

LP 44 - CAPACITÉS THERMIQUES : DESCRIPTION, INTERPRÉTATION MICROSCOPIQUE

25 janvier 2018

Ugo Petrone & Tristan Guyomar

Tais-toi et calcule.

VINCENT KRAKOVIACK CITANT RICHARD FEYNMAN
(MAIS EN FAIT IL CITAIT DAVID MERMIN MAIS MÊME LUI
N'EST PAS SÛR)

Niveau : L3

Commentaires du jury

2017 : Le jury invite les candidats à réfléchir aux conditions d'utilisation du théorème d'équipartition de l'énergie. Des explications rigoureuses de l'évolution expérimentale des capacités thermiques en fonction de la température sont attendues.

2015 : Le lien entre capacité thermique et fluctuations thermiques peut être développé et doit, dans tous les cas, être maîtrisé.

2006, 2007, 2008 : 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 sont définies à partir des dérivées partielles de l'entropie ou de l'énergie interne.

Bibliographie

- ↗ *Thermodynamique*, **Diu** → Un classique qui plaît à tout le monde
- ↗ *Physique Statistique*, **Diu** → Le complément III.E sur la chaleur spécifique des solides est très intéressant, ainsi que les passages sur les gaz parfaits (p.293 et complément III.B). (En fait il faudrait le lire en entier :o)
- ↗ *Physique de l'état solide*, **Kittel** → Le Kittel est bien pour les courbes expérimentales sur les capacités calorifiques des solides. De manière général j'aime bien comment il introduit les notions.
- ↗ *The Oxford Solid State Basics*, **Steven H. Simon** → Le livre conseillé par D.Carpentier et V.Raban, il est très synthétique en plus d'être drôle et il apporte beaucoup de courbes expérimentales.
- ↗ *Physique Statistique*, **Zitoun et Couture** → Pour l'étude du système à deux niveaux, et de façon générale pour les données expérimentales, il complète le Diu. (c'est aussi l'inspiration de PNL...)

Prérequis

- Statistiques de Maxwell-Boltzmann et de Bose-Einstein
- Mécanique quantique (oscillateur quantique, moment cinétique)
- Ensemble canonique
- Chaîne d'oscillateurs quantiques 1D

Expériences

- ☛ Danse à la pleine lune au milieu des douze statuettes enroulées dans du jambon

Table des matières

1	Les approches de la thermodynamique classique et statistique	2
1.1	Définitions en thermodynamique classique	2
1.2	Propriétés	3
1.3	Les apports de la physique statistique	3
1.3.1	Rappels sur la statistique de Maxwell-Boltzmann et l'ensemble canonique	3
1.3.2	Un modèle simple et illustratif : le système à deux niveaux	3
1.4	Le théorème d'équipartition de l'énergie	4

2	Gaz parfait	5
2.1	Gaz parfait monoatomique	5
2.2	Gaz parfait diatomique	5
2.2.1	Degrés de liberté de rotation	5
2.2.2	Degrés de liberté de vibration	6
3	Cas des solides non conducteurs	7
3.1	Constat expérimental de Dulong et Petit (1819)	8
3.2	Le modèle d'Einstein	8
3.3	Le modèle de Debye	9

Introduction

La capacité thermique d'un corps est une grandeur qui permet de quantifier la possibilité qu'a un corps de stocker ou de restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. Cette notion s'illustre de bien des manières dans la vie courante. Une bouillote remplie d'eau chaude doit son pouvoir réconfortant à la grande capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_{v,m}(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 4,185 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Il y a donc des intérêts pratiques à savoir définir et mesurer une capacité thermique. La grande capacité calorifique de l'eau explique également que les océans se comportent comme de gigantesques thermostats dans lesquels l'énergie thermique peut être transportée par des courants - comme le Gulf Stream - des régions chaudes aux régions froides. Plus précisément, il s'agit de se doter de modèles permettant de comprendre comment la matière stocke l'énergie thermique microscopiquement. Pour comprendre ce phénomène on doit d'abord s'attacher à décrire les systèmes de manière globale pour finir par en données des descriptions microscopiques qui permettent de retrouver les comportements observés expérimentalement.

