

TD 4. **Loi de Boltzmann et applications. Paramagnétisme. Capacité thermique.**

Références : [3], [1], [2].

Table des matières

1 Paramagnétisme	1
1.1 Paramagnétisme. Modèle discret	1
1.2 Modèle de paramagnétisme de Langevin. Modèle continu.	2
2 Capacité thermique	2
2.1 Théorème d'équipartition de l'énergie : modèle classique avec termes quadratiques	2
2.2 Capacité thermique : modèle quantique d'un oscillateur, (Einstein 1907)	3
2.3 (optionnel) Capacité thermique : modèle quantique d'oscillateurs couplés (Debye 1912)	3

Introduction: [vidéo de cette introduction.](#)

Dans ce TD on utilise la **Loi de Boltzmann** qui est fondamentale en physique statistique. Cette loi affirme que si un système **échange de l'énergie** avec un autre système qui est un **thermostat** à la température T , alors le système étudié est dans un état aléatoire distribué selon la mesure de probabilité $P(m) dm = \frac{1}{z} e^{-E_m/(kT)} dm$ où E_m est l'énergie de l'état m et $k = 1,38.10^{-23} J/K$ est la **constante de Boltzmann**, dm est une mesure donnée sur l'espace des états (par exemple mesure $dm = dqdp$ sur l'espace des phases) et z une constante de normalisation de sorte que $\int P(m) dm = 1$. Remarquer que pour deux états m', m on a $\frac{P(m')}{P(m)} = e^{-\frac{(E_{m'} - E_m)}{kT}}$ qui montre que le rapport des probabilités décroît avec l'écart en énergie $\Delta E = E_{m'} - E_m$ comparativement aux « fluctuations d'énergie thermique » kT .

Rappel : on a vu dans le TD1, un modèle simple qui montre les mécanismes d'apparition de la loi de Boltzmann. Dans ce TD on se contente d'appliquer la loi de Boltzmann et non pas de la démontrer.

1 Paramagnétisme

1.1 Paramagnétisme. Modèle discret

[Vidéo de la solution.](#)

Références : [paramagnétisme.](#)

Considérons un modèle très simple pour comprendre le comportement d'un matériau (comme un **sel ionique**) dans un champ magnétique uniforme B et à une température T . Dans la suite, le système étudié est un atome particulier. On modélise le moment magnétique de chaque atome par deux états possible $m = \pm \frac{1}{2}$. L'**aimantation** d'un atome est $M_m = g\mu_B m$ avec $g = 2$ (**facteur de Landé**), $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 0,927.10^{-23} J/T$ (**magnéton de Bohr**). L'énergie de l'atome dans le champ magnétique extérieur B est alors :

$$E_m = -M_m B$$

Remarque 1.1. Le champ magnétique $B \geq 0$ a tendance à ordonner les moments magnétiques, et la température T à les désordonner.

1. Tracer $E_m(B)$. Utilisant la loi de Boltzmann, calculer la probabilité P_m de trouver un atome dans un des deux états $m = \pm 1/2$. Tracer $P_{+\frac{1}{2}}$ en fonction de x , une variable sans dimension appropriée et interpréter les cas limites. Application numérique : pour un **champ magnétique** $B = 10^{-3}$ Tesla et température ambiante, entre les effets de B et de T , qui domine ?
2. Pour T quelconque, calculer l'aimantation moyenne $\langle M_{\text{atome}} \rangle$ d'un atome puis l'aimantation $\langle M \rangle$ du matériau constitué de N atomes indépendants. Tracer $\langle M \rangle(x)$. Dans quelle situation a-t-on $\langle M \rangle \sim \chi B$ (état paramagnétique) où χ (la susceptibilité magnétique) est une constante ? Comment varie χ avec la température (**loi de Curie**) ?

1.2 Modèle de paramagnétisme de Langevin. Modèle continu.

vidéo de la solution

Même exercice que ci-dessus, mais on suppose que l'aimantation de chaque atome est un vecteur $\vec{M} \in \mathbb{R}^3$ de norme $\|\vec{M}\| = \mu_B$ fixée (i.e. vecteur aléatoire sur une sphère). Son énergie dans un champ \vec{B} fixé est

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -\mu_B B \cos \theta$$

où $\theta = \left(\widehat{\vec{M}, \vec{B}}\right) \in [0, \pi]$ est l'angle entre \vec{M} et \vec{B} .

