

Mécanique statistique du modèle de solide d'Einstein

1 Introduction

Au début du 20^e siècle, on disposait de nombreuses données expérimentales concernant les chaleurs massiques des solides¹. Pour expliquer ces résultats, Einstein a proposé en 1907 un modèle (connu depuis sous le nom de modèle d'Einstein !) utilisant, pour la première fois, les règles de quantification de Planck [1]. L'accord avec l'expérience était bon et constituait (avec la théorie de l'effet photoélectrique du même auteur) un argument convaincant en faveur de la quantification des énergies. Depuis cette date, la théorie des chaleurs massiques a fait beaucoup de progrès et le modèle d'Einstein n'est plus employé.

Ce modèle reste cependant très utile du point de vue pédagogique pour introduire les idées de la mécanique statistique. En effet, d'une part la théorie ne nécessite que des calculs simples pour être menée jusqu'au bout [2, 3] et, d'autre part, le modèle peut être simulé très facilement sur ordinateur [4, 5, 6]. C'est cet aspect qui est développé dans le projet que nous vous proposons. Nous adopterons successivement un point de vue statique (états d'équilibre) puis un point de vue dynamique (évolution vers l'équilibre).

2 Le modèle d'Einstein

L'hypothèse de départ est la suivante : les mouvements de chacun des atomes d'un solide sont complètement indépendants de ceux de ses voisins et les mouvements selon x , y et z sont indépendants les uns des autres. Chaque atome se comporte comme un oscillateur harmonique à trois dimensions. Le solide est ainsi constitué de N oscillateurs à une dimension (ou de $N/3$ atomes), que l'on suppose être tous identiques.

2.1 Quantification de l'énergie

L'énergie d'un oscillateur quelconque est quantifiée ; elle vaut $u_n = (n + 1/2)h\nu_E$, si h est la constante de Planck, ν_E la fréquence des oscillateurs et n un nombre entier positif ou nul, le « nombre quantique » de l'oscillateur. On peut montrer que la constante $h\nu_E/2$ n'est qu'un simple déplacement de l'origine des énergies et ne joue aucun rôle dans le calcul des propriétés thermodynamiques ; nous la négligerons et retiendrons l'expression

$$u_n = nh\nu_E = n\epsilon$$

de l'énergie d'un oscillateur. On dit souvent que $h\nu_E \equiv \epsilon$ est le « quantum d'énergie » et qu'un oscillateur dans l'état n « contient n quanta ».

1. Pour rappel, il s'agit de la quantité d'énergie à apporter à une unité de masse du solide pour élever sa température d'un degré kelvin.

2.2 État microscopique et état macroscopique

La donnée des N nombres quantiques n_i détermine un état possible du solide que l'on appelle une complexion ou un état microscopique ou un micro-état ; elle détermine aussi son énergie :

$$E = (n_1 + n_2 + \dots + n_N)\epsilon = q\epsilon, \quad (1)$$

si $q = \sum_1^N n_i$ est le nombre total de quanta présents dans le solide (encore un entier). Pratiquement, les n_i ne nous sont pas accessibles et nous ne pouvons espérer connaître que l'énergie E , qui caractérise l'état macroscopique du solide. On identifie E à l'énergie interne U de la thermodynamique classique.

La connaissance du nombre quantique q ne définit pas les n_i . Bien au contraire, un grand nombre de complexions possèdent la même énergie globale. On dit que l'état de nombre quantique q est dégénéré. Le nombre d'états microscopiques de même valeur de q s'appelle la multiplicité (ou la dégénérescence) de l'état ; nous la notons $\Omega(N, q)$. Les complexions compatibles avec des valeurs fixées de N et q sont qualifiées d'« accessibles ».

Exemple. Un solide est caractérisé par $N = 3, q = 3$. Les complexions possibles (accessibles) sont $n_1 n_2 n_3 = 300, 030, 003, 210, 201, 102, 120, 012, 021, 111$. Nous avons donc : $\Omega(3, 3) = 10$.

