# LP44 – Capacités thermiques : description, interprétations Microscopiques

22février2017

Pour attraper Monsieur Li, vous aurez besoin d'une bonne couverture !

 $\rightarrow$  Beaucoup de choses (équipartition, gaz polyatomiques,..)

 $\longrightarrow$  SUr l'intérêt de la détermination des capacités calori-

 $\longrightarrow$  Beaucoup d'autres choses (capacité calorifique des métaux, modèle de Debye, courbes expérimentales)

 $\longrightarrow$  Mesure expérimentale de capacités calorifiques

Benjamin Crinquand & Eric Brilllaux

## Niveau : L3

## Commentaires du jury

• 2006 : Cette leçon ne doit pas se limiter à un long exposé de méthodes calorimétriques, mais laisser une place importante aux modèles microscopiques. Les capacités thermiques peuvent être définies à partir des dérivées partielles de l'entropie ou de l'énergie interne.

## Bibliographie

- \land Physique Satistique, Diu

▲ Physique de l'état solide, Kittel

# Prérequis

Expériences

🛎 kikoo

fiques

- $\succ$  Thermodynamique classique
- $\succ$  Transformations adiabatiques, isobares
- Ensemble canonique, statistique de Boltzmann, gaz parfait
- $\succ$  Oscillateur harmonique et rotateur quantique
- $\succ\,$  Chaîne d'oscillateurs harmoniques 1D

# Table des matières

| 1 | Approche thermodynamique : description et intérêt  | <b>2</b> |
|---|--|----------|
|   | 1.1 Exemple du gaz parfait, définitions            | 2        |
|   | 1.2 Mesures expérimentales                         | 2        |
|   | 1.3 Données expérimentales et ordres de grandeur   | 3        |
| 2 | Capacité calorifique des gaz parfaits              | 3        |
|   | 2.1 Théorème d'équipartition                       | 3        |
|   | 2.2 Prise en compte des degrés de liberté internes | 4        |
| 3 | Capacité calorifique des solides                   | <b>5</b> |
|   | 3.1 Loi de Dulong et Petit                         | 5        |
|   | 3.2 Modèle d'Einstein                              | 5        |
|   | 3.3 Modèle de Debye                                | 6        |

# Introduction

Les capacités thermiques traduisent la capacité d'un corps à emmaganiser de la chaleur. Cette notion a d'innombrables applications industrielles et pratiques. Par exemple l'eau possède une capacité calorifique anormalement élevée, ainsi elle sert de fluide caloporteur dans les chauffages centraux. On pourra se demander quels sont les "modes" de stockage de l'énergie présents au niveau microscopique dans un fluide ou un solide.

## Approche thermodynamique : description et intérêt

## Exemple du gaz parfait, définitions

🛋 Diu de thermo

Pour un système thermodynamique fermé d'entropie S (you vi ène), on définit la capacité calorifique à volume constant

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V,$$

et à pression constante

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.$$

On pourrait en définir d'autres, mais il se trouve que celles-ci sont celles qui ont un intérêt dans la description d'un fluide ou solide "simple". Considérons maintenant un gaz parfait d'équation connue. Peut-on déterminer ses grandeurs thermodynamiques, et en particulier la relation fondamentale S (you vi ène)? Pour résoudre ce problème il faut un peu manipuler les dérivées partielles : on écrit la différentielle de S

$$\mathrm{d}S = \frac{C_v}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{l}{T}\,\mathrm{d}V$$

où l est un coefficient calorifique à déterminer, qu traduit la chaleur réversible apportée au système par une augmentation dV de V à T constant :  $\delta Q = l dV$ . Les relations de Maxwell pour S, traduisant que S est une différentielle exacte, s'écrit

$$\left(\frac{\partial (l/T)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial (C_v/T)}{\partial V}\right)_T$$

De même, la relation de Maxwell pour la différentielle exacte de l'énergie interne implique  $(\partial C_v/\partial V)_T = (\partial (l - P)/\partial T)_V$ . Cela implique

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Pour un gaz parfait, cela implique l = P, d'où on déduit

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial U}{\partial V} \end{pmatrix}_T = 0 \begin{pmatrix} \frac{\partial C_v}{\partial V} \end{pmatrix}_T = 0 dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{Nk_B}{V} dV.$$

