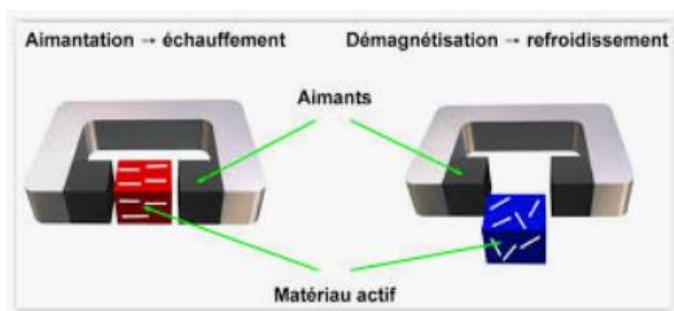




MP1

$$S = k \cdot \log W$$

Éléments de thermodynamique statistique



fatimahaddani7@gmail.com

18 mars 2020

Physique statistique

=

du microscopique

au

macroscopique



I. Facteur de Boltzmann

1. Définitions

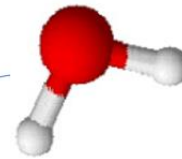
Considérons un verre contenant 10 cl d'eau pure. L'eau pèse 100 g, se trouve à une pression ambiante de 1 atm et à une température de 20 °C. Elle est constituée de $3,3 \cdot 10^{24}$ particules (des molécules de H_2O qui font environ un angström, soit $10^{-10} m$) qui tournent, vibrent et se déplacent dans tous les sens. Leur vitesse est de l'ordre de 640 m/s, mais comme il n'y a que quelques angströms entre deux particules, les chocs sont très fréquents.



Fluid au repos (V, p, T)



élément de volume $d\tau = 1\mu m^3$
constitué de $3,3 \cdot 10^{10}$ molécules d'eau



molécule de H_2O ,
environ $10^{-10} m, v \approx 640 m/s$

Dans la description d'un système matériel on considère trois types d'échelle :

Échelles macroscopiques, c'est notre échelle d'observation et de mesure direct.

Échelles microscopiques c'est l'échelle des molécules.

La très grande différence d'ordre de grandeur entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique intervenant dans un système permet de définir une échelle intermédiaire appelée mésoscopique.

Échelles mésoscopiques est une échelle de longueur à la fois très grande devant l'échelle microscopique et très petite devant l'échelle macroscopique

L'objet de la thermodynamique statistique est d'expliquer les propriétés macroscopiques à partir des propriétés microscopiques des constituants du système.

2. Énergie potentielle : Modèle de l'atmosphère isotherme

On considère un gaz isotherme à la température T à l'équilibre dans un champ de pesanteur uniforme. L'équilibre mécanique d'une tranche de gaz de surface S , d'épaisseur dz à la cote z (axe des z orienté vers le haut selon la verticale du lieu), résulte de la compensation sur le volume $S dz$ de la force de pesanteur et des forces de pression exercées sur les surfaces du volume par les tranches de gaz avoisinantes.

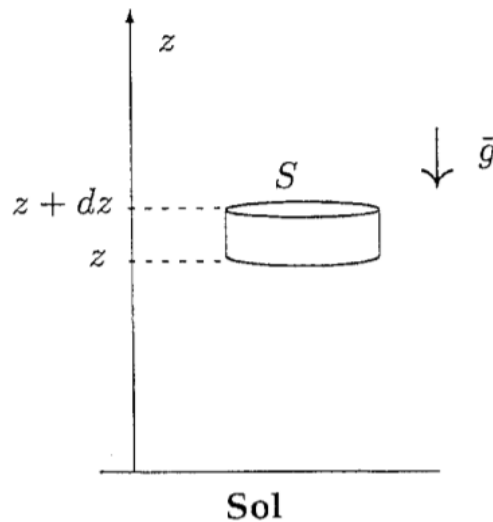


Figure 1 - tranche de fluide dans le champ de pesanteur

Dans cette tranche de gaz où la densité particulière est $n(z)$, la masse de gaz est $mn(z)S dz$ (où m est la masse moyenne des molécules composant l'air) et la force de pesanteur (projetée sur l'axe z) vaut $-gmn(z)S dz$ (où g est la valeur absolue de l'accélération de la pesanteur). Cette force de pesanteur doit s'opposer aux forces de pression, dont le bilan (toujours projeté sur l'axe z) est

$$Sp(z) - Sp(z + dz) = -S \frac{dp}{dz} dz$$

En utilisant l'équation des gaz parfaits : $p(z) = n(z)k_B T$ ($k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$) pour la dernière égalité.

