

LP16 - FACTEUR DE BOLTZMANN

10 juin 2021

Deleuze Julie & Jocteur Tristan

Niveau : jsp

Bibliographie

- ✦ *Fascicule de TP Electromagnétisme, Partie Matériaux,*
Quelqu'un-e
- ✦ *Fascicule de TP Optique, Partie Photorécepteurs,*
Quelqu'un-e

Table des matières

1	Introduction	2
2	Introduction au facteur de Boltzmann	2
2.1	Équilibre de l'atmosphère isotherme	2
2.2	Interprétation statistique	3
3	Ensemble canonique	4
3.1	Notion de thermostat	4
3.2	Probabilité d'un micro-état	5
3.3	Fonction de partition	6
4	Applications	6
4.1	Paramagnétisme	6
4.2	Théorème d'équipartition : calculs de capacités calorifiques	7
4.2.1	Enoncé et démonstration	7
4.2.2	Gaz parfait monoatomique	8
4.2.3	Solides : loi de Dulong et Petit	9

Remarques sur les montages précédents

2016 : La contextualisation est primordiale dans cette leçon. Jusqu'en 2016, le titre était : Étude statistique d'un système en contact avec un thermostat. Probabilité canonique.

2015 : Développer une théorie sans illustrations n'est pas acceptable. D'ailleurs, l'application de la probabilité canonique à des situations concrètes et classiques, lors de l'entretien, révèle parfois une culture assez limitée en physique.

Bon en gros il faut définir proprement les hypothèses de travail pour pouvoir utiliser le poids de Boltzmann et faire des exemples concrets au long de la leçon. Il y a deux écoles et j'ai du mal à faire un choix : soit on fait le théorème d'équipartition soit on le fait pas, sachant que ceux qui le font pas font un calcul d'application long en troisième partie (Corentin Camille et Cléments font le gaz parfait). Moi je trouve ça très stylé de faire le gaz parfait complètement pour remonter à $PV=nRT$ (ça permet de bouler la leçon vu qu'on est parti de cette équation pour mettre en évidence le facteur de Boltzmann) MAIS c'est un calcul long et si on le fait on est obligé de dire bye bye à l'équipartition. C'est dommage parce que ça permet des applications rapides et c'est plus général. Du coup je propose de faire le théorème d'équipartition, au moins c'est sûr que personne ne nous reprochera de ne pas avoir étudié le GP (mais un jury chiant aurait peut-être voulu l'équipartition). Pour l'application du Th d'équipartition je pense que c'est bien de faire une application rapide au GP monotatomique puis loi de Dulong et Petit pour les solides, ça nous fait toucher un peu à tout et on a de quoi ouvrir sur les limites du Th (effets quantiques) parce que je pense que la leçon est déjà bcp trop longue comme ça si on veut être un minimum clair. Pour la première partie soit on fait le modèle isotherme de l'atmosphère soit on fait l'expérience de Jean Perrin soit on fait les particules chargées en solution. Je trouve que l'atmosphère isotherme c'est quand même le cas le plus terre à terre. La rédaction de Dumont est bien si jamais on aime pas les livres ou les leçons de l'année dernière mais tout a l'air dans le Diu ou le BFR (pour le I))

1 Introduction

On a vu le microcanonique. Or en réalité on a très peu de systèmes isolés. Tentative d'étendre la physique statistique.

2 Introduction au facteur de Boltzmann

2.1 Équilibre de l'atmosphère isotherme

↗ BFR p70

Nous allons tout d'abord essayer d'observer l'influence de la température sur un gaz soumis à la pesanteur terrestre. Comment le gaz constituant l'atmosphère est-il réparti ? Pour répondre à cette question nous allons faire un modèle simple : celui de l'atmosphère comme un gaz parfait isotherme.

