Théorème de l'equipartition de l'énergie et gel des degrés de libertés

Le théorème de l'equiparition 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 libertés, décrit pour la première fois par Albert Einstein.

1. Le théorème de l'equipartition de l'énergie

Supposons une système physique à un degré de liberté x *continu* dont l'Hamiltonien s'écrit

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

où a et b sont des constantes. Cette hypothèse est couramment vérifié 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 spéficique d'un système dont l'Hamiltonien est la somme de n termes *quadratiques* (c.a.d. élevé au carré) et *indépendants* ?

Ce dernier résultat constitut le Théorème de l'equipartition 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 ω, 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 (appellée température d'Einstein et notée θ_E) qui sépare ces deux limites.

c) Que prédit le théoreme de l'equipartition 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 au recto donne les mesures experimentales de la chaleur spécifique à température et pression ambiantes.

a) Considérons N particules classiques sans intéraction, dont l'énergie est purement cinétique. Ecrire l'Hamitonien du système. Que vaut l'énergie moyenne et la chaleur spécifique ? Comparer avec les résultats des gas monoatomiques.

b) Considerons maintenantun gaz Diatomique. Quels sont les termes à rajouter dans l'Hamiltonien ? Calculer la chaleur spécifique et comparez avec les valeurs mesurées ? Comment expliquez vous les differences ? Comment évolue C_v/R avec la température ?

Gaz Monoatomique	C_v/R	Gaz Diatomique	C_v/R
He	1.50	H_2	2.427
Ne	1.50	CO	2.43
Ar	1.50	N_2	2.39
Kr	1.50	Cl_2	2.90
Xe	1.50	Br_2	3.84

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.

a) Considérons le modèle simplifié suivant : On dispose les atomes du cristal sur un reseau tridimensional et chaque atome peut seulement effectuer des petits deplacements autour de leur position optimale dans les trois directions x, y et z. En appliquant le thérm̀e de l'equipartition 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

b) Comment ameliorer le modèle en introduisant la mécanique quantique ? Discuter le cas du diamant sachant que le module d'Young du diamant est de l'ordre de $E = 940 Gpa$ et sa masse volumique de $\rho = 3500 kg.m^{-3}$.

b) 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'ou peut venir la différence ?