On a ainsi pu déduire, à partir de la thermodynamique et d'une équation d'état, quasiment toutes les propriétés thermodynamiques du gaz parfait. La seule dépendance qui reste à trouver est la dépendance de  $C_v$  en T, qui ne peut nous être donnée par la thermo : on n'a pas accès à la relation fondamentale. Ce résultat est général et n'est pas spécifique au gaz parfait ! Il suffit de connaître  $C_v$  (resp.  $C_p$ ) à un volume  $V_0$  fixé (resp. une pression  $P_0$  fixée) pour toute température pour avoir tout ce qu'on veut. Cela devrait souligner l'intérêt de la détermination des capacité thermiques !

#### Mesures expérimentales

#### Pour un liquide ou un solide 🛛 \land BFR

On utilise un calorimètre (par exemple un vase Dewar), de sorte à ce que toute transformation qu'il contienne se déroule de manière adiabatique. On suppose connue la capacité calorifique massique de l'eau liquide à 15 ° ( $c_0 = 4.186 \text{J.g}^{-1}$ .K<sup>-1</sup>), et la masse en eau  $\mu$  du calorimètre (capacité calorifique du calorimètre convertie en grammes d'eau via la donnée de  $c_0$ ). On verse dans le calorimètre une masse d'eau M connue à  $T = T_0$  connue, et on ajoute le corps étudié de masse connue m à la température  $T_2$  connue, de capacité massique inconnue  $c_p$ . On mesure la température d'équilibre. La transformation s'effectuant à pression extérieure constante et sans transfert thermique extérieure, elle se déroule à enthalpie constante. On en tire  $c_p$  via  $mc_p(T_eq - T_0) + (M + \mu)(T_eq - T_0) = 0$ .

#### Pour un gaz 🛛 🖄 Diu de thermo

Une possibilité est l'expérience historique de Joule (voir schéma). On fournit un travail connu à une quantité connue de gaz dans un réacteur calorifugé. Ce travail peut être mécanique (chute d'une masse reliée à des pales, c'est l'expérience historique) ou électrique (puissance dissipée par effet Joule). En connaissant W (ou Q) et en utilisant le premier principe de la thermo, et en mesurant les températures initiale et finale, on remonte à  $c_p$  vu qu'on est à pression constante.

#### Remarque :

Pour un solide, les deux notions  $c_v$  et  $c_p$  sont très proches, mais pas pour un gaz... Il faut faire attention lorqu'on lit les tables du Handbook :D .

#### Données expérimentales et ordres de grandeur

 $\bigstar$  BFR courbes du BFR

**Pour les gaz monoatomiques** On mesure toujours une capacité calorifique *molaires* à volume constant une valeur de  $c_v = 12.6 \text{J.mol}^{-1} \text{.K}^{-1}$ . Cela marche extrêmement bien pour les gaz rares (voir le Handbook), et ce sur une très grande plage de température.

**Pour les gaz polyatomiques** C'est plus compliqué. On atteint généralement une valeur constante, égale à 20.8 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, mais au plus faibles températures la capacité calorifique décroît. On ne peut pas tester le modèle à trop hautes températures car il y a dissociation, ni à trop basses car il y a liquéfaction.

**Pour les solides** Pour la plupart des solides, la situation est simple à haute température : la capacité calorifique est constante et vaut 24.9J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Il y a tout de même une légère croissance avec la température (on pourra peut-être y revenir plus tard). Une exception notable est le diamant (voir la courbe) dont la capacité calorifique croît sur tout le domaine de température testé. En revanche, il y a une forte décroissance à basse température, la capacité thermique tendant vers 0 lorsque  $T \rightarrow 0$ . Là aussi, on observe deux comportements : pour le cuivre et les métaux en général, il y a une pente non nulle à l'origine. Pour les cristaux non métalliques (comme l'argon solide), la pente de  $c_p$  est nulle à l'origine.

On va maintenant essayer de justifier microscopiquement toutes ces observations, par des modèles de physique statistique. On ne va pas s'aventurer à justifier les valeurs pour les liquides, ou les interactions de courte portée jouent un rôle prépondérant : aucun modèle général ne peut être établi.