Si l'on considère un volume mésoscopique de fluide à une altitude z , la loi fondamentale de l'hydrostatique impose :

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g \quad (1)$$

en notant M la masse molaire de l'air on a alors, en utilisant l'équation des gaz parfaits :

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad (2)$$

soit finalement :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dz \quad (3)$$

par intégration on obtient alors :

$$P = P_0 \exp -\frac{Mgz}{RT} \quad (4)$$

Dans ce modèle, la pression atmosphérique décroît donc exponentiellement avec l'altitude sur une distance caractéristique $H = \frac{RT}{Mg}$. Si on fait l'application numérique avec $M = 29 \text{ g/mol}$ et $T = 273 \text{ K}$ on trouve alors $H = 8.8 \text{ km}$. C'est à peu près l'altitude du Mont-Everest, on ne ressent donc pas ces variations de pression à l'échelle de la salle de classe. **Code Python**

La pression étant directement reliée à la densité de particules du gaz on peut exprimer cette dernière grâce à la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT \quad (5)$$

$$P = nk_B T \quad n = \frac{P}{k_B T} \quad (6)$$

soit finalement en remarquant $R = k_B \mathcal{N}_A$ et en notant m la masse d'une molécule :

$$n = n_0 \exp -\frac{mgz}{k_B T} \quad (7)$$

on retrouve alors ce profil d'évolution mettant en compétition l'énergie potentielle de pesanteur d'une molécule qui tend à la ramener au sol et l'énergie d'agitation thermique qui provoque un mouvement aléatoire s'opposant à cette sédimentation. Le fait que toutes les molécules d'air ne s'agglutinent pas au sol vient donc du fait de l'agitation thermique !

La densité particulaire exprimée ici est une grandeur moyenne. En réalité la position des molécules fluctue du fait de l'agitation thermique et ce résultat est donc essentiellement statistique.

2.2 Interprétation statistique

⚡ BFR p99

Si l'on considère une tranche infinitésimale de gaz située entre z et $z + dz$, on peut exprimer le nombre moyen de molécules contenues dans cette tranche grâce à l'expression de la densité particulaire précédemment déterminée. On a alors :

$$dN(z) = S n(z) dz \quad (8)$$

et donc si l'on prend une molécule de l'atmosphère au hasard, la probabilité pour que celle-ci se situe entre la cote z et $z + dz$ s'exprime :

$$dP(z) = \frac{dN(z)}{N_{tot}} \propto \exp -\frac{mgz}{k_B T} dz \quad (9)$$

Si l'on considère une particule, la probabilité qu'elle soit dans un certain état z est donc proportionnel à un facteur exponentiel comparant l'énergie potentielle associée à cet état mgz à l'énergie thermique $k_B T$. On appelle ce facteur **facteur de Boltzmann**. On retrouve bien le fait que les états les plus probables sont ceux qui minimisent l'énergie potentielle du système mais cette considération est pondérée par l'agitation thermique.

Cette notion probabiliste de facteur de Boltzmann ne se retrouve pas que dans le cas d'un gaz de particules soumises à un champ de pesanteur mais à pleins d'autres situations.

Problème physique	Expression mathématique
Pression de l'atmosphère isotherme	$P(z) = P_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$
Population d'un niveau d'énergie E_i	$p_i = A e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$
Concentration des charges dans un plasma	$n(r) = n_0 e^{-\frac{q\Phi(r)}{k_B T}}$

Tous ces systèmes ont une température fixée. Quel est le formalisme derrière ces nouveaux systèmes, d'où vient ce facteur de Boltzmann ?



3 Ensemble canonique

Dans le chapitre précédent, nous avons déterminé la probabilité d'un micro-état puis d'un macro-état d'un système en utilisant le postulat d'équiprobabilité en phase. Or ce postulat n'est valable que dans le cas des systèmes parfaitement isolés, ce qui n'est jamais vraiment le cas. En réalité, le système interagit avec son environnement et il est nécessaire de prendre en compte toutes ces interactions. Ce processus peut s'avérer fastidieux mais dans certains cas cette interaction avec l'extérieur peut être caractérisée par un petit nombre de paramètres, permettant ainsi de recentrer notre étude sur le système principal. C'est le cas de la situation dite canonique où le système est simplement en contact extérieur avec un thermostat qui lui impose, par une interaction externe, sa température. La température suffit alors à caractériser entièrement l'interaction entre le système et le thermostat. Quelles sont les conséquences de cette interaction ?

