Physique statistique

Loi de Boltzman :

soit un système à N particules indépendantes à la température $T = c^{te}$.
La probabilité d'occupation d'un état d'énergie E_i par une particule est

$$\boxed{P_i = A \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}$$

où A est donné par la condition de normalisation :

$$\boxed{\sum_i P_i = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}}$$

$\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$ est appelé le facteur de Boltzman.

Dégénérescence :

Si l'état i est dégénéré g_i fois alors :

$$P_i = g_i A \exp(-\beta E_i) \qquad \left(\beta = \frac{1}{k_B T}\right)$$

où

$$A = \frac{1}{\sum g_i \exp(-\beta E_i)}$$

Cas discret : N particules indépendantes :

$$\boxed{P_i = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i)}$$

probabilité de trouver une particule à l'état E_i

$$\boxed{Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)}$$

Fct de partition

$$\boxed{\langle e \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}}$$

Energie moyenne d'1 particule

$$\boxed{(\Delta e)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle e \rangle}{\partial \beta}}$$

Ecart-type de energie au carré d'une particule.

$$\boxed{N_i = N P_i = \frac{N}{Z} \exp(-\beta E_i)}$$

Nombre de particules à l'état E_i

$$\boxed{\langle E \rangle = N \langle e \rangle = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}}$$

Energie moyenne du système.

$$\boxed{(\Delta E)^2 = N \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}}$$

Ecart type à énergie du système.

produit

$$\boxed{\begin{aligned} C_V &= k_B N \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \\ &= k_B \beta^2 (\Delta E)^2 \end{aligned}}$$

Capacité thermique à V c^{st}

$$\boxed{C_{V_m} = R \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}}$$

Capacité thermique molaire à V c^{st}

$$\boxed{C_V = k_B \beta^2 (\Delta E)^2}$$

Rque ⚠

* Cas continu : Approximation classique

Condition

Les niveaux d'énergie sont très proche

i.e ⚠ $\boxed{\Delta E \ll k_B T}$

Conséquence

$$dp = \underbrace{A \exp(-\beta E)}_{\text{Densité de proba.}} dE.$$

$$\langle E \rangle = \int E \, dp$$

$$\langle E^2 \rangle = \int E^2 \, dp$$

⚠ Théorème d'équipartition de l'énergie :

Pour tt système à N particules indépendante en équilibre thermique à la temp. T, chaque terme quadratique de l'énergie de la particule contribue en moyenne par $\frac{1}{2} k_B T$

Conséquence (Pour système)

$$\boxed{\begin{aligned}&\text{Terme quadratique} \Rightarrow + \tfrac{N}{2}k_BT \text{ dans } \langle E\rangle\\ &\Rightarrow + \tfrac{N}{2}k_B \text{ dans } C_V.\\ &\Rightarrow + \tfrac{R}{2} \text{ dans } C_{V_m}\end{aligned}}$$

Exemples :

* GP monoatomique :

$\boxed{\langle E\rangle = \frac{3}{2}Nk_BT}$ $\boxed{C_V = \frac{3}{2}Nk_B}$ $\boxed{C_{V_m} = \frac{3}{2}R}$

$\boxed{H = \frac{5}{2}Nk_BT}$ $\boxed{C_p = \frac{5}{2}Nk_B}$ $\boxed{C_{p_m} = \frac{5}{2}R}$

$\boxed{\gamma = \frac{5}{3}}$

* GP diatomique à $T \in [100\,K, 1000\,K]$:

$\boxed{\langle E\rangle = \frac{5}{2}Nk_BT}$ $\boxed{C_V = \frac{5}{2}Nk_B}$ $\boxed{C_{V_m} = \frac{5}{2}R}$

$\boxed{H = \frac{7}{2}Nk_BT}$ $\boxed{C_p = \frac{7}{2}Nk_B}$ $\boxed{C_{p_m} = \frac{7}{2}R}$

$\boxed{\gamma = \frac{7}{5}}$

* GP diatomique avec $T > 1000\,K$.

l variable donc on ajoute une E_c de vibration et une E_p de vibration

donc..