# Capacité calorifique des gaz parfaits

## Théorème d'équipartition

 $\bigtriangleup$  Diu de Physique statistique On va d'abord décrire un résultat de physique statistique qui va nous simplifier la vie dans certains cas. On suppose qu'on peut décrire notre système, en contact avec un thermostat, par des degrés de liberté *continus* et *classiques*, et que l'hamiltonien est classique. Cette hypothèse est fondamentale, elle est généralement vérifiée si l'énergie caractéristique du thermostat  $k_BT$  est très grande devant les intervalles entre les niveaux d'énergie quantifiés du système.

### Remarque :

Des fois cela ne suffit pas, comme dans le cas d'un métal...

Supposons maintenant qu'une coordonnée  $p_i$  de l'hamiltonien classique  $\mathcal{H}$  uniquement sous la forme d'un terme quadratique : on peut écrire  $\mathcal{H}(q_i, p_i) = ap_0^2 + b$ , où a et b sont indépendants de  $p_0$ . Alors la valeur moyenne de ce terme quadratique vaut

$$\langle ap_0^2 \rangle = \frac{\int ap_0^2 e^{-\beta(ap_0^2+b)} \prod_i \mathrm{d}q_i \,\mathrm{d}p_i}{\int e^{-\beta(ap_0^2+b)} \prod_i \mathrm{d}q_i \,\mathrm{d}p_i} = \frac{1}{2} k_B T.$$

On dit généralement que chaque degré de liberté classique, quadratique et indépendant contribue pour  $(1/2)k_BT$  à la valeur moyenne de l'énergie.

**Application :** Pour un gaz parfait monoatomique, on suppose qu'il n'y a pas d'interactions et que les sphères dures ont un volume négligeable. la seule contribution à l'énergie interne provient de l'énergie cinétique de translation des molécules. Pour N molécules ayant chacune 3 degrés de liberté de translation quadratiques, on a donc  $\langle E \rangle = (3/2)Nk_BT$ . D'où une capacité calorifique molaire égale à

$$c_v = \frac{3}{2}R$$

où  $R = k_B N_A$  est la constante des gaz parfaits. On retrouve bien que  $c_v = 12.6 \text{J.mol}^{-1} \text{.K}^{-1}$  pour des gaz parfaits monoatomiques.

### Prise en compte des degrés de liberté internes

Pour expliquer la totalité des résultats expérimentaux, il faut prendre en compte les degrés de liberté internes des molécules. On se limitera au cas de molécules diatomiques hétéronucléaires, pour limiter le nombre de degrés de liberté et éviter des ennuis avec le principe de Pauli :D . Les nouveaux degrés de liberté internes à prendre en compte sont la vibration et la rotation. On peut les traiter de manière quantique en premier lieu, puis tester à quelle condition on peut se placer dans le cas classique.

**Vibration** On suppose en première approximation que l'on a un rotateur rigide : pas de couplage avec la rotation de la molécule autour d'un axe. On suppose de plus que le potentiel dans lequel sont plongées les molécules est harmonique, ce qui est valable pour de petits déplacements. On doit alors traiter le cas de l'oscillateur harmonique quantique, dont les niveaux d'énergie quantifiés sont donnés par

$$E_n = \sum_{n=0}^{+\infty} (n + \frac{1}{2})\hbar\omega,$$

où  $\omega$  est la pulsation de l'oscillateur. Les degrés de liberté étant indépendants, l'hamiltonien total est la somme de l'hamiltonien du système sans structure interne et de l'hamiltonien lié aux degrés de liberté internes. On peut alors sommer les différentes capacités calorifiques. A partir du calcul de la fonction de partition (qu'on reverra dans le modèle d'Einstein), on trouve que la capacité calorifiqu associée aux degrés de liberté de vibration s'écrit

$$C_{v,\text{vib}} = Nk_B \frac{(\hbar\omega/2k_BT)^2}{\sinh^2(\hbar\omega/2k_BT)}$$

On se rend compte qu'à hautes températures  $(T \gg T_{\rm vib} = \hbar \omega/k_B)$ ,  $C_{v,\rm vib} \approx k_B T$ . Cela signifie qu'on retrouve le résultat de l'équipartition. Dans la limite haute température, on peut traiter les degrés de liberté vibrationnels de manière classique et le théorème s'applique. En revanche à basse température il y a le phénomène de "gel" des degrés de liberté. De par la statistique de Boltzmann, on se rend compte que les niveaux d'énergie de vibration au-dessus du fondamental sont très peu peuplés. Ainsi, ils ne contribuent pas à la capacité calorifique. Cependant, la température caractéristique de vibration vaut en général pour les gaz diatomiques  $T_{\rm vib} \approx 2000$ K. Cela signifie qu'à température ambiante, ces degrés de liberté ne sont pas activés. La capacité calorifique reste donnée par la loi du gaz parfait.