3.1 Notion de thermostat

⚡ Diu p255

Lorsque l'on considère cette situation canonique où le système à étudier a comme seule interaction extérieure celle avec un thermostat, on dit que l'on place l'étude de ce système dans l'ensemble canonique. Mais pour comprendre cet ensemble et ses propriétés, il faut d'abord comprendre ce qu'est un thermostat.

Considérons notre système d'étude Σ en contact avec un système bien plus gros que lui et que l'on appelle $\mathcal{R}$. Le système global formé de la réunion de Σ et $\mathcal{R}$ est un système isolé si bien que l'on a :

$$E + E_{\mathcal{R}} = E_{tot} = Cste \quad (11)$$

$\mathcal{R}$ étant bien plus gros que Σ , on a ¹ :

$$E \ll E_{\mathcal{R}} \quad (12)$$

donc les échanges thermiques entre Σ et $\mathcal{R}$ permettant d'atteindre l'équilibre thermique s'accompagnent de fluctuations appréciables de E mais négligeables pour $E_{\mathcal{R}}$. On dit alors que $\mathcal{R}$ joue le rôle de réservoir d'énergie ou de **thermostat** et que Σ se trouve dans la situation canonique.

Essayons de rendre ce raisonnement un peu plus rigoureux. Le système global étant isolé, on a :

$$E_{\mathcal{R}} = E_{tot} - E \quad (13)$$

on peut donc définir la température microcanonique de $\mathcal{R}$ comme :

$$\frac{1}{T_{\mathcal{R}}^*} = \frac{\partial S_{\mathcal{R}}^*}{\partial E_{\mathcal{R}}} (E_{\mathcal{R}} = E_{tot} - E) \quad (14)$$

par définition cette température varie donc a priori avec E . La condition requise pour être un thermostat par définition c'est que cette température doit être pratiquement indépendante de E . E étant très faible devant l'énergie totale, on peut développer cette expression :

$$\frac{\partial S_{\mathcal{R}}^*}{\partial E_{\mathcal{R}}} (E_{\mathcal{R}} = E_{tot} - E) = \frac{\partial S_{\mathcal{R}}^*}{\partial E_{\mathcal{R}}} (E_{\mathcal{R}} = E_{tot}) - E \frac{\partial^2 S_{\mathcal{R}}^*}{\partial E_{\mathcal{R}}^2} (E_{\mathcal{R}} = E_{tot}) + \dots \quad (15)$$

on doit donc vérifier ² :

$$E \frac{\partial^2 S_{\mathcal{R}}^*}{\partial E_{\mathcal{R}}^2} (E_{\mathcal{R}} = E_{tot}) \ll \frac{\partial S_{\mathcal{R}}^*}{\partial E_{\mathcal{R}}} (E_{\mathcal{R}} = E_{tot}) \quad (16)$$

Cela est en pratique réalisé quand $\mathcal{R}$ est suffisamment grand par rapport à Σ , i.e. on a $N_{\mathcal{R}} \gg N$. En effet, le terme de gauche est de l'ordre de $\frac{N N_{\mathcal{R}}}{N_{\mathcal{R}}^2} = \frac{N}{N_{\mathcal{R}}}$ alors que le terme de droite est de l'ordre de 1. La notion de thermostat dépend donc du système d'étude ! Un b cher de 1 L peut très bien agir comme un thermostat sur un grain de sable (ou autre exemple de truc petit par hors équilibre plus parlant).

1. C'est une approche avec les mains, le développement donnant une condition nécessaire plus rigoureuse vient après

2. et pour tous les autres termes suivants du développement

Par l'équilibre thermique, on définit alors $T_{\mathcal{R}}^*$ comme la température canonique de Σ . Dans l'ensemble microcanonique, l'énergie était un paramètre extérieur fixé alors que dans l'ensemble canonique c'est la température qui est fixée par le thermostat et l'énergie est une variable interne libre de fluctuer.