On en déduit l'équation d'équilibre du gaz :

$$-gm n(z)S dz - Sk_B T \frac{dn(z)}{dz} dz = 0$$

qui s'intègre en :

$$n(z) = n_0 e^{\frac{-mgz}{k_B T}}$$

où n_0 est la densité de particules au sol. En utilisant la loi des gaz parfaits, on trouve immédiatement l'expression de la pression atmosphérique en fonction de l'altitude :

$$p(z) = p_0 e^{\frac{-mgz}{k_B T}}$$

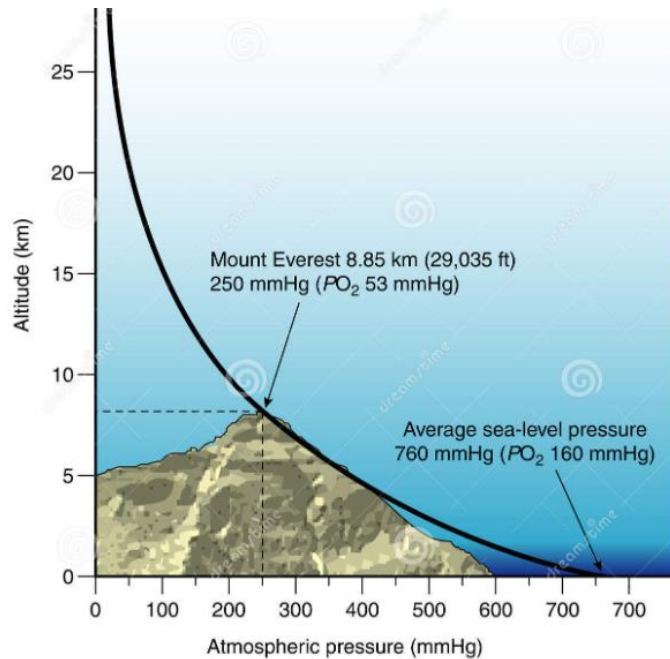


Figure 2- Profil de pression dans les premières couches de l'atmosphère

On remarque qu'une particule prise au hasard a une *probabilité d'être à l'altitude z* qui est proportionnelle à

$$e^{\frac{-mgz}{k_B T}} = e^{\frac{-(\text{énergie potentielle})}{k_B T}}$$

Ce résultat est le premier contact avec le **facteur de Boltzmann** qui, comme nous allons le voir dans ce cours, est omniprésent dans la description de la répartition statistique des particules dans un système en équilibre thermodynamique en contact avec un thermostat.

Ex01 : Déterminer le nombre de particules, et l'énergie potentielle totale dans une colonne d'air infiniment haute de $1m^2$ de section supposée isotherme à $T = 300 K$. Pour faire ce calcul, est-il raisonnable de supposer g constant ?

3. Poids de Boltzmann d'une particule indépendante à l'équilibre avec un thermostat

Considérons un système (S) de particules indépendantes, en équilibre avec un thermostat de température T.

La probabilité de trouver une particule dans un état d'énergie ϵ est proportionnelle au

facteur de Boltzmann $e^{\frac{-\epsilon}{k_B T}}$:

$$P(\epsilon) = \text{Constante} \times e^{\frac{-\epsilon}{k_B T}}$$

La constante est déterminée par la condition de normalisation.

II. Systèmes à spectre discret d'énergies

1. Probabilité d'occupation d'un état d'énergie par une particule indépendante

D'après la loi de Boltzmann, la probabilité d'occupation d'un état d'énergie ε_i est :

$$P(\varepsilon_i) = \frac{g_i}{Z} e^{-\beta\varepsilon_i}$$

où g_i est la dégénérescence c'est à dire le nombre d'états quantiques d'énergie ε_i ($g_i = 1$ pour un état d'énergie non dégénéré), $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et Z est la fonction de partition définie à partir de la condition de normalisation $\sum_{\text{états d'énergie}} P(\varepsilon_i) = 1$ par :

$$Z = \sum g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

2. Propriétés thermodynamiques

2.1. Population d'un état d'énergie :

$N_i = N \times P(\varepsilon_i)$ où N est le nombre total des particules du système.

On peut déduire le rapport des populations de deux niveaux d'énergie ε_i et ε_j :

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}$$

2.2. Énergie moyenne d'une particule, et énergie interne du système

L'énergie d'une particule du système varie aléatoirement, sa valeur moyenne dans le temps est :

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \sum_{\text{états d'énergie}} \varepsilon_i P(\varepsilon_i) \\ \langle \varepsilon \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{\text{états d'énergie}} \varepsilon_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \\ \langle \varepsilon \rangle &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\text{états d'énergie}} g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \\ \langle \varepsilon \rangle &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \\ \langle \varepsilon \rangle &= -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \end{aligned}$$

Les fluctuations de l'énergie d'une particule sont caractérisées par la variance:

$Var(\text{particule}) = \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2$ ou écart quadratique $\sigma(\text{particule}) = \sqrt{Var(\text{particule})}$

Avec

$$Var(particule) = \frac{1}{Z} \sum_{\text{états d'énergie}} \varepsilon_i^2 g_i e^{-\beta \varepsilon_i} - \left(\frac{1}{Z} \sum_{\text{états d'énergie}} \varepsilon_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right)^2$$

L'énergie interne U du système utilisée en thermodynamique est égale à l'énergie du système macroscopique : $U = N \langle \varepsilon \rangle = -N \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}$