Pour un solide donné, le nombre Ω croît très rapidement avec q . Combien vaut-il au juste ? Un calcul classique [2] montre que

$$\Omega(N, q) = \frac{(N + q - 1)!}{q!(N - 1)!}. \quad (2)$$

2.3 État macroscopique le plus probable

La mécanique statistique repose sur l'axiome suivant : *Pour un système isolé d'énergie donnée à l'équilibre, toutes les complexions accessibles sont également probables*. La probabilité d'un état microscopique est donc

$$P = \frac{1}{\Omega}. \quad (3)$$

Il est commode de définir une fonction $S(N, q)$ appelée « entropie » par la relation

$$S = k_B \ln \Omega. \quad (4)$$

k_B est la constante de Boltzmann qui vaut $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K. Entre différentes situations à l'équilibre (un exemple sera donné dans la section 4), l'état macroscopique le plus probable est également l'état d'entropie maximale. On peut identifier cette fonction avec l'entropie définie en thermodynamique.

3 Calcul de la chaleur massique

Nous vous proposons de commencer par le calcul de quelques propriétés thermodynamiques. L'énergie interne ne dépend que du nombre de quanta présents dans le solide, q . La thermodynamique fournit la relation (pour un système à volume constant comme le solide d'Einstein)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad (5)$$

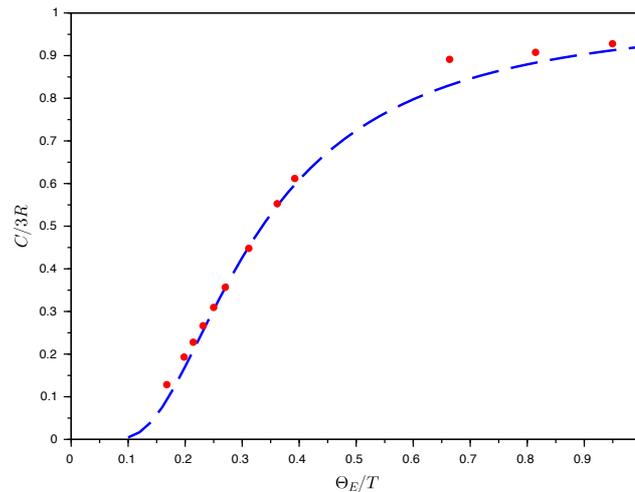


FIGURE 1 – Chaleur molaire du diamant. $R = N_A k_B$ ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ est le nombre d’Avogadro) et $\Theta_E = h\nu_E/k_B$. La courbe en tiret est le résultat du calcul d’Einstein, les points expérimentaux sont tirés des tables de Landolt et Börnstein.

Connaissant la température et l’énergie interne, nous pouvons alors calculer la chaleur massique par la relation

$$C = \frac{\partial U}{\partial T}. \quad (6)$$

Numériquement, le problème consiste à calculer d’abord Ω ou S en fonction de q à N constant. Des ordres de grandeurs physiquement significatifs sont : quelques centaines pour N , q variant de 0 à une centaine. La seule difficulté pratique réside alors dans le calcul des factorielles. Pour le logiciel que vous utilisez, quelle est la plus grande valeur de n qui permette le calcul de $n!$ ($n_{\max} \simeq 170$ pour Scilab)? En fait, dès que l’argument est un peu grand, il est commode de recourir à l’approximation de Stirling, dont la précision est suffisante. Il faut ensuite évaluer numériquement les deux dérivées (5) puis (6). Il est recommandé d’utiliser des différences centrées [7] pour obtenir une bonne précision. Vous pourrez alors tracer la courbe $C(T)$. Vos résultats ressemblent-ils à ceux d’Einstein (figure 1, redessinée avec des variables actuelles)?

4 Systèmes en interaction

Nous imaginons maintenant disposer de deux solides d’Einstein, A et B, comportant N_A et N_B oscillateurs de même nature. Ils renferment respectivement q_A et q_B quanta. Les multiplicités sont Ω_A et Ω_B . Nous rapprochons ces solides qui interagissent assez faiblement entre eux pour que les fréquences de vibration ne soient pas modifiées mais suffisamment pour qu’ils puissent échanger de l’énergie. La multiplicité du système composé est

$$\Omega = \Omega_A \Omega_B. \quad (7)$$

Le nombre total de quanta q est constant (système isolé) :

$$q = q_A + q_B. \quad (8)$$

Juste après la mise en contact, le système complet n’est pas dans son état le plus probable mais les échanges d’énergie entre A et B vont l’y amener. Nous vous proposons de déterminer cet état final par un calcul numérique, sans poser la question de la cinétique de cette