Rotation On considère généralement, dans l'approximation du rotateur rigide, que l'hamiltonien associé à la rotation de la particule s'écrit, en notant  $\hat{L}$  l'opérateur moment cinétique et I le moment d'inertie non nul selon un axe propre de la molécule :  $\hat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$ . Il faut pour cela supposer que le moment d'inertie selon l'axe de la molécule est *négligeable* devant les deux autres ! Sinon, le problème n'est pas vraiment résoluble / résolvable / soluble / solvable en mécanique quantique (il l'est en mécanique classique toutefois). Ainsi, cette molécule diatomique n'a que de degrés de liberté quadratiques indépendants. Les niveaux d'énergie rotationnels étant donnés par

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I},$$

on peut définir comme précédemment une température de rotation  $T_{\rm rot} = \hbar^2/2Ik_B$ . Cette température est en général située entre 10 et 100K (au maximum), donc les niveaux rotationnels sont activés à température ambiante. On en déduit, puisque cela correspond à deux degrés de liberté quaratiques indépendants supplémentaires, que la capacité calorifique devient  $C_v$ , tot =  $(5/2)Nk_B$ . On trouve alors bien la capacité calorifique molaire prévue par l'expérience aux assez hautes températures !

# Capacité calorifique des solides

## Loi de Dulong et Petit

Cette fois, les atomes sont liés les uns aux autres. Ce sont alors les vibrations du réseau qui stockent l'énergie; il n'y a pas de libre roation qui pourrait être excitée, contrairement au cas du gaz. Pour traiter ce problème aux "assez grandes" températures (on précisera plus tard ce que ça signifie), il faut faire plusieurs hypothèses. On suppose que les atomes du réseau sont, pour de petits déplacements, soumis à un potentiel harmonique autour de leur position d'équilibre. En plus des trois degrés de liberté dûs à l'énergie cinétique des atomes, il faut prendre en compte les positions de chaque atome qui comptent pour autant de degrés de liberté quadratiques, classiques et indépendants (il faut **absolument** considérer ces oscillateurs, donc ces degrés de liberté de position, comme indépendants). Sous ces hypothèses, le théorème de l'équipartition énoncé dans la partie précédente implique  $\langle E \rangle = 6 \times (1/2)k_BT$ , d'où on tire une capacité calorifique molaire pour les solides :

 $C_v = 3R.$ 

C'est la loi de Dulong et Petit. Elle concorde avec les observations expérimentales faites en première partie. Cependant ce modèle implique que  $C_v$  ne dépend pas de T, ce qui n'explique pas la décroissance à basse température. C'est l'objet des prochains paragraphes.

#### **Remarque** :

En réalité, on a dit qu'on observait une très légère croissance de  $C_v$  avec la température. Cela peut être dû aux effets anharmoniques #LP49# #chignon#

### Modèle d'Einstein

#### \land Diu

On va rajouter un ingrédient quantique à notre modèle, qui sera d'autant plus important à basse température. Le modèle proposé par Einstein suppose que chaque atome du réseau vibre autour de sa position d'équilibre indépendamment des autres. C'est une approche de **champ moyen**, commune en physique statistique : on se ramène à l'étude de particules indépendantes, qui ressent chacun une énergie potentielle moyenne  $u_m(\mathbf{r})$ . En première approximation, le potentiel moyen ressenti par chaque atome sera harmonique. Chaque atome aura donc la même pulsation de vibration  $\omega_E = \sqrt{k/m}$  où m est la masse d'un atome et  $k = (\partial^2 u_m/\partial r^2)(0)$ . L'hamiltonien du système se ramène finalement à

$$\mathcal{H}(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i) = \frac{1}{2m} \boldsymbol{p}_i^2 + \frac{k}{2} \boldsymbol{r}_i^2 - u_0.$$