Puisque la variance d'une somme de variables aléatoires indépendantes est égale à la somme de leurs variances, on peut déduire les fluctuations de l'énergie interne du système à partir de celles d'une particule :

$$Var(système) = N \times Var(particule)$$

$$\sigma(particule) = \sqrt{N} \times Var(particule)$$

2.3. Capacité calorifique à volume constant

$$C_V = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \longrightarrow C_V = -\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_V \times \frac{d\beta}{dT} \longrightarrow C_V = Nk_B \beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2}\right)_V$$

3. Système à deux niveaux d'énergie non dégénérés

On s'intéresse au cas particulier où les particules ont uniquement deux états quantiques. Comme exemple, on considère un solide paramagnétique. Une approximation simple est de ramener ce système à une assemblée de N spins $1/2$ fixés sur un réseau et qui peuvent s'orienter librement et sans interactions. On pose μ_i la projection du moment magnétique du spin $i = \pm \frac{1}{2}$ ou encore *Up et Down* selon l'axe des z , μ_i ne peut prendre que deux valeurs :

$$\mu_i = \pm \mu_B \text{ où } \mu_B \text{ est le magnéton de Bohr.}$$

On suppose que le système est plongé dans un champ magnétique extérieur B aligné selon l'axe des z . L'énergie d'un moment magnétique est alors :

$$\varepsilon_i = -\mu_i \cdot B$$

Cette énergie est négative quand le moment magnétique est dans le même sens que le champ B (Spin Up) et est positive quand il est dans le sens opposé (Spin Down).



3.1. Probabilités et populations moyennes des deux états

$$P(\varepsilon_1) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_1} \quad \text{et} \quad P(\varepsilon_2) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_2}$$

$$P(\varepsilon_1) + P(\varepsilon_2) = 1 \quad \longrightarrow \quad Z = e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2} \quad \text{avec } \varepsilon_2 = -\varepsilon_1 = \frac{\Delta}{2} = \mu_B B$$

$$\text{D'où } Z = 2\cosh\left(\beta\frac{\Delta}{2}\right)$$

On en déduit les populations moyennes des deux états :

$$N_1 = N \frac{e^{\beta\frac{\Delta}{2}}}{2\cosh\left(\beta\frac{\Delta}{2}\right)} \quad \text{et} \quad N_2 = N \frac{e^{-\beta\frac{\Delta}{2}}}{2\cosh\left(\beta\frac{\Delta}{2}\right)}$$

Le rapport des populations des deux niveaux est : $N_1/N_2 = e^{\beta\Delta}$.

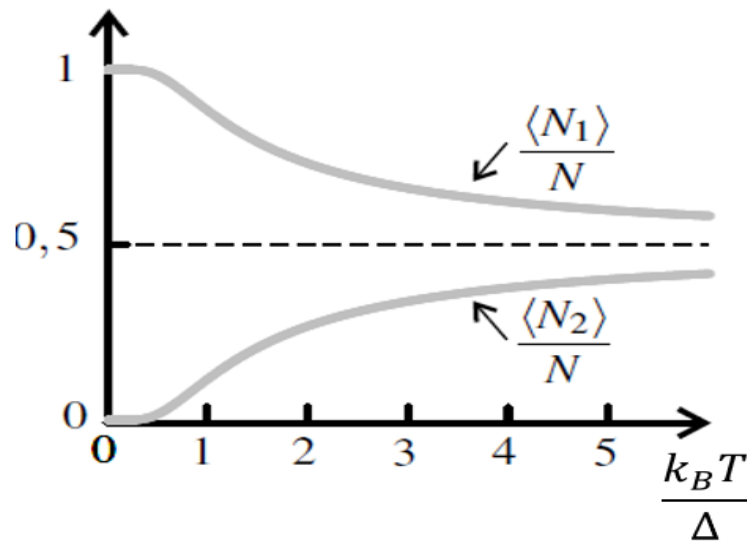


Figure 3- Populations moyennes des deux niveaux d'énergie

La figure 3 représente populations moyennes des deux niveaux d'énergie en fonction de la température.

On observe que :

(a) pour $\frac{k_B T}{\Delta} \ll 1$ (basses températures ou champ magnétique intense), le niveau excité n'est quasiment pas peuplé et $N_1 \approx N$ et $N_2 \approx 0$;

(b) pour $\frac{k_B T}{\Delta} \gg 1$ (haute température ou faible champ magnétique) , les deux niveaux sont à peu près également peuplés et $N_1 \approx N_2$.

3.2. Energie totale du système

L'énergie totale du système est simplement la somme des énergies des moments magnétiques :

$$\langle E_{\text{système}} \rangle = N \langle E_{\text{particule}} \rangle = N(\varepsilon_1 P(\varepsilon_1) + \varepsilon_2 P(\varepsilon_2)) = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2$$

en remplaçant N_1 et N_2 par leurs expressions , on trouve :

$$\langle E_{\text{système}} \rangle = -N \frac{\Delta}{2} \tanh\left(\beta \frac{\Delta}{2}\right)$$

La figure 4 montre les variations de l'énergie totale du système en fonction de la température, ce qui implique quelques commentaires :

(a) L'énergie est toujours négative parce que le niveau de plus basse énergie ($-\varepsilon$) est, à toute température, plus peuplé que le niveau de plus haute énergie ($+\varepsilon$).