1. Utilisant la loi de Boltzmann, calculer la mesure de probabilité $P(\theta) d\theta$ de trouver un atome dans la configuration θ . Tracer l'allure de $P(\theta)$ selon $x = \frac{\mu_B B}{kT}$.
2. Calculer l'aimantation moyenne $\langle M \rangle$ du matériaux constitué de N atomes indépendants en fonction de $x = \frac{\mu_B B}{kT}$ et la limite $x \ll 1$. Tracer $\langle M \rangle(x)$.

2 Capacité thermique

vidéo de l'introduction.

On cherche à modéliser la vibration des atomes dans un matériau solide et déduire les échanges d'énergie entre le matériau et environnement (thermostat). On va considérer 3 modèles successifs, chacun étant plus sophistiqué que le précédent. Dans chaque modèle on décrit les vibrations au premier ordre, c'est à dire à l'ordre linéaire avec des termes quadratiques dans le Hamiltonien (i.e. oscillateurs harmoniques).

1. Le modèle 1 (exercice 1), considère chaque atome **indépendant** et décrit par un **oscillateur harmonique en mécanique classique**. On y établit un résultat important appelé « théorème d'équipartition de l'énergie ». Ce modèle échoue à expliquer les expériences à basse température.
2. Le modèle 2 (exercice 2), appelé modèle d'Einstein considère chaque atome **indépendant** et décrit par un **oscillateur harmonique en mécanique quantique**. Ce modèle échoue à expliquer les expériences à très basse température.
3. Le modèle 3 (exercice 3), appelé modèle de Debye considère que les **atomes sont couplés entre eux** et encore décrit par un **Hamiltonien quadratique en mécanique classique** puis en **mécanique quantique**.

2.1 Théorème d'équipartition de l'énergie : modèle classique avec termes quadratiques

vidéo de la solution.

références : Guinnier p12, [3, p.304]

Considérons une particule classique de masse m à un degré de liberté, i.e. dont l'état est caractérisé par sa position $x \in \mathbb{R}$ et son impulsion $p \in \mathbb{R}$. On suppose que son énergie est donnée par (énergie cinétique E_c et potentielle E_p)

$$E = \underbrace{\frac{1}{2m} p^2}_{E_c} + \underbrace{\frac{1}{2} K x^2}_{E_p}.$$

La particule est dans un environnement à la température T et donc son énergie fluctue d'après la loi de Boltzmann.

1. Montrer qu'en moyenne $\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} kT$, $\langle E_p \rangle = \frac{1}{2} kT$. Plus généralement, montrer le « **théorème d'équipartition de l'énergie** » : si l'énergie d'un système classique est **une somme de terme quadratiques** (i.e. degré 2) en x_j, p_j alors **la moyenne de chaque terme est $\frac{1}{2} kT$** . Aide : cela découle directement de la formule $I_0 = \int_{\mathbb{R}} e^{-X^2} dX = \sqrt{\pi}$, $I_2 := \int_{\mathbb{R}} X^2 e^{-X^2} dX = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ donc $I_2/I_0 = \frac{1}{2}$.
2. Supposer qu'un gaz dans une enceinte (à 3 dimensions) à la température T contienne deux types de particules : de masse M et de masse m , avec $m < M$. Comparer la moyenne des vitesses au carré respectives $\langle \|V\|^2 \rangle$ et $\langle \|v\|^2 \rangle$?
3. On considère un cristal (trois dimensions), où chaque atome peut vibrer autour de sa position d'équilibre. Justifier pourquoi, en première approximation, on peut considérer que chaque atome oscille dans un potentiel harmonique. Donner alors l'expression de l'énergie d'un atome. En appliquant le théorème d'équipartition de l'énergie, en déduire la contribution des atomes à la **capacité thermique molaire** $C_{\text{mole}} = \frac{d\langle E \rangle}{dT}$ du cristal (Loi empirique de **Dulong-Petit** 1819). Comparer aux courbes expérimentales de la figure 2.1 (rappel $R = N_A k = 8.31 J/K$).