Les N atomes du réseau, bien qu'identiques, sont **discernables** puisqu'ils occupent des sites différents. Puisqu'on les a supposés indépendants, la fonction de partition de l'ensemble s'écrit donc  $Z = z^N$  où z est la fonction de partition à un atome. Les états propres quantiques d'un oscillateur harmonique à une dimension sont données par  $En_x, n_y, n_z = -u_0 + \hbar \omega_E(n_x + n_y + n_z + 3/2)$ . La fonction de partition se déduit de la somme géométrique :

$$z = \sum_{n_x, n_y, n_z = 0}^{+\infty} \exp(\beta(-u_0 + \hbar\omega_E(n_x + n_y + n_z + 3/2))) = e^{\beta u_0} \left(\frac{1}{2\sinh(\beta\hbar\omega_E/2)}\right)^3.$$

On en déduit facilement l'énergie moyenne du système :

$$E = -N\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right)_{N,V} = N\left(-u_0 + \frac{3}{2}\hbar\omega_E + \frac{3\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_BT} - 1}\right),$$

et sa capacité calorifique

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2}$$

Si on définit la température d'Einstein par  $T_E = \hbar \omega_E/k_B$ , on peut préciser notre régime de "haute" et "basse" température. Si  $T \gg T_E$ ,  $C_v \approx 3Nk_B$ : on retrouve le régime de la loi de Dulong et Petit dans notre modèle quantique. Cela confirme que lorsque les degrés de liberté quantiques peuvent être traités de façon quantique le théorème d'équipartition est valable. En revanche, lorsque  $T \ll T_E$ ,  $C_v$  décroît exponentiellement vers 0. Ce résultat a pu montrer que la décroissance à basse température est bien d'origine quantique, avec une allure semblable à celle vue en première partie. En revanche, la décroissance expérimentale observée est en  $T^3$ , ce qui n'est pas du tout prévu par notre modèle. Cela est dû à l'existence d'un quanta d'excitation minimum non nul. La faillite de notre modèle provient de l'approximation des atomes indépendants!

#### Remarque :

Notre modèle reste pertinent dans le cas du diamant, qui possède des liaisons si fortes que sa température d'Einstein est bien supérieure à la température ambiante. C'est pour ça que dans notre domaine de température, la capacité calorifique du diamant n'est pas constante. Ce modèle sert aussi à décrire les branches optiques dans le spectre des phonons dans les solides, mais ça, c'est pour un prochain épisode.

### Modèle de Debye

🛆 Diu, Kittel

En réalité, il est difficile d'imaginer que les vibrations d'un atome soient découplées de celles des autres atomes du réseau. On a déjà étudié la chaîne d'oscillateurs harmoniques 1D, dont on rappelle les principaux résultats :

• Une solution progressive de pulsation  $\omega$  et de vecteur d'onde k se propageant dans cette chaîne doit vérifier la relation de dispersion suivante :

$$\omega = 2\omega_0 \left| \sin(kl/2) \right|$$

où  $\omega_0$  est la pulsation propre d'un oscillateur seul et l la distance entre deux atomes

- Pour une chaîne de N atomes où l'on a choisi des conditions limites périodiques, seuls N modes peuvent se propager, quantifiés par  $k_n = 2\pi n/Nl$ ,  $n \in \mathbb{Z}$
- Les équations du mouvement pour chaque atome, bien que couplées, conduisent à trouver des combinaisons linéaires des positions des atomes qui obéissent à des équations d'oscillateurs harmoniques découplés. Ce sont les N modes "normaux" de vibration du système, obéissant à la relation de dispersion précédente, **découplés**.
- A faible nombre d'onde, la relation de dispersion est linéaire :  $\omega(k) \sim ck$ . On appelle branche acoustique cette branche de la relation de dispersion.