(b) L'énergie est fonction croissante de la température car plus la température augmente plus la proportion de particules dans le niveau de plus haute énergie augmente.

(c) Lorsque la température tend vers 0, la formule montre que l'énergie tend vers $-N\varepsilon$, ce qui correspond bien au fait que toutes les particules sont dans l'état de plus basse énergie ($-\varepsilon$).

(d) Lorsque la température tend vers l'infini, la formule montre que l'énergie tend vers 0, ce qui correspond bien au fait que les deux états sont alors également peuplés.

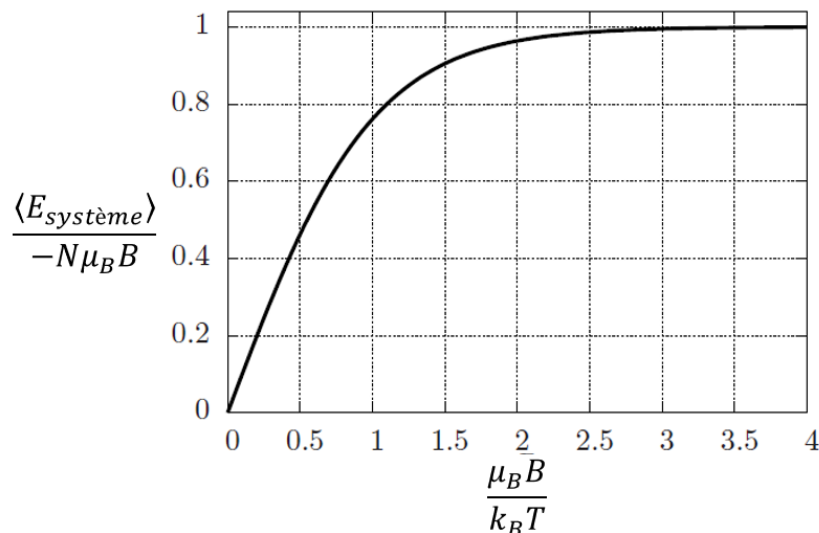


figure 4 - Variations de l'énergie totale du système

3.3. Capacité calorifique

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{d\langle E_{\text{système}} \rangle}{dT}$$

$$C = \frac{N\Delta^2}{4k_B T^2} \left(1 - \tanh^2\left(\frac{\Delta}{2k_B T}\right) \right)$$

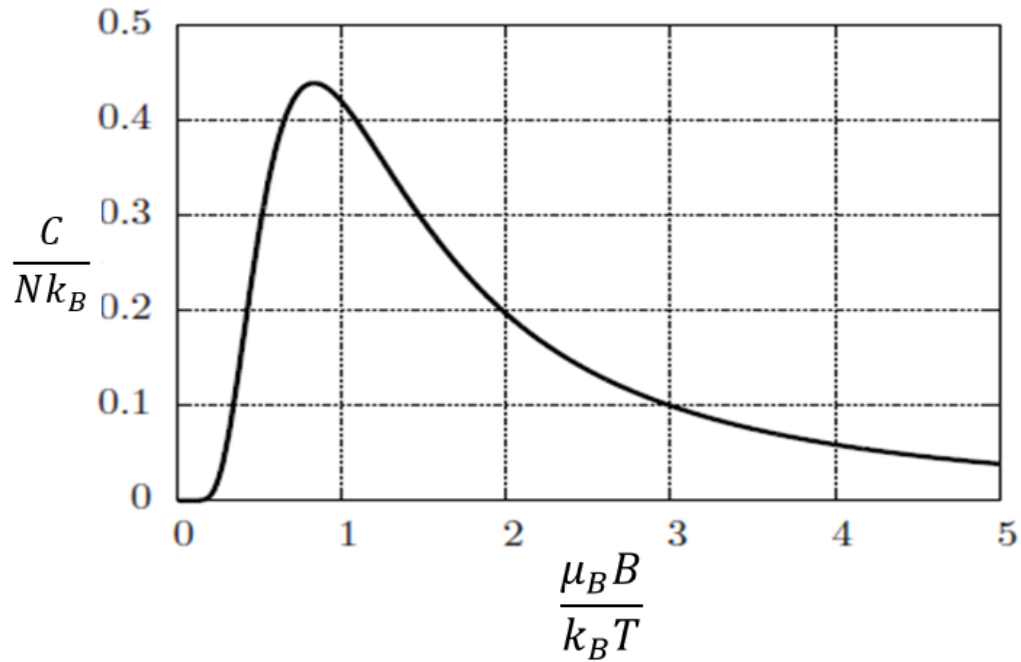


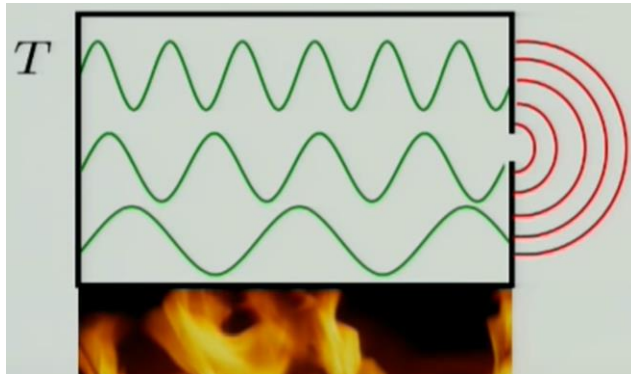
Figure 5- Capacité calorifique d'un système de spins 1/2 sans interactions