1 Les approches de la thermodynamique classique et statistique

⚡ Thermodynamique, Diu

1.1 Définitions en thermodynamique classique

La chaleur absorbée par un système lors d'une transformation infinitésimale réversible est égale à : $Q^{rev} = TdS$. Cependant, la quantité S n'est pas facilement accessible lors de l'expérience. On va donc définir les coefficients calorimétriques, permettant de quantifier δQ^{rev} . Soit un système caractérisé par sa température T et ses variables $\{x_{ij}\}$. On définit la capacité calorifique (ou capacité thermique) aux x_j constants :

$$C_{\{x_j\}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\{x_j\}}$$

ainsi que la chaleur latente de variation d'une variable $\{x_k\}$:

$$l_k = T \left(\frac{\partial S}{\partial x_k} \right)_{T, \{x_{j \neq k}\}}$$

Pour les fluides ou les solides simples, on se restreint aux variables (T, V, n) . On définit donc C_v (resp. C_p) la capacité calorifique à volume constant (resp. pression constante), ainsi que l la chaleur latente à volume constant. On peut tout de suite interpréter ces coefficients en terme de chaleur :

- $C_v dT$ est la quantité de chaleur qu'il faut fournir au système pour augmenter sa température de dT à volume constant.
- $l dV$ est la quantité de chaleur qu'il faut fournir au système pour maintenir sa température constante lors d'un accroissement réversible dV du volume, les autres variables restant constantes.

La capacité thermique à volume constant est une grandeur *extensive*, tandis que la chaleur latente est une grandeur *intensive* du système. En partant de la relation $dU = TdS - VdP$, on peut aussi écrire :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n}$$

et de même :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n}$$

1.2 Propriétés

Montrons la relation de Mayer. On a :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

En multipliant par T , on obtient :

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Or, d'après la relation de Maxwell, en considérant que U est une fonction d'état, on a :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

On obtient finalement la relation de Mayer :

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Appliquée aux gaz parfaits, cette relation devient $C_p - C_v = nR$. Dans une phase condensée, on a $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \simeq 0$ donc $C_p = C_v$.

Remarques Il faut se doter d'une équation d'état ainsi que des propriétés déduites de la thermodynamique pour avoir une description quasi complète du gaz, il ne reste que la dépendance de C_v avec la température T . Cette relation ne peut nous être donnée par la thermodynamique et il faut alors se jeter dans les bras de dame φ stat.

On peut maintenant donner quelques ordres de grandeur importants :

- **dans les gaz monoatomiques** (comme les gaz nobles) : on mesure une capacité molaire à volume constant de $c_v = 3/2R = 12.6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sur une très grande plage de températures.
- **dans les gaz polyatomiques** : on atteint une valeur de $c_v = 5/2R = 20.8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ mais cette valeur décroît pour des températures faibles et n'est plus vraie pour des températures élevées.
- **dans les solides** : la capacité calorifique est constante et vaut $3R = 24.9 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Elle décroît cependant vers 0 lorsque T tend vers 0.
- **cas particulier de l'eau** : la capacité thermique molaire de l'eau à température ambiante est de $c_v = 75, 24 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

On va essayer de justifier ces observations à l'aide de considérations microscopiques, à l'aide de modèles de physique statistique.

