

# TD6

1/ Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on sépare le mouvement des électrons de celui des noyaux

$$\hookrightarrow H = \hat{T}_N + \hat{T}_{e^-} + \hat{V}(r)$$

Il y a donc 3 nombres quantiques pour la translation  $(n_x, n_y, n_z)$  et 3 nombres quantiques pour l'état électronique  $(n, l, m_l)$ , donc 6 en tout.

2/ Énergie de translation de l'atome H de masse  $m$ :

$$E_{tr} = \frac{\hbar^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \text{ et } \Omega_{tr} = \Omega(n_x, n_y, n_z) \text{ (cf TD4)}$$

3/ Énergie électronique de H:

$$E_{el} = -\frac{R_H}{n^2} \text{ avec } R_H = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^3 c}$$

De plus, on a  $l \in [0, n-1]$  et  $m_l \in [-l, l]$ , soit  $2l+1$  valeurs.

$$\rightarrow \Omega_{el} = \sum_0^{n-1} (2l+1) = 2 \frac{(n-1)n}{2} + n = 2 \sum_0^{n-1} l + \sum_0^{n-1} 1 = n^2$$

Ainsi  $E = E_{tr} + E_{el}$  et  $\Omega = \Omega_{tr} \times \Omega_{el} = n^2 \Omega(n_x, n_y, n_z)$ .

3/  $Q(N, V, T) = \frac{q(V, T)^N}{N!}$  si les particules sont indépendantes et indiscernables

De plus, le milieu doit être dilué, i.e.  $N \ll \Omega$ . Ceci est généralement le cas car  $\Omega(n_x, n_y, n_z)$  est très grand.

$$4/ q(V, T) = \sum_{n_x, n_y, n_z} \sum_{n, l, m_l} e^{-\frac{E_{tr} + E_{el}}{k_B T}} = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\frac{E_{tr}}{k_B T}} \sum_{n, l, m_l} e^{-\frac{E_{el}}{k_B T}} = q_{tr} \times q_{el}$$

$$5/ T_{el} = \frac{3 \times 13,6}{4 \times 8,6278 \cdot 10^{-5}} = 1,18 \cdot 10^5 \text{ K}$$

$$6/ R = \frac{\Omega(n=2) e^{-\frac{E(n=2)}{k_B T}}}{\Omega(n=1) e^{-\frac{E(n=1)}{k_B T}}} = \frac{4 e^{-\frac{R_H}{4k_B T}}}{1 e^{-\frac{R_H}{k_B T}}} = 4 e^{-\frac{3R_H}{4k_B T}}, \text{ soit } R = 4 e^{-\frac{T_{el}}{T}}$$

$R = 4 e^{-\frac{118 \cdot 10^5}{300}} \approx 0$  et donc 1 seul état électronique peuplé à T ambiante, l'état fondamental.

7/ On a  $q_{el} = \sum_n n^2 e^{-\frac{R_H}{n^2 k_B T}} \approx e^{-\frac{R_H}{k_B T}}$  puisque seul l'état fondamental est peuplé aux températures habituelles. A T donnée,  $q_{el}$  est donc une constante et vaut  $e^{-\frac{4T_{el}}{3T}}$ .

$$\text{On a } U = k_B T^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} = k_B T^2 \frac{\partial \ln(q^N / N!)}{\partial T} = N k_B T^2 \left[ \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right]$$

et donc  $U = N k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln q_{tr}}{\partial T} + \frac{\partial \ln q_{el}}{\partial T} - \frac{U_{tr}}{T^2} \right) = U_{tr} + U_{el}$  (2)

$\Rightarrow U_{el} = N k_B T^2 \times \left( -\frac{4}{3} \frac{T_{el}}{T^2} \right) = -\frac{4}{3} N k_B T_{el}$  ( $= -NR_H$ ).

A  $T = 300 K$ , et pour  $N = N_A$ , on a  $U_{el} = -\frac{4}{3} \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,38066 \cdot 10^{-23} = -1,3 \cdot 10^6 J$ , qui correspond bien à  $-13,6 eV/at$ .

