

**Cours 17 – fonction de partition et équipartition : applications**

survol

- application et validité du théorème d'équipartition
  - o énergie cinétique d'un gaz
  - o mouvement Brownien
  - o oscillateur harmonique
  - o solide d'Einstein (chaleur spécifique)
- théorie cinétique d'un gaz dilué à l'équilibre
  - o distribution maxwellienne des vitesses dans un gaz

Application: mouvement Brownien

Soit une particule de masse  $m$  en suspension (par exemple dans un liquide). Sa vitesse moyenne est nulle par symétrie. Cependant, selon le théorème d'équipartition, la dispersion de sa vitesse n'est pas nulle:

$$\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2}kT \Rightarrow \overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}$$

Ainsi, la dispersion de la vitesse entraîne un mouvement d'autant plus grand que la particule est petite. Cet effet a été découvert au XIXe (au microscope) par le botaniste Brown expliqué par Einstein en 1905.

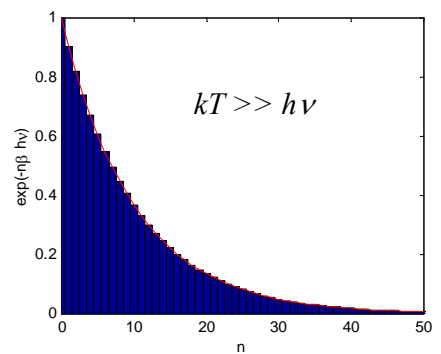
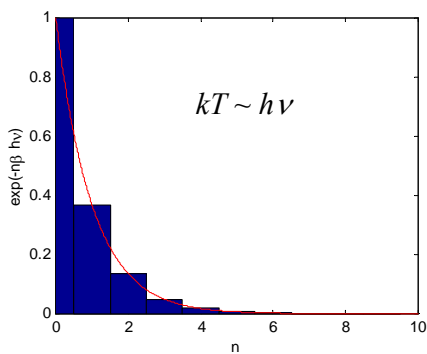
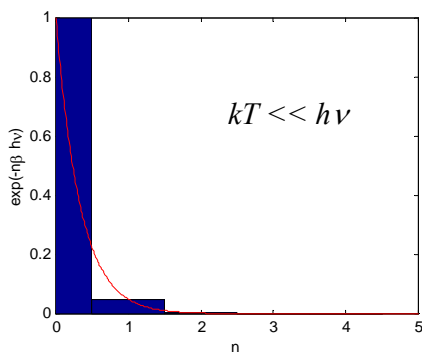
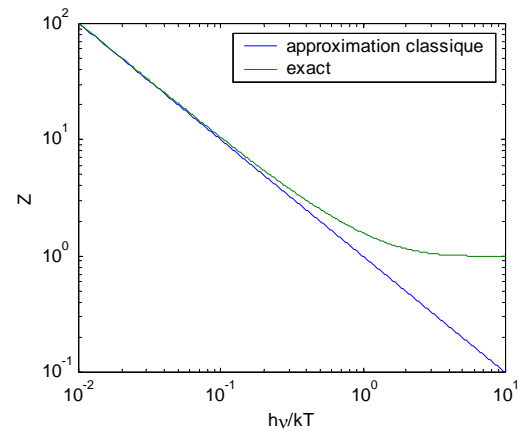
*Oscillateur harmonique*

{notes manuscrites ~ 1.5 pages }

Retour sur l'approximation classique

$$Z = e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta h\nu} = e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu} \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

$$\approx e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu} \int_0^{\infty} e^{-n\beta h\nu} dn = e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu} \left. \frac{e^{-n\beta h\nu}}{-\beta h\nu} \right|_0^{\infty} = e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu} \frac{kT}{h\nu}$$



## Solide d'Einstein

L'énergie totale d'un cristal cubique simple constitué de  $N$  atomes peut être décrite par

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} c_i r_i^2 \right)$$

Selon le théorème d'équipartition de l'énergie, pour  $N=N_A$

$$\bar{E} = 3 N_a \left( \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT \right) = 3 N_a kT = 3 RT, \quad R = 8.315 \text{ J/mol K}$$

La chaleur spécifique est ainsi  $c_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3 R = 25 \text{ J/mol K}$

Tous les solides simples devraient donc avoir la même chaleur spécifique: 25 J/mol K. C'est effectivement ce qu'on obtient pour la plupart des solides à température de la pièce. (Ici,  $C_p$  qui est en général de quelques % supérieur à  $C_V$ .) Cette correspondance est connue comme la loi de Dulong et Petit.