- (a) Pour $T \ll \theta = \frac{\mu_B B}{k_B}$ l'agitation thermique n'est pas suffisante pour porter les particules dans l'état excité.
- (b) La capacité thermique passe par un maximum pour $T/\theta \approx 1$. C'est autour de cette température que les populations des deux niveaux varient le plus vite avec la température.
- (c) La capacité thermique tend vers 0 pour $T/\theta \gg 1$. À haute température, les populations des deux niveaux, quasiment égales, l'énergie ne dépend plus de la température.

4. Rayonnement du corps noir, formule de Planck (1900).

On rappelle qu'un corps noir est un corps dont le pouvoir absorbant vaut 1. C'est-à-dire qu'il absorbe toute la puissance reçue. Néanmoins ce corps émet aussi un rayonnement électromagnétique.

Un corps noir est modélisé par une cavité portée à une température T , dont les parois sous agitation thermique se comporte comme un ensemble d'oscillateurs chargés qui rayonnent une onde électromagnétique qui se propage à l'intérieur de la cavité. Si on fait un petit trou on peut récupérer une partie de la puissance électromagnétique rayonnée.



volcan sous-marin actif

Une des expériences importantes, qui ont donné naissance à la mécanique quantique, est l'analyse du rayonnement du corps noir qui a amené Planck à postuler que l'interaction entre la matière et la lumière se fait par quantum d'énergie ε_n

$$\varepsilon_n = nh\nu \text{ où } h \text{ est la constante de Planck } h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s.}$$

L'énergie moyen d'un oscillateur est déterminée en utilisant la loi de Boltzmann :

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{+\infty} \varepsilon_n e^{-\beta \varepsilon_n}}{\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta \varepsilon_n}}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta nh\nu}}{\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta nh\nu}}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial \ln(\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta nh\nu})}{\partial \beta}$$

$\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta nh\nu}$ est la somme d'une suite géométrique de raison $e^{-\beta h\nu}$

On obtient
$$\langle \varepsilon \rangle = h\nu \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

En multipliant par le nombre de modes $dN = V 8\pi \frac{\nu^2 d\nu}{c^3}$ de fréquence entre ν et $\nu + d\nu$, qui peuvent s'établir à l'intérieur de la cavité, on peut déduire

l'énergie par unité de volume transportée par les photons dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + d\nu$:

$$du = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

D'où la densité spectrale

$$u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

En hautes température (ou pour les basses fréquences) on retrouve la densité spectrale trouvée par Rayleigh-Jeans $u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} k_B T \nu^2$ si on intègre sur toutes les longueurs d'ondes l'énergie interne diverge pour les petites longueurs d'onde ce que l'on appelle la catastrophe ultra-violet .(VOIR CNC 2017)

En fonction de la longueur d'onde :

$$u_\lambda = -u_\nu \frac{d\nu}{d\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1}$$

On trouve par dérivation que la longueur d'onde λ_{max} autour de laquelle il y a le plus d'énergie transportée vérifie :

$$e^{\frac{\beta hc}{\lambda_{max}}} \left(5 - \frac{\beta hc}{\lambda_{max}} \right) = 5$$

qui se résout numériquement en $\frac{\beta hc}{\lambda_{max}} = 4.965$ c'est-à-dire $\lambda_{max} T = 2,9 \cdot 10^6 \text{ nm} \cdot \text{K}$ en accord avec la loi de déplacement de Wien.