B) Pour un niveau d'énergie donné par  $(n_x, n_y, n_z, n_v, j)$ , on a les dégénérescences suivantes pour chacune des contributions:

\* translation:  $\Omega(n_x, n_y, n_z)$

\* vibration:  $g(n_v) \rightarrow g(n_v) = 1$  ( $C \approx 0$ ).

\* rotation: pour une valeur de  $j$  donnée, on a  $n_j \in [-j; j]$ , soit  $2j+1$  valeurs  $\Rightarrow g(j) = 2j+1$

La dégénérescence totale est donc  $(2j+1) \Omega(n_x, n_y, n_z)$ .

2) On a  $q = \sum_{n_x, n_y, n_z} \sum_{n_v} \sum_j (2j+1) \Omega(n_x, n_y, n_z) e^{-\frac{E}{k_B T}}$   
 $= \sum_{n_x, n_y, n_z} \Omega(n_x, n_y, n_z) e^{-\frac{E_{tr}(n_x, n_y, n_z)}{k_B T}} \sum_{n_v} e^{-\frac{E_{vib}(n_v)}{k_B T}} \sum_j (2j+1) e^{-\frac{E_{rot}(j)}{k_B T}}$

et donc  $q = q_{tr} \times q_{vib} \times q_{rot}$ .

3) C'est dans le terme de vibration. En effet,  $\omega$  provient de la forme d potentiel d'interaction:  $V(r) = V(r=r_0) + \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=r_0} (r-r_0) + \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r=r_0} (r-r_0)^2$   
 $-D_e \quad \leftarrow \quad 0 \quad \leftarrow \quad \omega$

Or  $D_e$  et  $\omega$  dépendent de l'état électronique  $\Rightarrow$  présence des  $e^-$  prise en compte de manière effective.

4)  $q_{tr} = \left( \frac{2\pi m_0 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$

5) On a  $E_\omega = (n_v + \frac{1}{2}) h\omega$  et si on place l'origine des énergies en  $n_v = 0$ , on a alors  $q_{vib} = e^{-\frac{h\omega}{2k_B T}} + e^{-\frac{3h\omega}{2k_B T}} + \dots$  et ainsi

$q_{vib} = \sum_{n_v=0}^{\infty} \left( e^{-\frac{h\omega}{k_B T}} \right)^{n_v} e^{-\frac{h\omega}{2k_B T}}$ . Comme  $\frac{h\omega}{k_B T} \ll 1$  si  $T \gg \Theta_{vib}$ , alors

$e^{-\frac{h\omega}{k_B T}} \ll 1$  et on a  $q_{vib} = \frac{e^{-\frac{h\omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\omega}{k_B T}}}$  (cf annexe par d'énergie).

En posant  $\Theta_v = \frac{h\omega}{k_B}$ , on obtient finalement  $q_{vib} = \frac{e^{-\frac{\Theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}}}$  ( $\omega = 2\pi\nu \Rightarrow \Theta_v = \frac{h\nu}{k_B}$ )

$$6) \theta_v^{\text{co}} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 64,68 \cdot 10^{12}}{1,38066 \cdot 10^{-23}} = \underline{3,1 \cdot 10^3 \text{ K}}$$

(3)

$$7) U_{\text{vib}} = N k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln q_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (\text{cf A.7})$$

$$= N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[ -\frac{\theta_v}{2T} - \ln(1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}) \right] = N k_B T^2 \left( \frac{\theta_v}{2T^2} - \frac{-\frac{\theta_v}{T^2} e^{-\frac{\theta_v}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} \right)$$

$$= N k_B T^2 \frac{\theta_v}{T^2} \left( \frac{1}{2} + \frac{e^{-\frac{\theta_v}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} \right) = N k_B \theta_v \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1} \right)$$

$$\text{Soit } U_{\text{vib}} = \frac{N k_B \theta_v}{2} + \frac{N k_B \theta_v}{e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1}$$

$$C_{v,\text{vib}} = T \left( \frac{\partial U_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_{V,N} = N k_B \theta_v \times \frac{\frac{\theta_v}{T^2} e^{\frac{\theta_v}{T}}}{(e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1)^2} = \left[ N k_B \left( \frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_v}{T}}}{(e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1)^2} \right]$$