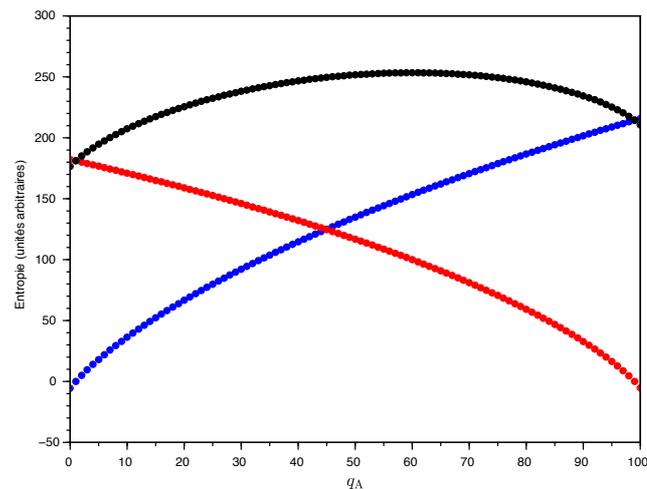


FIGURE 2 – Entropie des deux solides et du système total en fonction de q_A .
Paramètres : $N_A = 300$, $N_B = 200$, $q = 100$.

évolution, qui sera abordée dans la section 5. On peut aussi obtenir une solution analytique approchée en remplaçant les factorielles de la formule (2) par leur approximation de Stirling.

Nous suggérons les ordres de grandeur suivants : quelques centaines pour N_A et N_B , une centaine pour q_A . Représenter la probabilité d'apparition d'un état du système global en fonction de q_A , puis les variations de S_A , S_B et S en fonction de la même variable. L'état de probabilité (ou d'entropie) maximale est-il bien défini ? Comment évoluent les courbes quand la taille du système varie ? Vous remarquerez que, pour A et B, l'énergie interne ne dépend que de q_A (ou de q_B). Sur la figure 2, comment se traduisent les températures T_A et T_B ? Sont-elles égales à l'équilibre ?

Le cas particulier défini par $N_A = 1$, $N_B = 1000$, $q = 100$ est intéressant. Vérifier que, dans ce cas, S varie linéairement avec q_A ; quelle est la pente de cette droite ? Que pensez-vous de la probabilité d'occupation des états du « solide » A ?

5 Evolution vers l'équilibre

Pour étudier l'évolution vers l'équilibre d'un ou de deux solides d'Einstein sous l'effet d'échanges d'énergie aléatoires, il faut adopter une description plus détaillée, au niveau des complexions. Le solide, comportant N oscillateurs, sera représenté par un tableau à N cases ; chaque case contiendra un entier, le nombre de quanta qui « résident » dans l'oscillateur correspondant. Vous pouvez choisir un tableau à un ou deux indices, qui sont équivalents du point de vue programmation ; un tableau à deux dimensions peut permettre une représentation graphique plus attrayante, comme dans [8]. Nous notons $x = q/N$ le nombre moyen de quanta par oscillateur. Nous partirons toujours d'un état initial très simple, une répartition uniforme avec x quantas pour chaque oscillateur.

5.1 Échanges thermiques

Nous allons permettre des échanges de quanta aléatoires entre oscillateurs, jusqu'à ce qu'un équilibre statistique soit atteint. L'algorithme d'échange est le suivant :

```

it = 0
tant que it < itmax
    tirer au hasard une case de départ
    tirer au hasard une case d'arrivée
    si la case de départ n'est pas vide et
    si la case d'arrivée est différente de la case de départ
        diminuer de 1 le contenu de la case départ et
        augmenter de 1 le contenu de la case d'arrivée
it = it + 1

```

5.2 Le solide isolé

Mettre en œuvre l'algorithme précédent, pour $N \simeq 900$, chacune des 5 conditions initiales $x = 1, \dots, 5$ et $\text{itmax} \geq 15000$. Une façon élégante de présenter les résultats consiste à établir un histogramme des valeurs des n_i .

Comment déterminer la température d'équilibre de ce solide ? Comme vous vous en rendez compte, la distribution des nombres d'occupation a l'allure d'une exponentielle décroissante et obéit peut-être à une distribution de Boltzmann. Si H_p est le nombre d'oscillateurs excités chacun dans son p -ième niveau d'énergie (p quanta), il est plausible que $H_p \sim \exp(-p\epsilon/k_B T)$. Trouver la température qui s'accorde le mieux avec vos résultats de simulation.