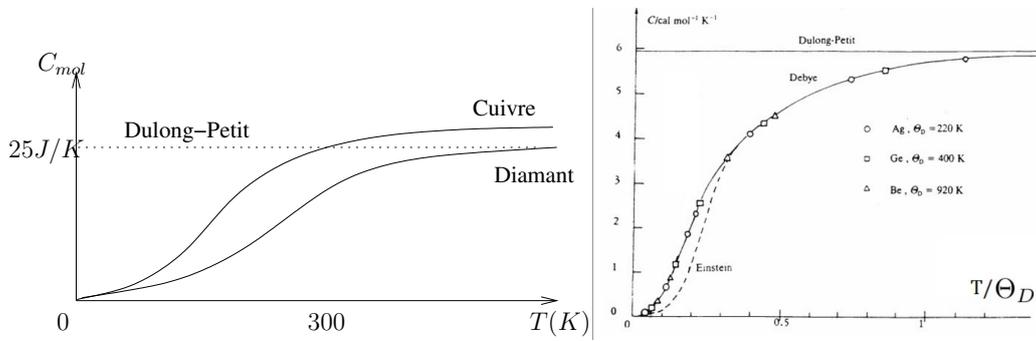


FIGURE 2.1 – Capacité thermique molaire

2.2 Capacité thermique : modèle quantique d'un oscillateur, (Einstein 1907)

vidéo de la solution.

référence : Guinnier p16, [3, p.378]

Le modèle classique (avec le théorème d'équipartition de l'énergie) de l'exercice précédent n'explique pas le comportement de $C(T)$ à basse température de la figure 2.1. En 1907 (avant la naissance de la mécanique quantique) Einstein a montré que ce comportement est d'origine quantique dans cet article, voir aussi Travaux d'Einstein.

1. On considère maintenant que la vibration de chaque atome sur son site est quantifiée. Il oscille à la pulsation ω . Suivant le modèle de l'oscillateur harmonique à une dimension, rappeler l'expression des niveaux quantiques d'énergie E_n , $n = 0, 1, 2, \dots$? (ref : cours de mécanique quantique sur l'oscillateur harmonique)
2. L'oscillateur est dans un environnement à la température T . Avant tout calcul, montrer qu'il y a une température caractéristique Θ_E (température d'Einstein) dans le problème? Discuter heuristiquement les valeurs attendues de $C(T) = \frac{d\langle E \rangle}{dT}$ pour $T \ll \Theta_E$ et $T \gg \Theta_E$?
3. Pour un atome oscillant à une dimension, écrire la probabilité d'occupation P_n du niveau n à la température T (donnée par la loi de Boltzmann) et déduire l'expression de l'énergie moyenne

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \left(\frac{1 + e^{-\alpha}}{1 - e^{-\alpha}} \right), \quad \alpha = \frac{\hbar\omega}{kT}.$$

4. En déduire l'expression suivante pour la capacité thermique molaire d'un réseau cristallin en 3 dimensions, fait d'atomes quantiques indépendants :

$$C(T) := \frac{d\langle E_{\text{mole}} \rangle}{dT} = 3R \left(\frac{\Theta_E}{2T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\Theta_E}{2T} \right)}$$

Décrire la fonction $C(T)$, en particulier pour $T \ll \Theta_E$.

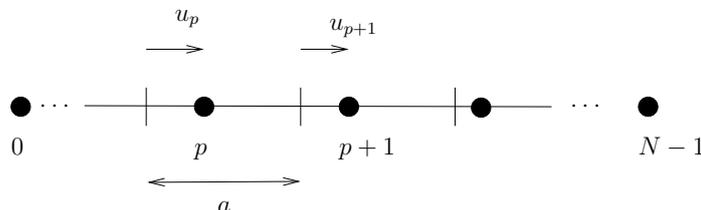
5. Pour le diamant qui est un métal très dur on a $\Theta_E = 2000K$. Pour le cuivre, métal plus mou, $\Theta_E = 244K$. comment expliquer cette corrélation entre ces deux propriétés apparemment si éloignées, la constante d'élasticité, et la capacité thermique?

2.3 (optionnel) Capacité thermique : modèle quantique d'oscillateurs couplés (Debye 1912)

Vidéo de la solution.

Afin d'améliorer le modèle d'Einstein de l'exercice précédent dans le régime des faibles températures, voir figure ??, nous allons tenir compte de l'interaction entre atomes voisins (modèle de Debye). Article de Debye..

On considère un réseau à une dimension constitué de N atomes identiques de masse m , dont les positions d'équilibre sont régulièrement espacées de a . On suppose que les atomes interagissent avec leurs proches voisins seulement, et que l'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes voisins est $\varphi(r)$, où r est la distance entre deux atomes voisins. Pour simplifier le calcul, on va supposer des conditions périodiques : $u_{p+N} = u_p, \forall p$.



2.3.1 Modes propres classiques d'une chaîne linéaire d'atomes

Dans cette première partie on étudie les ondes (classiques) collectives de vibrations des atomes considérés comme particules classiques.