8) Lorsque  $T \rightarrow +\infty$ , on a  $\frac{\theta_v}{T} \rightarrow 0$ . Pour simplifier les écritures, on pose  $x = \frac{\theta_v}{T}$ . Attention, ici nous allons raisonner en équivalents des fonctions qui apparaissent dans les différentes expressions à traiter. Dans le cas de  $C_{v,\text{vib}}$ , on montrera comment obtenir sa limite via un DL à l'ordre 2.

En  $x=0$ , on a  $e^{\pm x} \sim 1$ ,  $e^{\pm x} - 1 \sim \pm x$  et  $1 - e^{\pm x} \sim \mp x$

$$\text{Donc } \lim_{T \rightarrow +\infty} q_{\text{vib}} = \lim_{x \rightarrow 0} \left( \frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^{-x}} \right) = \lim_{x \rightarrow 0} \left( \frac{1}{x} \right) = \left[ \frac{T}{\theta_v} \right]$$

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} U_{\text{vib}} = \lim_{x \rightarrow 0} \left( \frac{N k_B \theta_v}{2} + \frac{N k_B \theta_v}{x} \right) = \lim_{T \rightarrow +\infty} \left( \frac{N k_B \theta_v}{2} + N k_B T \right) = \left[ N k_B T \right]$$

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} C_{v,\text{vib}} = \lim_{x \rightarrow 0} \left( N k_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \right) = \lim_{x \rightarrow 0} \left( N k_B e^x \right) = \left[ N k_B \right]$$

Si on veut connaître la manière dont  $C_{v,\text{vib}}$  converge à  $N k_B$ , nous devons procéder à un calcul de limite plus détaillé en passant par un DL à l'ordre 2 (en effet, on peut montrer que l'ordre 1 est nul en  $x=0$ ).

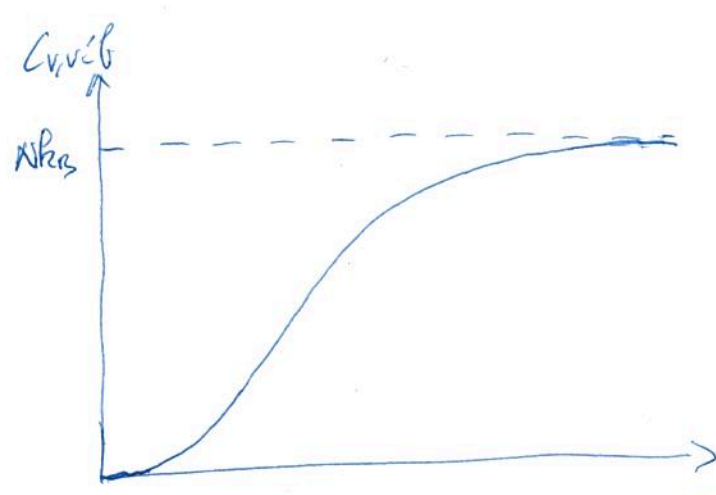
On a aussi  $C_{v,vib} = Nk_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = Nk_B \frac{1+x+\frac{x^2}{2}+o(x^2)}{(1+\frac{x}{2}+\frac{x^2}{6}+o(x^2))^2}$  (3pts)

$\frac{1}{1+x} = 1-x+x^2+o(x^2)$   $= Nk_B \frac{1+x+\frac{x^2}{2}+o(x^2)}{1+x+\frac{7}{12}x^2+o(x^2)}$  ← on se limite aux termes d'ordre 2.