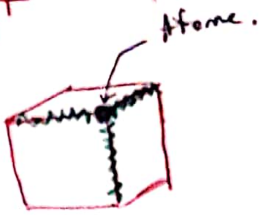
$\boxed{\langle E\rangle = \frac{7}{2}Nk_BT}$ $\boxed{C_{V_m} = \frac{7}{2}R}$

$\boxed{C_{p_m} = \frac{9}{2}R}$ $\boxed{\gamma = \frac{9}{7}}$

...pacité thermique molaire des solides :

1) Modèle classique : Loi de Dulong et Petit

Chaque atome vibre autour de sa position d'équilibre :



$$e = \frac{1}{2}k\left(x_1^2+x_2^2+x_3^2\right)+\frac{1}{2}m\left(v_1^2+v_2^2+v_3^2\right)$$

donc

$$\boxed{C_{v_m} = 6\times\frac{1}{2}R = 3R}$$

d'où :

Loi de Dulong et Petit

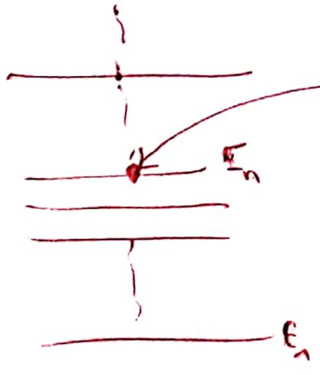
> La capacité thermique molaire à V = cte. vaut 3R indépendamment de la nature du solide

Mais : N'est pas valable pour faibles temp

2) Modèle quantique d'Einstein.

* Chaque atome est lié à 3 oscillateurs
* chaque oscillateur a une énergie quantique

$$\boxed{E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega.}$$



Probabilité : $P_n = \frac{1}{Z}\exp\left(-\beta E_n\right)$

$$Z = \sum_{n=0}^{+\infty}\exp\left(-\beta E_n\right)$$

$$\boxed{Z = \frac{1}{2\,sh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}}$$

$$\boxed{\langle e\rangle = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{2}\hbar\omega \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}$$

(Pour un système de N particules)

$$\langle E\rangle_{syst} = 3N\langle e\rangle$$

$$= 3N\,\frac{1}{2}\hbar\omega \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)$$

$$\boxed{\langle E\rangle_{syst} = \frac{3}{2}N\hbar\omega \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}$$

$$C_V = \frac{\partial\langle E\rangle_{syst}}{\partial T} = \frac{3}{2}N\hbar\omega\cdot\left(-\frac{\hbar\omega}{2\,sh^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}\right)\left(-k_B\beta^2\right)$$

$$\boxed{C_V = \frac{3}{4}Nk_B(\hbar\omega)^2\beta^2\,\frac{1}{sh^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}}$$

$$\boxed{C_{V_m} = \frac{3}{4}R(\hbar\omega)^2\beta^2\,\frac{1}{sh^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}}$$

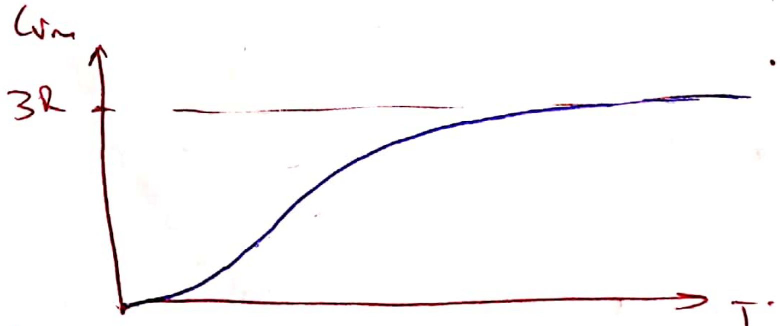
* Pour les hautes temp. $\left(T \gg \frac{\hbar\omega}{k_B}\right)$: $sh^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \sim \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)^2$

donc $\boxed{C_{V_m} \simeq 3R}$

* Pour les basse température $\left(T \ll \frac{\hbar\omega}{k_B}\right)$

$$C_{V_m} \simeq 3R(\hbar\omega)^2\beta^2 e^{-\beta\hbar\omega} \longrightarrow 0$$

donc



Rq : On retrouve la loi de Dulong et Petit pour T grand.