Quelle est alors la nouvelle loi de probabilité régissant les différents états ? D'après la partie précédente, on s'attend à une intervention du facteur de Boltzmann (je sais pas si ça fait très naturel de dire ça, à voir à l'oral, sinon on remarque juste a posteriori qu'on le retrouve

3.2 Probabilité d'un micro-état

♣ Diu p258

Pour la trouver, nous allons nous rattacher à ce que nous connaissons : le postulat d'équiprobabilité en phase. En effet, ici le système total étant isolé on peut l'appliquer. Si on note l un micro-état de Σ et L un micro-état de $\mathcal{R}$ alors on a :

$$E_{(l,L)} = E_l + E_L = E_{tot} \quad (17)$$

Si on fixe l'état du système $\mathcal{S}$, le nombre d'états (ℓ, L) à évaluer est égal au nombre des états (L) du thermostat qui satisfont l'équation précédente. Si $\Omega_{\mathcal{R}}(E_{\mathcal{R}})$ est le nombre d'états microscopiques du thermostat qui ont l'énergie $E_{\mathcal{R}}$, la probabilité cherchée s'écrit :

$$P_{\ell}^c = \frac{\Omega_{\mathcal{R}}(E_{\mathcal{R}} = E_{tot} - E_{\ell})}{\Omega_{\Sigma \cup \mathcal{R}}(E_{tot})}$$

où $\Omega_{\Sigma \cup \mathcal{R}}(E_{tot})$ est le nombre total d'états accessibles du système global.

On peut alors une nouvelle fois développer cette expression au regard du fait que $\mathcal{R}$ est un thermostat et par définition de l'entropie statistique :

$$P_{\ell}^c = C \exp \left[\frac{1}{k} S_{\mathcal{R}}^*(E_{\mathcal{R}} = E_{tot} - E_{\ell}) \right]$$

La probabilité canonique P_{ℓ}^c d'un état microscopique (ℓ) du système $\mathcal{S}$ ne dépend donc que de l'énergie E_{ℓ} de cet état. La définition du thermostat et de la température canonique permettent alors d'appliquer le développement simplifié³ :

$$S_{\mathcal{R}}^*(E_{tot} - E_{\ell}) = S_{\mathcal{R}}^*(E_{tot}) - E_{\ell} \frac{\partial S_{\mathcal{R}}^*}{\partial E_{\mathcal{R}}} (E_{tot}) = S_{\mathcal{R}}^*(E_{tot}) - E_{\ell} \frac{1}{T_{\mathcal{R}}^*} \quad (18)$$

on a alors finalement :

$$P_{\ell}^c = \frac{1}{Z} e^{-E_{\ell}/kT} \quad (19)$$

On retrouve donc que la probabilité d'observer un micro-état est directement proportionnel au facteur de Boltzmann associé, comparant son énergie et l'énergie d'agitation thermique !

Proportionnelle ok mais avec quel coefficient ?

3. Les termes suivants sont négligeables d'après la définition du thermostat



3.3 Fonction de partition

Il nous reste à déterminer cette constante $\frac{1}{Z}$ qui assure en fait la normalisation de la loi de probabilité :

$$Z = \sum_l P_l = \sum_{(\ell)} e^{-E_\ell/kT} \quad (20)$$

On appelle alors Z la **fonction de partition** de notre système. Cette fonction définissant entièrement toutes les probabilités des micro-états, on peut calculer à partir d'elle toutes les grandeurs moyennes des variables internes du système. Cette loi de probabilité contient finalement uniquement deux facteurs : un poids de Boltzmann et la fonction de partition qui n'est autre que la somme de tous les poids de Boltzmann.

Calculons les valeurs moyennes des grandeurs thermodynamiques intéressantes. On peut récrire, en notant $\beta = \frac{1}{k_B T}$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_l E_l P_l = \frac{1}{Z} \sum_l E_l e^{-\beta E_l} = -\frac{1}{Z} \sum_l \frac{\partial e^{-\beta E_l}}{\partial \beta} \\ \langle E \rangle &= -\frac{\partial Z}{\partial \beta} \\ S &= -k_B \sum_l \frac{e^{-\beta E_l}}{Z} \ln \left(\frac{e^{-\beta E_l}}{Z} \right) \\ S &= k_B \beta \sum_l e^{\beta E_l} E_l + k_B \ln Z \sum_l e^{\beta E_l} \\ S &= k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle) \end{aligned}$$

L'énergie libre associée est alors :

$$F = U - TS = -k_B T \ln Z \quad (21)$$

Le calcul de l'énergie libre est alors particulièrement intéressant dans la situation canonique car (T, V, N) sont les variables de notre système. On va pouvoir en tirer notamment des pressions et des potentiels chimiques.