$= Nk_B (1+x+\frac{x^2}{2}+o(x^2)) (1-(x+\frac{7}{12}x^2)+(\frac{7}{12}x^2)^2+o((x+\frac{7}{12}x^2)^2))$   
 → On conserve que l'ordre 1  
 $= Nk_B (1+x+\frac{x^2}{2}+o(x^2)) (1-x-\frac{7}{12}x^2+x^2+o(x^2))$

On ne conserve que l'ordre 2  $= Nk_B (1+x+\frac{x^2}{2}-x-x^2-\frac{7}{12}x^2+o(x^2))$   
 $= Nk_B (1-\frac{x^2}{12})$

On obtient donc  $\lim_{T \rightarrow \infty} C_{v,vib} = Nk_B \left(1 - \frac{\Theta_v}{12T}\right)$

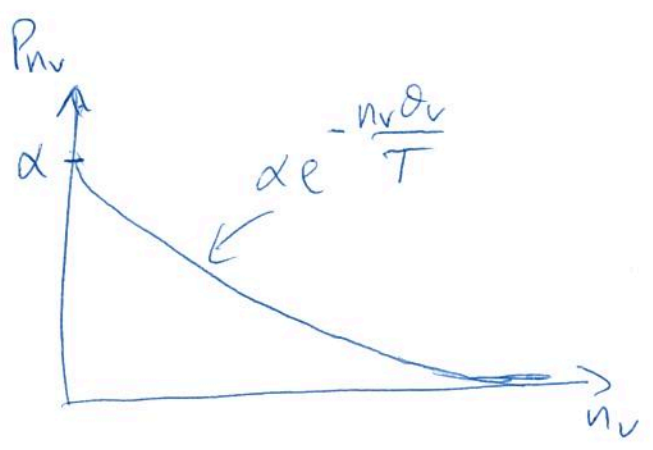


N.B.: On a  $Nk_B$  par degré de liberté. Comme CO n'a qu'un seul degré de liberté de vibration, on a donc  $C_{v,vib} \rightarrow Nk_B$  à haute T.

$g/P_{nv} = \frac{e^{-\frac{\epsilon(nv)}{k_B T}}}{q_{vib}} = \frac{\exp\left(-\left(nv+\frac{1}{2}\right)\frac{\Theta_v}{2T}\right)}{q_{vib}} = e^{-\left(nv+\frac{1}{2}\right)\frac{\Theta_v}{T}} \times \frac{1-e^{-\frac{\Theta_v}{T}}}{e^{-\frac{\Theta_v}{T}}}$

soit  $P_{nv} = e^{-\frac{nv\Theta_v}{T}} (1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}})$

A une température donnée,  $e^{-\frac{\Theta_v}{T}}$  est une constante  $\Rightarrow P_{nv} = \alpha e^{-\frac{nv\Theta_v}{T}}$  et



$$10/ \bar{P}_{n_v} = 1 - P_{n_v} \Rightarrow \left[ \bar{P}_0 \right] = 1 - P_0 = 1 - (1 - e^{-\frac{\epsilon_v}{T}}) = \left[ e^{-\frac{\epsilon_v}{T}} \right] \quad (4)$$

AT=300K,  $\bar{P}_0 \approx e^{-\frac{\epsilon_v}{T}} \approx 4,5 \cdot 10^{-5}$  et à T=0K,  $\bar{P}_0 = e^{-\infty} \approx 0,37$ . Donc à température ambiante, seul l'état fondamental est peuplé de façon significative.