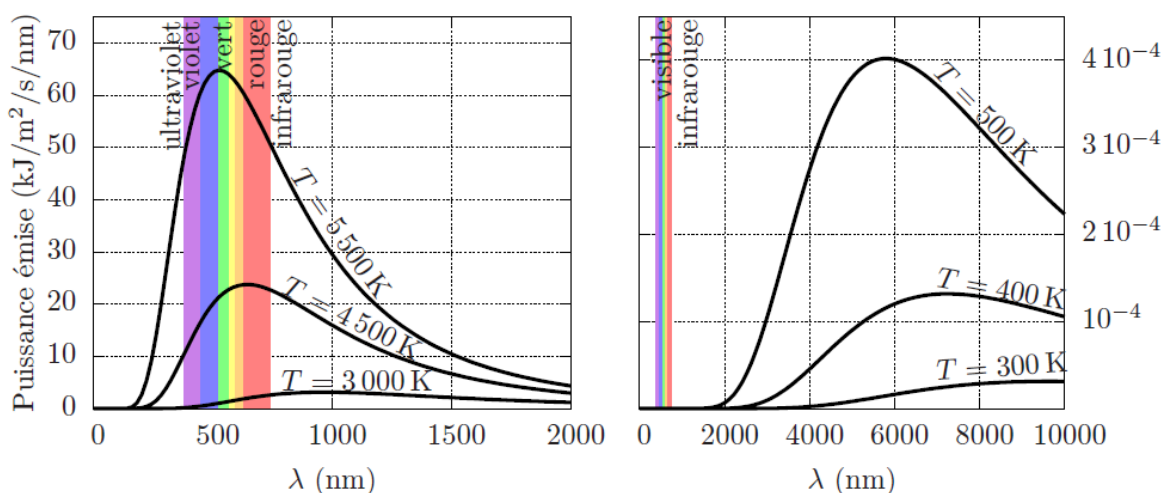


Figure 6- Intensité lumineuse émise par un corps noir en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures

APPLICATIONS

a) rayonnement des étoiles

L'étude du rayonnement des étoiles permet de déterminer de précieuses informations. Un diagramme de Hertzsprung-Russel représente la luminosité d'une étoile en fonction de la température associée à son spectre en supposant un modèle de corps noir. Les différents types d'étoiles se situent en des points différents sur ce diagramme. On identifie notamment la séquence principale qui donne l'évolution (depuis le coin gauche supérieur jusqu'au coin droit inférieur) de certaines étoiles. A partir d'une mesure de la température on peut en déduire l'âge de l'étoile et en comparant la luminosité mesurée à la luminosité attendue on peut aussi calibrer l'atténuation du rayonnement entre l'étoile et l'observateur. Certaines étoiles subissent des modifications importantes et quittent la séquence principale au cours de leur vie pour se transformer par exemple en géantes très lumineuses.

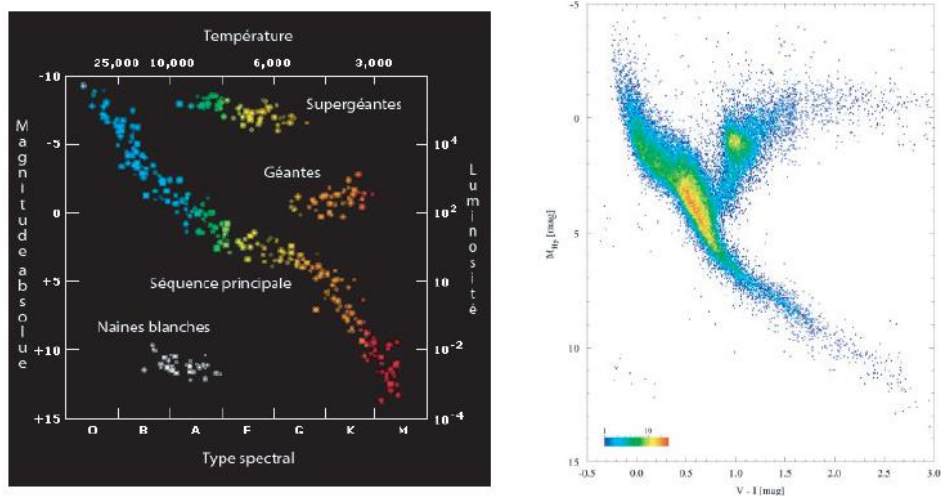
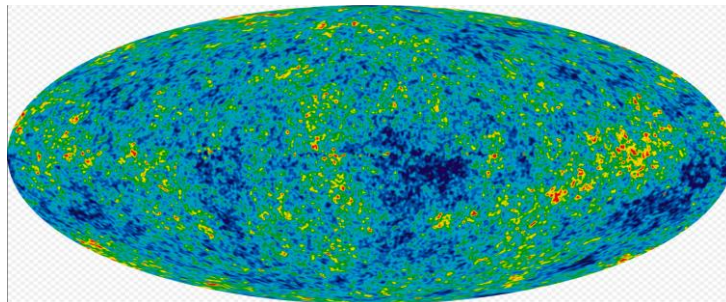


Figure 7- Diagramme de Hertzsprung-Russel. A gauche, représentation schématique. A droite diagramme mesuré (source : site de l'ESA)

b) Fond diffus cosmologique

Depuis le Big Bang l'univers subit une expansion et un refroidissement. Le rayonnement appelé fond diffus cosmologique a été observé pour la première fois par Penzias et Wilson en 1964 dans le domaine micro-ondes (température moyenne très basse, de l'ordre de 3 kelvins (K)). Aujourd'hui de nombreuses études astrophysiques repose sur la caractérisation des très faibles variations spatiales de ce rayonnement (satellites COBE, WMAP, et PLANCK)



Carte complète du CMB, selon une projection de Mollweide, méthode qui déroule une sphère sur un plan tout en conservant les surfaces, ce qui « permet de comparer en un coup d'œil les zones chaudes et les zones froides du ciel ». Cette carte montre les fluctuations ou anisotropies de températures de l'Univers primordial. « Les régions bleues sont les plus froides, alors que les rouges sont les plus chaudes. La différence maximale de température est de l'ordre de 0,0001 degré Celsius. » Ces « légères fluctuations [seraient] le reflet de la première variation de densité à l'origine des galaxies » et des amas de galaxies⁸⁵. Photomontage de clichés pris par WMAP, satellite de la NASA, pendant neuf ans.

