

## Théorème de l'équipartition de l'énergie et chaleur spécifique d'un solide

Le théorème de l'équipartition de l'énergie est fondamental, car il permet de calculer très vite et très simplement certaines quantités physiques (énergie, chaleur spécifique), et par là d'acquérir une intuition "statistique" de leur signification. Nous allons dans ce tutorat étudier ce théorème et sa contrepartie quantique, ce qui nous permettra d'étudier le phénomène de gel des degrés de liberté, décrit pour la première fois par Albert Einstein.

### 1. Le théorème de l'équipartition de l'énergie

Supposons un système physique à un degré de liberté  $x$  continu dont l'Hamiltonien est quadratique et s'écrit donc

$$\mathcal{H}(x) = ax^2 + b \quad (1)$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes. Cette hypothèse est couramment vérifiée dans la pratique (pensez à l'énergie cinétique ou encore à l'oscillateur harmonique).

- a) Calculer la fonction de partition du système  $Z(\beta) = \int dx e^{-\beta\mathcal{H}(x)}$  dans l'ensemble canonique, puis l'énergie moyenne du système. On rappelle que la chaleur spécifique vaut  $C_v = \frac{dE}{dT}$ . Calculer la chaleur spécifique dans ce modèle.
- b) Généralisons ce résultat: que vaut l'énergie moyenne et la chaleur spécifique d'un système dont l'Hamiltonien est la somme de  $N$  termes quadratiques et *indépendants* ?

Ce dernier résultat constitue le Théorème de l'équipartition de l'énergie. Nous allons maintenant l'appliquer à des cas concrets.

### 2. Oscillateurs quantiques et classiques

Passons maintenant au cas de l'oscillateur harmonique quantique. On rappelle que pour un oscillateur d'impulsion  $\omega$ , l'énergie est quantifiée et peut prendre les valeurs  $E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right) \hbar\omega$ .

- a) Calculer la fonction de partition canonique  $Z(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}$  de l'oscillateur harmonique quantique. Calculer l'énergie moyenne.
- b) Que vaut l'énergie dans la limite des grandes températures ? Et dans la limite des faibles températures ? Montrez qu'il existe une température "naturelle" dans le problème (appelée température d'Einstein et notée  $\theta_E$ ) qui sépare ces deux limites.
- c) Que prédit le théorème de l'équipartition de l'énergie dans le cas d'un oscillateur harmonique classique pour l'énergie et la chaleur spécifique ? Comparer avec le cas quantique. Commentaires sur la validité du théorème ?

### 3. Gaz parfaits monoatomique et polyatomique

Nous voulons maintenant appliquer ces considérations aux gaz parfaits monoatomiques et polyatomiques. La table ci-dessous donne les mesures expérimentales de la chaleur spécifique (par atome ou par molécule) à température et pression ambiantes.

Gaz Monoatomique	$C_v/R$	Gaz Diatomique	$C_v/R$
<i>He</i>	1.50	<i>H<sub>2</sub></i>	2.427
<i>Ne</i>	1.50	<i>CO</i>	2.43
<i>Ar</i>	1.50	<i>N<sub>2</sub></i>	2.39
<i>Kr</i>	1.50	<i>Cl<sub>2</sub></i>	2.90
<i>Xe</i>	1.50	<i>Br<sub>2</sub></i>	3.84

- Considérons  $N$  particules classiques sans interaction, dont l'énergie est purement cinétique. Ecrire l'Hamiltonien du système. Que vaut l'énergie moyenne et la chaleur spécifique ? Comparer avec les résultats des gaz monoatomiques.
- Considérons maintenant un gaz diatomique. Chaque molécule est composée de deux atomes, qu'on pensera liés par un ressort. Quels sont les termes à rajouter dans l'Hamiltonien? Calculer la chaleur spécifique et comparez avec les valeurs mesurées? Comment expliquez vous les différences? Comment évolue  $C_v/R$  avec la température?

### 4. Chaleur spécifique dans les solides, loi de Dulong-Petit et modèle d'Einstein

La loi de Dulong-Petit a été proposée en 1819 par les chimistes Pierre Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit. Elle suppose que la chaleur spécifique d'un cristal (et donc d'un solide) est due aux vibrations du réseau.

- Considérons le modèle simplifié suivant: On dispose les atomes du cristal sur un réseau tridimensionnel et chaque atome peut seulement effectuer des petits déplacements autour de leur position optimale dans les trois directions  $x, y$  et  $z$ . En appliquant le théorème de l'équipartition de l'énergie, montrer que  $C_v = 3R$ . Comparer avec le tableau suivant:

Solide	$C_v/R$	Solide	$C_v/R$
Cuivre	2.95	Aluminium	2.95
Argent	2.95	Zinc	3.07
Plomb	3.17	Diamant	0.73

- On considère maintenant que les vibrations de chaque particule soient décrites par la mécanique quantique. Comment se comporte  $C_v$  à basse température dans le modèle quantique (appelé modèle d'Einstein) ? Comparer avec les résultats de la figure suivante. Commentaires ? D'où peut venir la différence ?

## 5. Le modèle de Debye

Comme on le voit dans la figure, le modèle de Einstein est une bonne description de la chaleur spécifique des solide, mais il ne prédit pas correctement le comportement a très basse température, qui est de la forme  $C_v \sim T^3$ . Dans la suite on discutera un modèle plus réaliste de solide, où les atomes sont liés entre eux, et pas à des sites spécifiques, par des ressorts.