Ces notions peuvent se généraliser à un réseau 3D, en supposant toujours toutefois que le potentiel vu par chaque atome est harmonique. On peut trouver des combinaisons linéaires des positions des atomes qui correspondent à des vibrations collectives de l'ensemble des atomes, découplées les unes des autres. Chaque mode normal est caractérisé par un nombre d'onde  $\mathbf{k}$  quantifié par des CL périodiques, et une polarisation  $\lambda$  (il y en a trois possibles). Ainsi, il existe trois branches distinctes dans la relation de dispersion  $\omega = \omega_{\lambda}(\mathbf{k})$ . Tout comme dans le cas de la chaîne 1D, la relation de dispersion se ramène à grande longueur d'onde (devant la distance interatomique) à une relation linéaire, caractéristique des ondes acoustiques. On note que ce sont les vibrations collectives du réseau qui à la fois stockent l'énergie (et contribuent à la capacité calorifique) et qui propagent le son dans un solide. Les vitesses du son sont différentes selon la polarisation cependant! (#séismes#)

On peut parfaitement exploiter les résultats du modèle d'Einstein vu que l'on peut se ramener à des oscillateurs harmoniques indépendants. L'énergie d'un micro-état est donnée par

$$E_{n_{\boldsymbol{k},\lambda}} = -U_0 + \sum_{\boldsymbol{k},\lambda} \left( n_{\boldsymbol{k},\lambda} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\lambda}(\boldsymbol{k}).$$

L'expression de l'énergie moyenne se déduit de celle dans le modèle d'Einstein. On suppose que si N est très grand, les nombres d'ondes  $\mathbf{k}$  sont assez rapprochés pour pouvoir faire une approximation continue. On définit finalement à partir de la relation de dispersion la densité  $\rho(\omega)$  en modes normaux. L'énegie moyenne s'écrit  $E = -E_0 + \int \rho(\omega) \frac{\hbar}{e^{\hbar\omega_E/k_BT} - 1} d\omega$ , où  $E_0$  ne dépend pas de la température, et sans préciser tout de suite les bornes de l'intégrale. Pour pouvoir finir ce calcul, il faut faire quelques hypothèses.

Approximation de Debye : On étend à tous les modes normaux la relation de dispersion acoustique linéaire :  $\omega_{\lambda}(\mathbf{k})$ . Cela permet une interpolation entre les hautes températures, où la relation de dispersion n'a pas d'importance, et les basses températures, où la relation de dispersion est effectivement linéaire. Un rapide calcul, à partir de la densité de modes dans l'espace des vecteurs d'onde  $\rho_{\lambda}(\mathbf{k}) = V/(2\pi)^3$  (où V est le volume du solide), donne alors la densité en modes normaux :

$$\rho(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2,$$

où c est la vitesse "moyenne" des ondes selon les polarisations. On sait de plus qu'il n'existe, de par les conditions limites, que 3N modes normaux. Cela impose la relation

$$\int_0^{\omega_D} \rho(\omega) \,\mathrm{d}\omega = 3N$$

 $\omega_D$  étant une pulsation limite dite "pulsation de Debye". Pour  $\omega > \omega_D$ , on suppose que la densité de modes normaux est nulle. En réinjectant la densité de modes calculée, on trouve une expression pour  $\omega_D$ :

$$\omega_D = c \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$$

Finalement, l'énergie moyenne du système vaut

$$E = -E_0 + \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1} \,\mathrm{d}\omega.$$

La capacité calorifique en découle :

$$C_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} \,\mathrm{d}x,$$

pù on a introduit la température de Debye  $T_D = \hbar \omega_D / k_B$ . On peut donc reprendre la discussion du modèle précédent ! A température, on retrouve encore une fois la loi de Dulong et Petit. A basse température, en revanche, l'approximation de Debye est quasiment exacte : la contribution des modes normaux pour lesquels la relation de dispersion n'est pas linéaire décrôt exponentiellement quand T diminue. Ainsi, laborne supérieure de l'intégrale tend vers l'infini, et  $C_v \sim (T/T_D)^3$  lorsque  $T \ll T_D$ . On remarque que sur le graphe de  $C_v(T)$ , la tangente à l'origine doit être nulle. Cette dépendance est très bien observée pour l'argon solide par exemple (voir courbe du Kittel).

## Conclusion

On a pu finalement à la fois décrire les mécanismes de stockage de l'énergie dans différents matériaux et justifier microscopiquement la forme des courbes expériementales pour la capacité calorifique. Il reste un mystère que nous n'avons pas élucidé : la légère différence, proche de la température nulle, pour la capacité calorifique des métaux. Ce résultat est décrit en considérant le "gaz d'électrons libres" de Fermi qui modélise la conduction dans les métaux. A basse température, les électrons contribuent à la capacité calorifique proportionnellement à la température.