1. On note u_p l'écart de l'atome $p \in \{0, 1, \dots, N-1\}$ par rapport à sa position d'équilibre. Montrer que l'énergie potentielle de la file est

$$E = \sum_{p=0}^{N-1} \varphi(a + u_{p+1} - u_p)$$

Effectuer un développement limité de φ au voisinage de a , et montrer que E est de la forme

$$E = E_0 + \frac{m}{2} \omega_0^2 \sum_{p=0}^{N-1} (u_{p+1} - u_p)^2$$

Donner les expressions de E_0 et de ω_0 en fonction de N, φ et m .

2. A partir du résultat précédent, en déduire que l'équation du mouvement du p -ième atome est :

$$\frac{d^2 u_p}{dt^2} = \omega_0^2 (u_{p+1} + u_{p-1} - 2u_p)$$

3. On cherche les solutions de ces équations sous la forme ondulatoire complexe $u_p(t) = u_0 \exp(i(kpa - \omega t))$ avec $p \in \{0, \dots, N-1\}$. Exprimer ω en fonction de k , appelée relation de dispersion. Préciser la signification physique de ω et k ? Pourquoi peut-on se limiter aux valeurs de k telles que $|k| \leq \frac{\pi}{a}$ et discrètes $k = j \frac{2\pi}{Na}$ avec $j \in \mathbb{Z}$?
4. Tracer $\omega(k)$ en précisant son comportement au voisinage de $k=0$ et de $k = \pm\pi/a$?
5. Dans la limite d'un grand nombre N d'atomes, on traite j comme une variable continue. Calculer la densité de modes en pulsation $g(\omega) = \frac{dj}{d\omega}$, en fonction de N, ω_0, ω . Représenter la fonction $g(\omega)$.

2.3.2 Modes quantiques de vibration (phonons) et capacité thermique

Dans cette deuxième partie on considère les états quantiques des modes de vibration, appelés **phonons**.

1. (déjà obtenu avec le modèle d'Einstein) En mécanique quantique, l'énergie d'une onde de pulsation ω peut prendre seulement les valeurs discrètes

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

En appliquant la loi de Boltzmann, quelle est la probabilité P_n pour que l'onde soit dans l'état n d'énergie ε_n à la température T ? En déduire l'expression de l'énergie moyenne $\langle \varepsilon \rangle$ d'une onde à cette température, en fonction de $k_B T$ et $\hbar\omega$?

2. Chaque mode de vibration j de fréquence ω_j a donc une énergie moyenne $\langle \varepsilon_j \rangle$. Dans la limite d'un grand nombre de modes, exprimer l'énergie moyenne totale de la file $\langle U \rangle = \sum_{j=1}^N \langle \varepsilon_j \rangle$ à partir de $\langle \varepsilon_j \rangle$ et $g(\omega)$.
3. Dans la limite des hautes températures $T \gg \Theta_E$, avec $\Theta_E = \frac{\hbar\omega_0}{k_B}$, donner l'expression simplifiée de $\langle \varepsilon_j \rangle$, puis de la capacité calorifique $C = \frac{d\langle U \rangle}{dT}$, et enfin de la capacité calorifique molaire C_{mol} ? Commentaires?
4. Exprimer $\frac{d\langle \varepsilon \rangle}{dT}$ en fonction de $\alpha = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ (déjà obtenu avec le modèle d'Einstein). Dans la limite des basses températures, en observant l'allure de la fonction $\frac{d\langle \varepsilon \rangle}{dT}(\omega)$, déduire l'expression simplifiée de la capacité calorifique en fonction de $\frac{d\langle \varepsilon \rangle}{dT}(\omega)$ et $g(0)$. A l'aide de $\int_0^\infty \alpha^2 \frac{e^\alpha}{(e^\alpha - 1)^2} d\alpha = \frac{\pi^2}{3}$, déduire l'expression de C_{mol} en fonction de R et (T/Θ_E) ? Tracer l'allure globale de $C_{mol}(T)$.
5. Refaire le calcul de $C_{mol}(T)$ pour un modèle de réseau tridimensionnel en indiquant les changements avec la dimension 1. Discuter la différence entre ce modèle et le modèle d'Einstein.

Références

- [1] Roger Balian. *From microphysics to macrophysics : methods and applications of statistical physics*, volume 1,2. Springer Science & Business Media, 2007.
- [2] L. Couture and R. Zitoun. *Physique statistique*. 1992.
- [3] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Physique statistique*. 1989.