11/ On a  $q_{rot} = \sum_J (2J+1) e^{-\frac{\epsilon^2}{2I} J(J+1) / k_B T}$ . En introduisant  $\theta_{rot} = \frac{\epsilon^2}{2k_B I}$ , on a donc

$$q_{rot} = \sum_J (2J+1) e^{-J(J+1) \frac{\theta_{rot}}{T}}$$

12/  $\theta_{rot} = \frac{(10^{-34})^2}{2 \times 1,38 \times 10^{-23} \times 1,45 \cdot 10^{-46}} = \frac{10^{-34}}{2 \times 1,38 \times 1,45 \cdot 10^{-69}} = \frac{10^{-34}}{3,96 \cdot 10^{-69}} = 2,50 \cdot 10^3 \text{ K} = 2,77 \text{ K}$

13/ A T=600K, l'écart en énergie entre 2 niveaux successifs j et j+1 vaut  $\Delta E_{rot} = [(j+1)(j+2) - j(j+1)] \frac{\theta_{rot}}{600} = (j+1) \frac{\theta_{rot}}{600} \ll 1$ . Donc  $\frac{\Delta E_{rot}}{k_B T} \ll 1$  et on peut donc passer de la somme discrète à une somme continue,  $E_{rot}(j)$  étant une fonction quasi-continue de j. Ainsi, on a pour T > 600K:

$$q_{rot} = \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1) \frac{\theta_{rot}}{T}} dj = \int_0^{\infty} -\frac{1}{\theta_{rot}} d\left( e^{-j(j+1) \frac{\theta_{rot}}{T}} \right) = \left[ \frac{1}{\theta_{rot}} e^{-j(j+1) \frac{\theta_{rot}}{T}} \right]_0^{\infty}$$

et donc  $q_{rot} = \frac{T}{\theta_{rot}}$ .

14/  $U_{rot} = N k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right)_{v,N} = N k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln(T/\theta_{rot})}{\partial T} \right)_{v,N} = N k_B T$

et  $C_{v,rot} = N k_B$

15/  $P_J = \frac{(2J+1) e^{-J(J+1) \frac{\theta_{rot}}{T}}}{q_{rot}} = \frac{(2J+1) \frac{\theta_{rot}}{T} e^{-J(J+1) \frac{\theta_{rot}}{T}}}{T/\theta_{rot}}$

$$\frac{\partial P_J}{\partial J} = \frac{2\theta_{rot}}{T} e^{-J(J+1) \frac{\theta_{rot}}{T}} - (2J+1)^2 \left( \frac{\theta_{rot}}{T} \right)^2 e^{-J(J+1) \frac{\theta_{rot}}{T}}$$

et on cherche  $\frac{\partial P_J}{\partial J} = 0$ , soit  $2 \frac{\theta_{rot}}{T} - (2J+1)^2 \left( \frac{\theta_{rot}}{T} \right)^2 = 0$ . On obtient donc

$$J = \frac{1}{2} \left( \sqrt{\frac{2T}{\theta_{rot}}} - 1 \right) \quad J_{300K} = \frac{1}{2} \left( \sqrt{\frac{2 \times 300}{2,77}} - 1 \right) = \frac{19}{2} \approx 9,5$$

16/ A T au hant, il y a donc de nombreux niveaux translationnels et vibrationnels occupés alors que seul l'état fondamental vibrationnel est occupé. On peut donc considérer que l'oscillateur ne vibre pas mais qu'il tourne avec un mouvement de rotation classique.

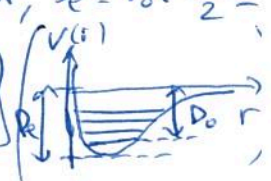
$$17/ U(N, V, T) = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln [q(V, T)^N / N!]}{\partial T} \right)_{V, N}$$

$$= N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \ln T + \ln V + \ln \left( \frac{8\pi^2 I k_B}{h^2} \right) + \ln T - \frac{\theta_V}{2T} - \ln(1 - e^{-\frac{\theta_V}{T}}) + \ln \omega_{\text{vib}} + \frac{D_e}{k_B T} + \ln \omega_{\text{nucl}} - \ln N! \right)$$

$$= N k_B T^2 \left( \frac{3}{2} \times \frac{1}{T} + \frac{1}{T} + \frac{\theta_V}{2T^2} + \frac{\frac{\theta_V}{T} e^{-\frac{\theta_V}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_V}{T}}} - \frac{D_e}{k_B T^2} \right)$$

et donc  $U(N, V, T) = N k_B T \left( \frac{5}{2} + \frac{\theta_V}{2T} + \frac{\frac{\theta_V}{T}}{e^{\frac{\theta_V}{T}} - 1} - \frac{D_e}{k_B T} \right)$ . Or,  $D_e = D_0 + \frac{h\nu}{2} = D_0 + \frac{k_B \theta_V}{2}$ .

