

PHY2215 - HIVER 2009

Cours 16 – théorème d'équipartition

survol

- dérivation de l'équation de Van der Waals
- validité de l'approximation classique
- théorème d'équipartition

Dérivation de l'équation de Van der Waals

{notes manuscrites ~ 2 pages}

Validité de l'approximation classique

La fonction de partition du gaz parfait a été déterminée à partir d'intégrales sur r et p connus simultanément. Or, le principe d'incertitude l'interdit. Pour pouvoir faire le calcul comme nous l'avons fait, nous devons nous trouver dans une situation où $\bar{r}\bar{p} \gg h$, avec \bar{r} et \bar{p} la distance interatomique moyenne et la quantité de mouvement moyenne.

la distance entre atomes est $\bar{r} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$

par ailleurs, pour un gaz à température T

$$\frac{1}{2m}\bar{p}^2 \approx \varepsilon = \frac{3}{2}kT \Rightarrow \bar{p} \approx \sqrt{3mkT}$$

la condition devient donc

$$\bar{r} \gg \frac{h}{\bar{p}} \Rightarrow \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \frac{h}{\sqrt{3mkT}}$$

La condition est respectée si:

- N/V est petit
- T est grand
- la masse m n'est pas trop petite

Deux exemples:

1) He à TPN:

$$\bar{p} = 10^5 \text{ kg/m}^2, \quad T = 300 \text{ K} \Rightarrow kT = 4 \times 10^{-21} \text{ J}, \quad m = 6.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = \left(\frac{kT}{\bar{p}}\right)^{1/3} = 3.4 \text{ nm} \gg \frac{h}{\sqrt{3mkT}} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{8.9 \times 10^{-24}} = 0.07 \text{ nm}$$

L'hélium à TPN peut donc être approximé par un gaz classique.

2) électrons dans un métal

$$N/V \sim 1 \times 10^{29} \text{ e}^-/\text{m}^3, \quad kT = 4 \times 10^{-21} \text{ J}, \quad m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = 0.2 \text{ nm} < \frac{h}{\sqrt{3mkT}} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{0.1 \times 10^{-24}} = 6.6 \text{ nm}$$

La condition n'est donc pas respectée et il faudra traiter le problème à l'aide de la mécanique quantique.

Théorème d'équipartition de l'énergie

Ce théorème s'applique à la physique statistique classique.
Soit l'énergie d'un système qui peut être décrite par une fonction des coordonnées r et des moments p

$$E = E(r_1, \dots, r_f, p_1, \dots, p_f)$$

En mécanique classique, l'énergie associée aux moments des degrés de liberté de translation et de rotation sont

- indépendants les uns des autres:

$$E = \sum E_i(p_i) + T_i(\omega_i)$$

- de forme quadratique:

- o $E_i(p_i) = c p_i^2$

- o $I_i(\omega_i) = \frac{1}{2} I \omega_i^2 = c \omega_i^2$

- il en est de même pour le potentiel de l'oscillateur harmonique $U_i(r_i) = c r_i^2$ (e.g. atome dans un solide)

Donc, pour chaque molécule, $\varepsilon = \frac{\bar{E}}{N} = f \frac{kT}{2}$ où f est la somme

du nombre de degrés de liberté quadratiques par molécule.

Du point de vue quantique, ceci n'est valide que si on peut transformer la somme sur les états en une intégrale:

$kT \gg \Delta E$, donc en particulier à haute température.