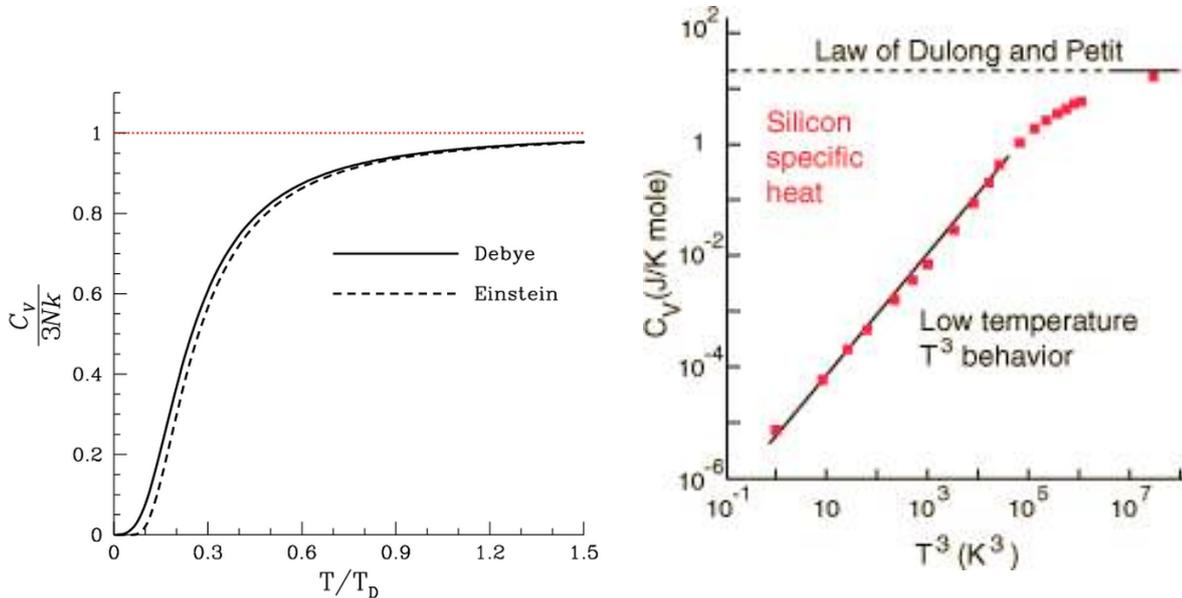


Figure 1: A gauche, comparaison entre le modèle de Einstein et de Debye; à droite, le comportement  $T^3$  de la chaleur spécifique dans le modèle de Debye a basse température.

### 1. Modèle simplifié unidimensionnel

On considère une chaîne unidimensionnelle de  $N$  particules de masse  $m$ , reliées par des ressorts identiques de constante de raideur  $k$  et astreintes à se déplacer sans frottement le long de l'axe  $x$ . A l'équilibre la position de la  $n$ -ème particule est  $na$ , où  $a$  est la longueur à vide des ressorts. On note  $x_n(t) = na + u_n(t)$ ,  $u_n(t)$  est donc le déplacement de la particule  $n$  par rapport à sa position d'équilibre ; on utilisera des conditions aux limites périodiques,  $u_{n+N}(t) = u_n(t)$ .

- Ecrire les équations du mouvement vérifiées par les  $u_n(t)$ .
- On introduit les modes normaux du système en posant  $u_n(t) = \sum_q v_q(t)e^{iqna}$ . Quelles sont les valeurs de  $q$  à considérer dans cette somme ?
- Montrer que les  $v_q(t)$  obéissent aux équations du mouvement de  $N$  oscillateurs harmoniques unidimensionnels indépendants, avec une relation de dispersion  $\omega(q)$  que l'on précisera et que l'on représentera graphiquement.
- Quelle est l'énergie moyenne du système à la température  $T$  si l'on suppose ces oscillateurs classiques ? En déduire la capacité thermique correspondante.
- Que deviennent ces deux grandeurs si l'on traite les oscillateurs quantiquement ? Dans quel régime de température retrouve-t-on le cas classique ?

## 2. Cas tridimensionnel

On s'intéresse maintenant à un système de  $N$  particules à trois dimensions, dont les positions sont notées  $\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t)$  et qui interagissent selon une énergie potentielle  $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ . On note  $\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$  les positions d'équilibre des particules, qui forment alors un réseau cristallin, et l'on définit les écarts  $\vec{u}_n(t)$  aux positions d'équilibre selon  $\vec{r}_n(t) = \vec{R}_n + \vec{u}_n(t)$ .

- (a) Quelle est l'approximation et le changement de variables à faire pour ramener les équations du mouvement des  $\vec{u}_n(t)$  à celles de  $3N$  oscillateurs harmoniques unidimensionnels indépendants ?
- (b) En déduire qu'en traitant quantiquement ces oscillateurs harmoniques on obtient pour la capacité thermique l'expression suivante :

$$\frac{\partial}{\partial T} \sum_{s=1}^3 \sum_{\vec{q}} \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1}, \quad (2)$$

où  $\omega_s(\vec{q})$  est la relation de dispersion pour les trois branches  $s = 1, 2, 3$  et  $\vec{q}$  prend  $N$  valeurs distinctes dans la première zone de Brillouin.

- (c) La détermination de la relation de dispersion est un problème relativement compliqué qui dépend des propriétés de symétrie du réseau cristallin. L'approximation de Debye consiste à simplifier cette expression en remplaçant  $\omega_s(\vec{q})$  par  $c|\vec{q}|$ , où  $c$  est la célérité des ondes acoustiques dans le cristal. On approxime aussi la première zone de Brillouin par une sphère de rayon  $q_D$ , choisi de manière à ce qu'elle contienne le même nombre  $N$  de modes. Calculer la capacité thermique dans le cadre de cette approximation, et montrer qu'à basse température on obtient un comportement en  $T^3$ .