Donc  $U(N, V, T) = N k_B T \left( \frac{5}{2} + \frac{\theta_V}{2T} + \frac{\frac{\theta_V}{T}}{e^{\frac{\theta_V}{T}} - 1} - \frac{D_0}{k_B T} \right)$



$$18/ C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[ N k_B T \left( \frac{5}{2} + \frac{\theta_V/T}{e^{\theta_V/T} - 1} - \frac{D_0}{k_B T} \right) \right] = N k_B \left( \frac{5}{2} + \frac{\theta_V/T}{e^{\theta_V/T} - 1} - \frac{D_0}{k_B T} \right) + N k_B T \left( \frac{-\frac{\theta_V}{T^2} (e^{\theta_V/T} - 1) - \frac{\theta_V}{T} \left( -\frac{\theta_V}{T^2} \right) e^{\theta_V/T}}{(e^{\theta_V/T} - 1)^2} + \frac{D_0}{k_B T^2} \right)$$

$$= N k_B \left( \frac{5}{2} + \frac{\theta_V/T}{e^{\theta_V/T} - 1} - \frac{D_0}{k_B T} \right) + N k_B T \left( \frac{-\frac{\theta_V}{T^2} e^{\frac{\theta_V}{T}} (1 - \frac{\theta_V}{T}) + \frac{\theta_V}{T^2}}{(e^{\theta_V/T} - 1)^2} + \frac{D_0}{k_B T^2} \right)$$

$$= N k_B \left( \frac{5}{2} + \frac{\theta_V/T}{e^{\theta_V/T} - 1} + \frac{\theta_V}{T (e^{\theta_V/T} - 1)^2} [1 - e^{\frac{\theta_V}{T}} (1 - \frac{\theta_V}{T})] \right) + \frac{D_0}{k_B T}$$

$$= N k_B \left\{ \frac{5}{2} + \frac{\theta_V/T}{e^{\theta_V/T} - 1} + \frac{\theta_V}{T (e^{\theta_V/T} - 1)^2} [1 - e^{\frac{\theta_V}{T}} (1 - \frac{\theta_V}{T})] \right\} + \frac{D_0}{k_B T}$$

$$= N k_B \left\{ \frac{5}{2} + \frac{\theta_V/T}{e^{\theta_V/T} - 1} + \frac{(\frac{\theta_V}{T})^2 e^{\theta_V/T}}{(e^{\theta_V/T} - 1)^2} \right\} = N k_B \left( \frac{5}{2} + \frac{(\frac{\theta_V}{T})^2 e^{\theta_V/T}}{(e^{\theta_V/T} - 1)^2} \right)$$

→ A très haute température,  $\frac{\theta_V}{T} \rightarrow 0$  et  $e^{\frac{\theta_V}{T}} \approx 1 + \frac{\theta_V}{T} \Rightarrow C_V \approx N k_B \left( \frac{5}{2} + \frac{(\frac{\theta_V}{T})^2}{(1 + \frac{\theta_V}{T} - 1)^2} \right) = N k_B \left( \frac{5}{2} + \frac{\theta_V}{T} \right) \approx \frac{7}{2} N k_B$

et donc  $C_V \approx N k_B \left( \frac{5}{2} + \frac{\theta_V}{2T} \right) \approx \frac{7}{2} N k_B$

ok cf 3 p 15 On prend le DL à l'ordre 2 de  $x^2 e^x$

A  $T = 300K$ , on a  $C_V = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \times \frac{10^2 e^{10}}{(e^{10} - 1)^2} = \frac{5}{2} N k_B + 3 \cdot 10^{-3} N k_B \approx \frac{5}{2} N k_B$

les OK.