Par contre, à température plus basse, l'équipartition perd sa validité. Comme pour  $3N$  oscillateurs harmoniques

$$\bar{E} = 3N h \nu \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta h \nu} - 1} \right)$$

et la chaleur spécifique ( $N = N_A$ )

$$c_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \left( -3N_a h \nu \frac{e^{\beta h \nu} h \nu}{(e^{\beta h \nu} - 1)^2} \right)$$

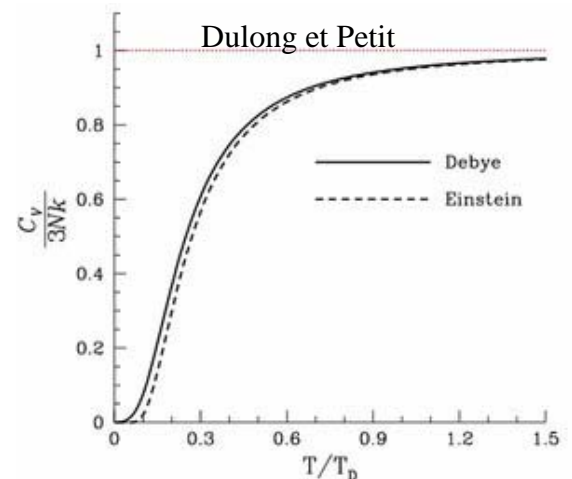
$$= 3 k N_a \left( \frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2}, \quad \Theta = \frac{h \nu}{k} \text{ la température d'Einstein}$$

Malheureusement, les mesures expérimentales indiquent que  $c_V \sim T^3$  à basse température, alors que cette fonction se comporte comme  $c_V \sim e^{-\Theta/T} \neq T^3$ .

Ceci est dû au fait que nous considérons que chaque atome bouge sans que le centre du "ressort" qui les lie ne bouge: ils oscillent seulement par rapport à leur position d'équilibre. En réalité, les atomes vont aussi (surtout) bouger selon des modes collectifs longitudinaux ou transversaux (modèle de Debye, cours 20).

$C_p$  (J/mol K)

In	26.7
Cu	24.5
Si	25.5
Pb	26.4
Zn	25.4
Al	24.4
Sn	26.4
S (rhombique)	22.4
C (diamant)	6.1



On remarque dans le tableau précédent que le cas particulier du diamant. Il s'agit d'un matériau dur ( $c$  grand) fait d'atomes légers ( $m$  petit). Sa fréquence de vibration est donc grande car

$$\nu = \frac{\sqrt{c/m}}{2\pi}$$

Ainsi,  $\Theta$  sera élevé,  $\sim 1320$  K pour le diamant, donc  $\Theta/T > 1$  et nous ne sommes pas dans les conditions classiques comme pour la plupart des solides,  $\Theta \sim 300$  K, pour lesquels nous sommes à la limite de l'applicabilité de la loi de Dulong et Petit.

$\Theta \sim 300$  K représente une fréquence de l'ordre de  $6 \times 10^{12}$  Hz. Cela fait-il partie du visible, IR, UV?

### Théorie cinétique d'un gaz dilué à l'équilibre

Distribution maxwellienne des vitesses dans un gaz  
{Notes manuscrites  $\sim 1$  page}

### À retenir des cours 14, 15 et 16

- On peut passer à des variables continues et transformer  $Z$  en une intégrale si  $\Delta E \ll kT$
- Comment utiliser la fonction de partition pour les systèmes dont l'énergie s'exprime comme une variable continue.
- Comment interviennent dans le calcul pour un gaz parfait:
  - o Le principe d'incertitude
  - o L'indistinguabilité
- Comment tenir compte des interactions dans un gaz.
- Théorème d'équipartition pour les degrés de liberté quadratiques.
- Limite d'applicabilité de l'approximation classique:

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