Connaître la fonction de partition c'est donc pouvoir caractériser entièrement notre système !



Comment la calcule-t-on dans un cas pratique ?

4 Applications

4.1 Paramagnétisme

Portelli On décrit un solide paramagnétique de volume V par un ensemble de N spins, de moment magnétique $\mathbf{m}$, indépendants les uns des autres. Le solide est immergé dans un champ magnétique $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{e}_z$ et en contact avec un thermostat à la température T . L'énergie d'interaction des spins avec le champ est $E = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$. La projection des moments magnétiques selon $\mathbf{e}_z$ est quantifiée, $m = \pm \mu_B$, où $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ est le magnéton de Bohr, m_e et $-e$ sont la masse et la charge d'un électron. Chaque spin peut alors être dans deux états distincts, d'énergie

$$E_{\pm} = \mp \mu_B B_0$$

où E_+ correspond à l'alignement dans le sens du champ, et E_- dans le sens opposé. La fonction du partition du système est donc

$$Z = e^{\mu_B B_0/k_B T} + e^{-\mu_B B_0/k_B T}.$$

Le nombre de spin dans chaque état est donc, d'après l'étude précédente,

$$N_{\pm} = \frac{N}{Z} e^{\pm \mu_B B_0/k_B T}$$

Par définition, le moment magnétique moyen du solide est $\langle M \rangle = N_+ \mu_B - N_- \mu_B$, donc

$$\langle M \rangle = N \mu_B \operatorname{th} \left(\frac{\mu_B B_0}{k_B T} \right)$$

Afin d'analyser ce résultat, comparons les températures $\mu_B B_0/k_B$ et T . Pour un champ de 1 Tesla, ce qui est déjà un champ fort ¹, $\mu_B B_0/k_B \simeq 1$ K. Ainsi à température ambiante $\mu_B B_0 \ll k_B T$, on peut donc développer l'expression de $\langle M \rangle$ au premier ordre en $\mu_B B_0/k_B T$:

$$\langle M \rangle \simeq \frac{N\mu_B^2}{k_B T} B_0$$

L'aimantation moyenne du milieu est alors $\langle M \rangle/V$, d'où une susceptibilité magnétique

$$\chi = \frac{N\mu_0\mu_B^2}{Vk_B T}$$

On retrouve ici la loi de Curie, prédisant une susceptibilité inversement proportionnelle à la température. On notera aussi que $\chi > 0$, en accord avec notre hypothèse d'un solide paramagnétique.

L'exemple précédent montre l'intérêt du formalisme canonique, ici dans le cas d'un système à deux niveaux. Dans le cas d'un système possédant un continuum d'énergies accessibles, on doit adapter les définitions des probabilités et de la fonction de partition. La probabilité que le système soit dans un état de position $\mathbf{r}$ à $d\mathbf{r}$ près et de vitesse $\mathbf{v}$ à $d\mathbf{v}$ près est alors

$$dP(\mathbf{r}, d\mathbf{r}, \mathbf{v}, d\mathbf{v}) = A e^{-E(\mathbf{r}, \mathbf{v})/k_B T} d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

où A représente la densité d'état dans l'espace des phases, que nous n'explicitons pas ici, et $E(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ est l'énergie de l'état considéré. La fonction de partition est donc

$$Z = \int A e^{-E(\mathbf{r}, \mathbf{v})/k_B T} d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

où l'intégrale porte sur l'espace des phases.

Une fois la fonction de partition établie on peut tout avoir mais elle peut-être un peu fastidieuse à exprimer. Il est possible d'obtenir des résultats plus directement dans certains cas

4.2 Théorème d'équipartition : calculs de capacités calorifiques

4.2.1 Enoncé et démonstration

⚡ Diu p304

Les systèmes qui peuvent être décrits par la mécanique classique vérifient le théorème suivant, remarquable par la simplicité du résultat et important par ses applications multiples.