III. Capacités thermiques classiques des gaz et des solides.

1. Théorème d'équipartition de l'énergie

On considère N particules libres et indépendantes enfermées dans un volume V quelconque. La probabilité de trouver une particule avec une vitesse entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$ est proportionnelle au le facteur de Boltzmann $e^{-\beta E}$ avec $E = \frac{1}{2}mv^2$ énergie d'une particule

$$dP = A e^{-\beta \frac{1}{2}mv^2} dv_x dv_y dv_z$$

La constante A est déterminée par la condition de normalisation :

$$A = \frac{1}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{1}{2}mv^2} dv_x dv_y dv_z}$$

L'énergie moyenne d'une particule est :

$$\langle E \rangle = \frac{\iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2}mv^2 e^{-\beta \frac{1}{2}mv^2} dv_x dv_y dv_z}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{1}{2}mv^2} dv_x dv_y dv_z}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{d}{d\beta} \left(\ln \left(\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{1}{2}mv^2} dv_x dv_y dv_z \right) \right)$$

$$\langle E \rangle = -\frac{d}{d\beta} \left(\ln \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{1}{2}mv_x^2} dv_x \right)^3 \right)$$

$$\langle E \rangle = -3 \frac{d}{d\beta} \ln \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta}} \right)$$

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{1}{2}mv_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}mv_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}mv_z^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Théorème

Dans un système à l'équilibre à la température T, chaque terme quadratique contribue à l'énergie moyenne par molécule par $\frac{1}{2} k_B T$

2. Capacités thermiques classiques des gaz

2.1. Capacité thermique à volume constant d'un gaz monoatomique

Une molécule de gaz monoatomique est assimilable à un point matériel de masse m dont la position est repérée par trois coordonnées cartésiennes x, y et z

$$\text{Son énergie cinétique } \langle E_{\text{molécule}} \rangle = \left\langle \frac{1}{2}mv_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}mv_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}mv_z^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

On peut déduire l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique constitué de N molécules :

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T \quad U = \frac{3}{2} nRT$$

Il en résulte que la capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz parfait monoatomique est : $c_v = \frac{3}{2} R$ Application numérique $c_v = 12.47 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

2.2. Capacité thermique à volume constant d'un gaz diatomique

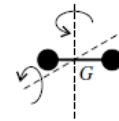
L'énergie des molécules diatomiques ne se réduit pas à l'énergie cinétique de translation, elle comporte aussi des termes décrivant le mouvement des noyaux dans le référentiel barycentrique, mouvements qui peuvent être analysés en termes de vibrations des distances internucléaires et de rotations des édifices moléculaires. les fonctions thermodynamiques vont s'écrire comme la somme des contributions relatives à chaque degré de liberté.

- Basses Températures : Il se comporte comme un gaz monoatomique

$$E = E_{\text{translation}} \quad c_v = \frac{3}{2} R \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$$

- lorsque T augmente on doit tenir compte des contributions 2 degrés de liberté de rotation :

$$E = E_{\text{translation}} + E_{\text{rotation}} \quad c_v = \frac{5}{2} R \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5}$$



- si on augmente encore T, la distance ℓ entre les deux atomes varie, les deux atomes vibrent comme s'ils étaient reliés par un ressort

$$E = E_{\text{translation}} + E_{\text{rotation}} + E_{\text{vibration}} \quad c_v = \frac{7}{2} R \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{9}{7}$$

