T = 550\,\mathrm{K}$. Commenter ce résultat.

Pour les applications numériques on rappelle que

- $k_B = 1,38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$
- $h = 6,62 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}$