Supposons que l'une des impulsions généralisées, que nous noterons p_m , interviennent uniquement par un terme quadratique dans le Hamiltonien, c'est-à-dire que celle-ci soit de la forme

$$\mathcal{H}(q_i, p_i) = ap_m^2 + b$$

où a et b sont indépendants de p_m (mais peuvent en général être fonctions des p_i pour $i \neq m$ et de tous les q_i). Cette hypothèse est couramment vérifiée : l'énergie cinétique de tout système est une fonction quadratique homogène des moments p_i ; dès lors, il suffit que les autres termes du Hamiltonien soient indépendants des p_i , ce qui est le cas si les forces dérivent d'une énergie potentielle.

Calculons alors la valeur moyenne canonique du terme quadratique ap_m^2 ; elle s'écrit, d'après l'expression de la densité de probabilité canonique et la forme du Hamiltonien,

$$\overline{ap_m^2}^c = \frac{1}{A} \int \left[\prod_{i=1}^n dq_i dp_i \right] ap_m^2 e^{-(ap_m^2 + b)/kT}$$

avec $A = \int \left[\prod_{i=1}^n dq_i dp_i \right] e^{-(ap_m^2 + b)/kT}$

Nous voulons calculer

$$\overline{ap_1^2}^c = \frac{1}{A} \int dq_1 dq_2 \dots dq_n \int dp_1 dp_2 \dots dp_n ap_1^2 e^{-(ap_1^2 + b)/kT}$$

avec

$$A = \int dq_1 dq_2 \dots dq_n \int dp_1 dp_2 \dots dp_n e^{-(ap_1^2+b)/kT}$$

Qu'on réécrit sous la forme

$$\overline{ap_1^2}^c = \frac{1}{A} \int dq_1 dq_2 \dots dq_n \int dp_2 \dots dp_n e^{-b/kT} a \int dp_1 p_1^2 e^{-ap_1^2/kT}$$

Effectuons une intégration par parties sur la dernière intégrale :

$$\int dp_1 p_1^2 e^{-ap_1^2/kT} = \left[p_1 \cdot \left(-\frac{kT}{2a} \right) e^{-ap_1^2/kT} \right]_{\text{bornes}} + \frac{kT}{2a} \int dp_1 e^{-ap_1^2/kT}$$

Si les bornes d'intégration sont $(0, +\infty)$ ou $(-\infty, +\infty)$, ce qui est toujours le cas en pratique, le terme tout intégré est nul. En reportant le second terme dans l'expression de la valeur moyenne cherchée, on obtient

$$\overline{ap_1^2}^c = \frac{1}{A} \int dq_1 dq_2 \dots dq_n \int dp_2 \dots dp_n e^{-b/kT} \cdot \frac{kT}{2} \int dp_1 e^{-ap_1^2/kT}.$$

Il suffit de comparer avec la formule qui donne A pour voir que

$$\overline{ap_1^2} = \frac{kT}{2}$$

La démonstration suppose

$$a > 0$$

(quels que soient $q_1, q_2, \dots, q_n$ et $p_2, \dots, p_n$). Cette condition est toujours vérifiée, car l'énergie cinétique est positive. Quelles que soient les fonctions a et b qui figurent dans ces formules, on trouve donc simplement

$$\overline{ap_m^2}^c = \frac{1}{2} kT$$

On obtient un résultat analogue dans le cas où c'est une coordonnée, disons $q_{m'}$, qui apparaît dans la fonction de Hamilton sous la forme

$$\mathcal{H}(q_i, p_i) = a' q_{m'}^2 + b'$$

où a' et b' sont indépendants de q_m . Cette situation est moins fréquente que la précédente ; elle se produit lorsque la coordonnée $q_{m'}$ repère un oscillateur harmonique, dont l'énergie potentielle est par définition quadratique. Le même raisonnement que plus haut montre que

$$\overline{a' q_{m'}^2}, \frac{1}{2} kT$$

On énonce donc le théorème suivant, dit « d'équipartition de l'énergie » : tout terme indépendant quadratique du Hamiltonien a pour valeur moyenne $kT/2$.