Une méthode plus directe utilise les propriétés de l'oscillateur harmonique en équilibre thermique. L'énergie moyenne d'un oscillateur maintenu à la température T s'écrit [2, 3]

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu_E}{\exp(h\nu_E/k_B T) - 1}. \quad (9)$$

On a aussi $\bar{\epsilon} = x h\nu_E = (q/N) h\nu_E$. En combinant ces deux expressions, on obtient

$$T = \frac{h\nu_E}{k_B} \frac{1}{\ln[(x+1)/x]} \quad (10)$$

qui permet de calculer a priori la température d'équilibre.

5.3 Deux solides en contact

Nous considérons maintenant deux solides, A et B, comportant N oscillateurs chacun. À l'instant initial, nous portons chaque oscillateur de A dans l'état x_A et chaque oscillateur de B dans l'état x_B . Dans une première phase, nous assurons l'équilibre thermique de A et de B par échanges d'énergie au sein de chaque solide. Dans une deuxième phase, nous plaçons A et B en contact et permettons les échanges d'énergie entre atomes de solides différents. À tout moment, le programme peut calculer les températures T_A et T_B à l'aide de la formule (10) et des valeurs instantanées de x_A et x_B . Représenter T_A et T_B en fonction du temps. On peut aussi calculer les entropies partielles et totale. La figure 3 montre un exemple d'évolution des températures.

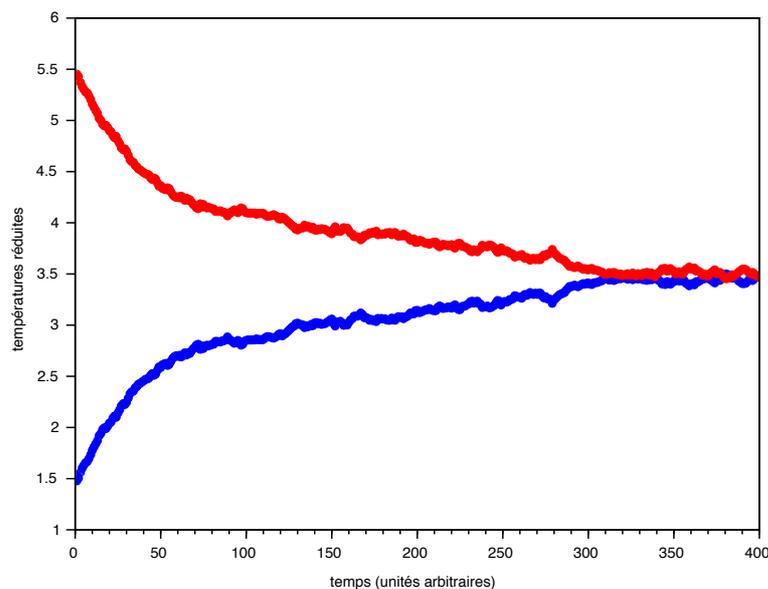


FIGURE 3 – Températures de deux solides identiques mis en contact. $N = 900$, nombre de tirages : 10^5 . La température réduite vaut, pour chaque corps, $k_B T / h\nu_E$, cf. formule (10).

Références

- [1] A. EINSTEIN : Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie des Spezifischen Wärme. *Annalen der Physik*, 22:180–190, 1907.
- [2] WIKIPEDIA : Einstein Solid. http://en.wikipedia.org/wiki/Einstein_solid.
- [3] WIKIPEDIA : Modèle d'Einstein. http://fr.wikipedia.org/wiki/Modele_d'Einstein.
- [4] J.M. OGBORN, F.R.A. HOPGOOD et P.J. BLACK : Chance and Thermal Equilibrium. <http://www.chilton-computing.org.uk/acl/literature/reports/p006.htm>.
- [5] A. BRIGUET, D. GRAVERON et C. RUHLA : Simulations sur ordinateur : le paramagnétisme et la désaimantation adiabatique. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 5:1177–1203, 1978.
- [6] T.A. MOORE et D.V. SCHROEDER : A different approach to introducing statistical mechanics. *Am. J. Phys.*, 65:26–36, 1997.
- [7] J.-P. GRIVET : *Méthodes numériques appliquées pour le scientifique et l'ingénieur*, chapitre 8 (Dérivation et intégration numériques). EDP Sciences, Les Ulis, 2^e édition, 2013.
- [8] WOLFRAM DEMONSTRATIONS PROJECT : Einstein Solid. <http://demonstrations.wolfram.com/EinsteinSolid/>.