TD7

1°/ les particules du solide sont discernables $\Rightarrow Q_s(N_s,V,T) = q_s(V,T)^{N_s}$
et donc $\boxed{Q(N_s,V,T) = e^{\frac{N_s V_0}{k_B T}} \left(\dfrac{e^{-\frac{\theta_E}{2T}}}{1-e^{-\frac{\theta_E}{T}}}\right)^{3N_s}}$

2°/ les particules du gaz sont indiscernables $\Rightarrow Q_g(N_g,V,T) = \dfrac{q_g(V,T)^{N_g}}{N_g!}$.
Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, on a ~~donc~~ $q_g(V,T) \simeq \dfrac{V}{\Lambda^3}$,
les électrons étant thermalisés $\Rightarrow \boxed{q_g(V,T) = \left(\dfrac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V}$.

3°/ $\boxed{F_s} = -k_B T \ln Q_s = \boxed{-N_s V_0 - 3N_s k_B T \ln\left(\dfrac{e^{-\frac{\theta_E}{2T}}}{1-e^{-\frac{\theta_E}{T}}}\right)}$

$\boxed{F_g} = -k_B T \ln Q_g = \boxed{-k_B T\left\{N_g \ln\left[\left(\dfrac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V\right] - \ln N_g!\right\}}$

et $\boxed{F = F_s + F_g}$

4°/ D'après 3°/, pour un couple (N_s, N_g) donné, on a $F = -k_B T \ln Q(N,V,T)$ et
$F = -k_B T \ln\left[Q_s(N_s,V,T) \times Q_g(N_g,V,T)\right]$ et donc $Q(N,V,T) = Q_s(N_s,V,T) \times Q_g(N_g,V,T)$.
Comme N_s et N_g peuvent varier de 0 à N, ~~respectivement~~, la fonction de partition totale
~~est~~ finalement $\boxed{Q_{tot}(N,V,T) = \sum_{N_g=0}^{N} Q_s(N-N_g,V,T)\, Q_g(N_g,V,T)}$.

5°/ la configuration avec N_g particules de gaz correspond à la partition
$Q_s(N-N_g,V,T) \times Q_g(N_g,V,T)$ et on a donc

$$\boxed{\mathcal{P}(N_g) = \frac{Q_s(N-N_g,V,T)\,Q_g(N_g,V,T)}{\sum_{N_g=0}^{N} Q_s(N-N_g,V,T)\,Q_g(N_g,V,T)}} = \boxed{\frac{q_s^{N-N_g}\,\frac{q_g^{N_g}}{N_g!}}{\sum_{N_g=0}^{N} q_s^{N-N_g}\,\frac{q_g^{N_g}}{N_g!}}}$$

$\#\ dF = 0 = \mu_g dN_g + \mu_s dN_s$
$= \left.\dfrac{\partial F_g}{\partial N_g}\right|_{V,T,N_s} dN_g + \left.\dfrac{\partial F_s}{\partial N_s}\right|_{V,T,N_g} dN_s$
$= \left.\dfrac{\partial F_g}{\partial N_g}\right|_{V,T,N_s} dN_g + \left.\dfrac{\partial F_s}{\partial N_g}\right|_{V,T,N_s} dN_g$
$= \left.\dfrac{\partial F_g}{\partial N_g}\right|_{V,T,(N-N_g)} dN_g + \left.\dfrac{\partial F_s}{\partial N_g}\right|_{V,T,(N-N_g)} dN_g$
$= \left.\dfrac{\partial (F_g+F_s)}{\partial N_g}\right|_{V,T} dN_g$

6°/ On doit avoir $\mu_s = \mu_g$ à l'équilibre, soit $\left(\dfrac{\partial F_s}{\partial N_s}\right)_{V,T} = \left(\dfrac{\partial F_g}{\partial N_g}\right)_{V,T}$.
Or $N = N_s + N_g$, donc on a $\left(\dfrac{\partial F_g}{\partial N_g}\right)_{V,T} = -\left(\dfrac{\partial F_s}{\partial N_g}\right)_{V,T}$ et $\left(\dfrac{\partial(F_g+F_s)}{\partial N_g}\right)_{V,T} = 0$.
Finalement, on obtient $\left(\dfrac{\partial F}{\partial N_g}\right)_{V,T} = 0$. $\boxed{\text{F doit donc être minimale}}$

ou bien... c'est ce qu'on attend

7°/ Pour un couple (N_s, N_g) donné, on a $F = -k_B T \ln\left[Q_s(N-N_g,V,T)Q_g(N_g,V,T)\right]$

et donc $F = -k_B T \ln\left[\mathcal{S}(N_g)\underbrace{\sum_{N_g=0}^{N} Q_s(N-N_g,V,T)Q_g(N_g,V,T)}_{\text{cste}}\right]$. On a alors

$\left(\frac{\partial F}{\partial N_g}\right)_{V,T} = 0 \iff -k_B T \sum_{N_g=0}^{N} Q_s(N-N_g,V,T)\,Q_g(N_g,V,T)\left(\frac{\frac{\partial \mathcal{S}(N_g)}{\partial N_g}}{\mathcal{S}(N_g)}\right)_{V,T} = 0$ et

donc $\iff \left(\frac{\partial \mathcal{S}(N_g)}{\partial N_g}\right)_{V,T} = 0$. La condition de minimum sur F

conduit donc bien à une condition de maximum sur $\mathcal{S}(N_g)$.