4.2.2 Gaz parfait monoatomique

♣ Diu p 294 Considérons un gaz parfait en équilibre thermique avec un thermostat de température T . Les particules sont indépendantes entre elles dont le Hamiltonien total s'écrit comme la somme des Hamiltoniens de chaque particule. On suppose le gaz monoatomique : pour un gaz monoatomique, on peut négliger la structure interne des particules qui le constituent (Rappelons que celles-ci sont de l'ordre de quelques eV, c'est-à-dire équivalentes à plusieurs dizaines de milliers de kelvins. Jusqu'à quelques milliers de K, le cortège électronique d'un atome reste constamment dans son état fondamental, sa probabilité d'excitation étant négligeable.).

Le Hamiltonien du gaz parfait monoatomique s'écrit donc simplement comme :

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$$

Chaque particule contribue donc au Hamiltonien par un terme quadratique. Si on applique le théorème d'équipartition de l'énergie, la valeur moyenne du Hamiltonien qui est l'énergie interne vaut alors :

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

On retrouve alors la première loi de Joule, qui donne l'énergie interne d'un gaz parfait en fonction de la température.

↓ *Fantastique c'est super facile. Mais ça marche que pour les gaz ?*

4.2.3 Solides : loi de Dulong et Petit

⚡ Diu p 378

Dans un solide, les interactions entre particules ne sont jamais négligeables. On peut néanmoins supposer que chacun des atomes ou ions du cristal vibre autour de sa position d'équilibre indépendamment des autres. Le principal intérêt du modèle réside dans sa très grande simplicité; mais, de façon plus précise, la possibilité de ramener l'étude d'un solide à celle d'un système de particules indépendantes découle de ce que l'on nomme une « approximation de champ moyen ». Considérons en effet l'un quelconque des N atomes ou ions qui constituent le cristal. En première approximation, il ressent l'influence des $(N - 1)$ autres particules de façon globale, à travers une énergie potentielle moyenne $u_m(\mathbf{r})$, dépendant de sa position $\mathbf{r}$, mais pas de celle des autres particules. Repérons $\mathbf{r}$ par rapport à la position d'équilibre de l'atome considéré, et supposons pour simplifier que le potentiel moyen est isotrope, c'est-à-dire fonction seulement de la distance r à la position d'équilibre. Comme l'atome s'en écarte peu, nous développons le potentiel moyen $u_m(r)$ au voisinage de $r = 0$; ce point correspond à un minimum du potentiel moyen, de sorte que

$$u_m(r) \simeq -u_0 + (K/2)r^2$$

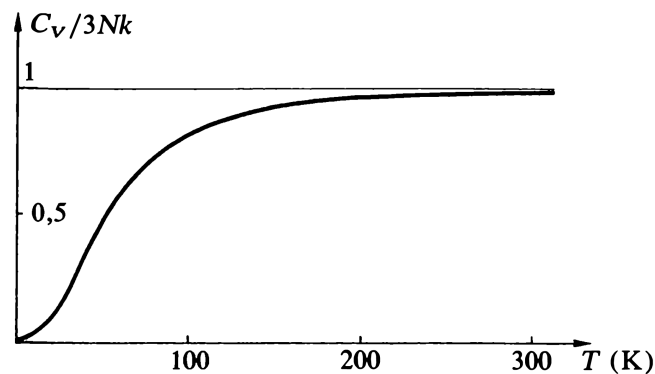
A cette approximation, chaque atome ou ion du réseau constitue un oscillateur harmonique à trois dimensions, et le Hamiltonien du cristal s'écrit

$$E = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 \mathbf{r}_i^2 \right)$$

Le système possède donc $6N$ degrés de liberté quadratiques indépendants, d'où $\langle E \rangle = 3Nk_B T$ et ainsi

$$C_V = 3Nk_B$$

On retrouve donc la loi de Dulong et Petit, mais on n'a pas le bon comportement pour T qui tend vers 0. le problème vient en fait de notre description classique du système : aux basses températures, $k_B T$ devient comparable aux quantas d'énergie du système, si bien que les effets quantiques jouent un rôle non négligeable. On détaille maintenant le modèle d'Einstein, qui prend en compte cet aspect quantique des oscillations.



Conclusion

On ouvre sur les diatomiques, dire qu'on s'attend à $5/2$ mais en réalité (montrer courbe) on a des gels des ddl en-dessous de certaines températures (effets quantiques).