2) Dans un cristal, l'amplitude des vibrations de chaque atome (6) autour de sa position d'équilibre est faible, autrement dit chaque atome occupe un site précis. On peut donc les discerner.

$$\begin{aligned}
 2) \quad Q(N, V, T) &= q(V, T)^N = \left( \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-(-V_0 + [(n_x+1/2) + (n_y+1/2) + (n_z+1/2)] \hbar \omega_E) / k_B T} \right)^N \\
 &= \left( e^{-\frac{V_0}{k_B T}} \sum_{n_x} e^{-\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} n_x} \sum_{n_y} e^{-\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} n_y} \sum_{n_z} e^{-\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} n_z} \right)^N \\
 &= e^{-\frac{NV_0}{k_B T}} \left[ e^{-\frac{3\hbar \omega_E}{k_B T}} \left( \sum_n e^{-\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} n} \right)^3 \right]^N = e^{-\frac{NV_0}{k_B T}} \left( e^{-\frac{\hbar \omega_E}{2k_B T}} \right)^{3N} \left[ \sum_n \left( e^{-\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} n} \right) \right]^3 \\
 &= \left[ e^{-\frac{NV_0}{k_B T}} \left( \frac{e^{-\frac{\hbar \omega_E}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}}} \right)^{3N} \right] \left( e^{-\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}} < 1 \right).
 \end{aligned}$$

3) En posant  $\theta_E = \frac{\hbar \omega_E}{k_B}$ , on a  $Q(N, V, T) = e^{-\frac{NV_0}{k_B T}} \left( \frac{e^{-\frac{\theta_E}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_E}{T}}} \right)^{3N}$ .

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \boxed{U} &= k_B T^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{V_0}{k_B T} - 3 \frac{\theta_E}{2T} - 3 \ln(1 - e^{-\frac{\theta_E}{T}}) \right) \\
 &= N k_B T^2 \left( -\frac{V_0}{k_B T^2} + \frac{3\theta_E}{2T^2} + 3 \frac{\frac{\theta_E}{T^2} e^{-\frac{\theta_E}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_E}{T}}} \right) = \boxed{-NV_0 + 3N k_B \theta_E \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1} \right)}
 \end{aligned}$$

$$\boxed{C_V} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_N = 3N k_B \theta_E * \frac{\frac{\theta_E}{T^2} e^{-\frac{\theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1)^2} = \boxed{3N k_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1)^2}}$$

4) A haute température,  $\frac{\theta_E}{T} \rightarrow 0$  et  $e^{\frac{\theta_E}{T}} \rightarrow 1 + \frac{\theta_E}{T}$ , donc

$$C_V^{HT} \approx 3N k_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{1 + \frac{\theta_E}{T}}{\left(1 + \frac{\theta_E}{T} - 1\right)^2} \approx 3N k_B \left(1 + \frac{\theta_E}{T}\right) \approx 3N k_B, \text{ ce qui est en}$$

accord avec les observations expérimentales.

A basse température,  $\frac{\theta_E}{T} \rightarrow \infty$  et  $e^{\frac{\theta_E}{T}} \gg 1$ , donc

$$C_V^{BT} \approx 3N k_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}}. \text{ On obtient bien que } C_V^{BT} \text{ tend vers } 0 \text{ lorsque } T \text{ tend vers } 0 \text{ mais pas en } T^3 \text{ comme observé}$$

expérimentalement.

(NB: En fait, cette mauvaise description à basse T provient du fait que le modèle d'Einstein considère  $k_B \theta_E$  atomes comme des oscillateurs harmoniques vibrant tous la même fréquence  $\omega_E$ . Il suffit d'abandonner cette hypothèse et de considérer un spectre de  $3N-6$  fréquences accessibles aux atomes du réseau pour retrouver un comportement en  $T^3$  à basse T: c'est le modèle de Debye.