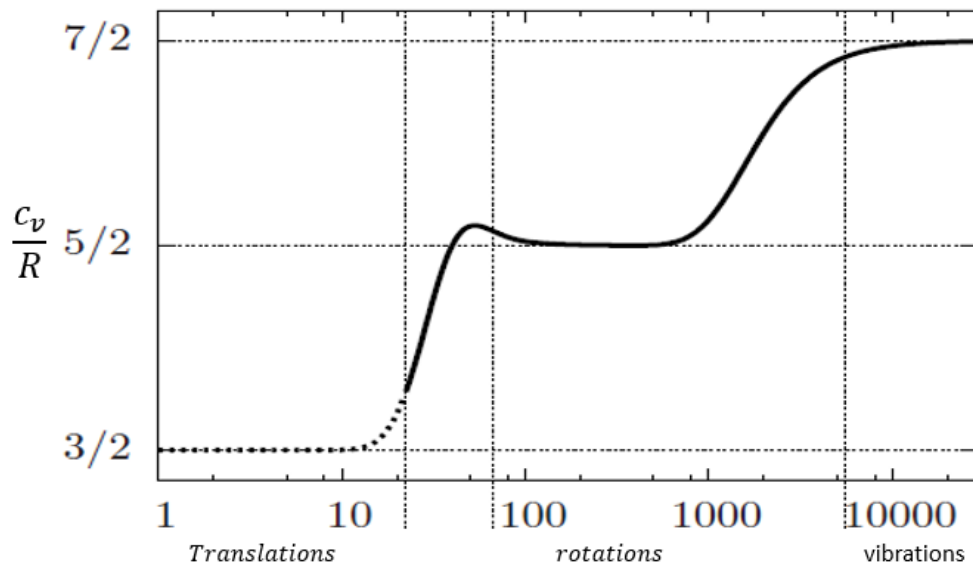


Figure 8- Capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz diatomique

L'échelle des températures est logarithmique

3. Capacité thermique molaire des solides.

3.1. Modèle classique, loi de Dulong et Petit

La chaleur spécifique d'un solide est due, a priori, aux vibrations du réseau cristallin. L'approche la plus simple est de supposer que chaque atome dans le réseau ressent, indépendamment de tous les autres, une force de rappel due à l'effet collectif de tous les atomes environnants.

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 + \frac{1}{2} k \vec{r}_i^2 + \varepsilon_0$$

Il y a un terme constant (ε_0) qui reste tel quel, et six termes quadratiques (\vec{v}_i et \vec{r}_i sont des vecteurs) qui contribuent chacun une énergie $\frac{1}{2} k_B T$, d'après le théorème d'équipartition de l'énergie. On trouve donc :

$$\langle \varepsilon \rangle = 3k_B T + \varepsilon_0$$

L'énergie interne $U = N \langle \varepsilon \rangle = 3k_B N T + U_0$

En déduire que la capacité calorifique molaire d'un solide dans le modèle classique est une constante $c = 3R = 25 \text{ J/mol/K}$, C'est la loi de Dulong et Petit, constatée expérimentalement en 1819 : à haute température la chaleur spécifique d'un solide est indépendante du matériau et de la température.

Cette limite classique ne donne cependant pas la décroissance de la chaleur spécifique observée à basse température.

3.2. Modèle d'Einstein

C'est Einstein qui fait remarquer en 1907 que les vibrations de la position des atomes dans le solide doivent être traitées de manière quantique. Un solide constitué de N atomes se comporte comme $3N$ oscillateurs harmoniques unidimensionnels tels que les niveaux d'énergie sont quantifiés et non dégénérés: $\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$

La probabilité qu'un oscillateur occupe le niveau d'énergie ε_n est :

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_n}$$

La fonction de partition $Z = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta \varepsilon_n}$

$$Z = e^{-\frac{\beta h \nu}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta h \nu}}$$

L'énergie moyenne d'un oscillateur : $\langle \varepsilon \rangle = -\frac{d \ln Z}{d \beta}$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} h \nu + \frac{h \nu}{e^{\beta h \nu} - 1}$$

D'où la capacité calorifique molaire d'un solide ($3N_A$ oscillateurs) :

$$c = 3N_A \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

$$c = 3R \frac{(\beta h\nu)^2 e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu} - 1)^2}$$

On trouve souvent plus pratique de définir une **température d'Einstein** T_E par $h\nu = k_B T_E$

$$c = 3R \frac{\left(\frac{T_E}{T}\right)^2 e^{\frac{T_E}{T}}}{\left(e^{\frac{T_E}{T}} - 1\right)^2}$$

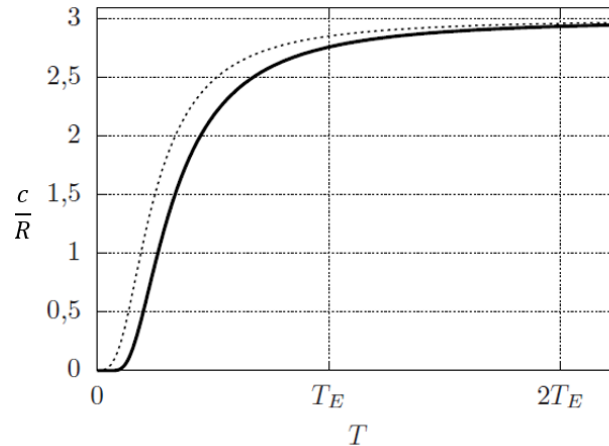


Figure 9- Capacité thermique molaire d'un solide dans le modèle d'Einstein. La courbe en pointillés est le résultat dans le modèle de Debye

Dans la limite haute température on retrouve bien le résultat de la théorie classique, à

savoir $c = 3R$. Par contre, à basse température, $c \approx 3R \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}}$ pour $T \ll T_E$

Le modèle d'Einstein est meilleur que le modèle classique car la prise en compte de la discrétisation quantique de l'énergie d'un oscillateur permet de voir qu'à basse température les degrés de liberté se gèlent et c décroît. Cependant, l'expérience montre que les capacités calorifiques décroissent en T^3 et non exponentiellement quand on baisse la température. C'est Debye en 1912 qui propose la solution correcte.