8°/ $\left(\frac{\partial \mathcal{S}(N_g)}{\partial N_g}\right)_{V,T} = 0 = \left(\frac{\partial \ln\left[Q_s(N-N_g,V,T)Q_g(N_g,V,T)\right]}{\partial N_g}\right)_{V,T} = \frac{\partial}{\partial N_g}\left((N-N_g)\ln q_s + N_g \ln q_g - \ln N_g!\right)_{V,T}$,

Soit $-\ln q_s + \ln q_g - \ln N_g = 0$ et donc $\boxed{N_g = \frac{q_g}{q_s}}$.

9°/ On a $N_g = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V e^{-\frac{V_0}{k_B T}}\left(\frac{e^{-\frac{\theta_E}{2T}}}{1-e^{-\frac{\theta_E}{T}}}\right)^{-3}$. Donc N_g est proportionnel à V

et s'il existe un équilibre solide ⇆ gaz dans l'enceinte, alors on doit

avoir $N_g < N$. Donc $\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V e^{-\frac{V_0}{k_B T}}\left(\frac{e^{-\theta_E/2T}}{1-e^{-\theta_E/T}}\right)^{-3} < N$, soit

$$\boxed{V_{max} = N\left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2} e^{\frac{V_0}{k_B T}}\left(\frac{e^{-\theta_E/2T}}{1-e^{-\theta_E/T}}\right)^{3}}.$$

10°/ On a $\boxed{K} = \frac{P_g}{P^\circ} = \frac{N_g k_B T}{P^\circ V} = \boxed{\frac{q_g}{q_s}\frac{k_B T}{P^\circ V}}$

et $K = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cancel{V} e^{-\frac{V_0}{k_B T}}\left(\frac{e^{-\frac{\theta_E}{2T}}}{1-e^{-\frac{\theta_E}{T}}}\right)^{-3}\frac{k_B T}{P^\circ \cancel{V}} = \underline{f(T)}$.

11°/ $\mu_g = \left(\frac{\partial F_g}{\partial N_g}\right)_{V,T} = -k_B T\left(\frac{\partial \ln \frac{q_g^{N_g}}{N_g!}}{\partial N_g}\right)_{V,T} = -k_B T(\ln q_g - \ln N_g) = -k_B T \ln\frac{q_g}{N_g}$, soit

$\mu_g = -k_B T \ln\left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\frac{V}{N_g}\right] = -k_B T \ln\left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)\frac{k_B T}{P}\right]$ et on retrouve

$\boxed{\mu_g = k_B T \ln\left(\frac{\Lambda^3 P^\circ}{k_B T}\right) + k_B T \ln\frac{P}{P^\circ}}$.

$\boxed{\mu_s} = \left(\frac{\partial F_s}{\partial N_s}\right)_{V,T} = -k_B T\left(\frac{\partial \ln q_s^{N_s}}{\partial N_s}\right)_{V,T} = -k_B T \ln q_s = \boxed{-V_0 - 3k_B T \ln\frac{e^{-\frac{\theta_E}{2T}}}{1-e^{-\frac{\theta_E}{T}}}}$. μ_s

ne dépend donc que de T, soit $\underline{\mu_s = \mu_s^\circ(T)}$.

12°/ Déjà fait à la question 6 mais on recommence dans l'autre sens ! (3)

$\left(\frac{\partial F}{\partial N_g}\right)_{V,T} = 0 = \frac{\partial(F_g+\partial F_s)}{\partial N_g} = \frac{\partial F_g}{\partial N_g} + \frac{\partial F_s}{\partial N_g} = \frac{\partial F_g}{\partial N_g} - \frac{\partial F_s}{\partial N_s}$ puisque $N = N_s + N_g = cste$. On retrouve bien $\underline{\mu_s = \mu_g}$ à l'équilibre.

13°/ A l'équilibre, on a $\mu_s^\circ(T) = \mu_g^\circ(T) + k_B T \ln \frac{P_{sat}}{P^\circ}$ et donc

$$P_{sat} = P^\circ \exp\left[\frac{\mu_s^\circ(T) - \mu_g^\circ(T)}{k_B T}\right] = P^\circ \exp\left[-\frac{V_0 + 3k_BT\ln\frac{e^{-\frac{\theta_E}{2T}}}{1-e^{-\frac{\theta_E}{T}}} + k_BT\ln\left(\frac{\Lambda^3 P^\circ}{k_BT}\right)}{k_BT}\right]$$

Soit $$\boxed{P_{sat} = \frac{k_B T}{\Lambda^3} e^{-\frac{V_0}{k_BT}} \left(\frac{e^{-\frac{\theta_E}{2T}}}{1-e^{-\frac{\theta_E}{T}}}\right)^{-3}} \quad (= f(T))$$