1.3 Les apports de la physique statistique

1.3.1 Rappels sur la statistique de Maxwell-Boltzmann et l'ensemble canonique

On considère des systèmes formés de N particules indépendantes et localisées donc discernables. A l'équilibre la population de chaque niveau i est donnée par la loi de répartition de Boltzmann : $N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \epsilon_i}$ où Z est la fonction de partition relative à une particule définie comme : $Z = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$ et g_i est la dégénérescence du niveau d'énergie ϵ_i . Par ailleurs $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et c'est par β que Z dépend de la température. Le potentiel thermodynamique adapté à la description d'un système en contact avec une thermostat (distribution canonique) est l'énergie libre $F(T, N, V, B, \dots)$ et elle s'exprime alors $F = -\frac{N}{\beta} \ln(Z)$. Nous nous intéressons à l'énergie interne du système qui s'exprime alors comme : $U = -N \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta}\right)_X$. On peut alors revenir à la définition de la capacité pour obtenir :

$$C_X = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,X} = \frac{N}{k_B \beta^2} \left(\frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2}\right)_X$$

1.3.2 Un modèle simple et illustratif : le système à deux niveaux

Adoptons cette description pour décrire un système à deux niveaux d'énergie de dégénérescence égale. Comme exemple on peut citer un système de spins $\frac{1}{2}$ dans un champ magnétique \vec{B} isolés thermiquement.

Loi de répartition

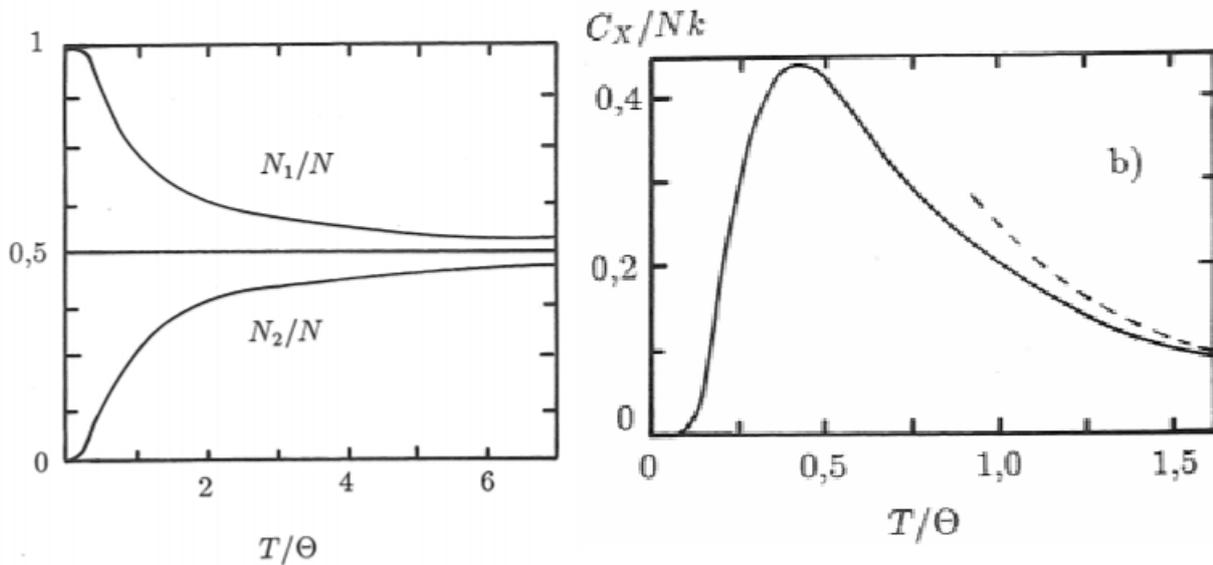


FIGURE 1 – Loi de répartition et capacité calorifique pour un système à deux niveaux d'énergie de même dégénérescence g en fonction de $T/T_c = kT/\epsilon$ (dans la source [Zitoun, pp.53-54] $\theta \equiv T_c$)

Par choix de l'origine des énergies, on peut placer le premier niveau tel que $\epsilon_1 = 0$ et donc $\epsilon_2 = \epsilon$ et on appelle g leur dégénérescence. La fonction de partition est : $Z = g(1 + e^{-\beta\epsilon})$ et on peut exprimer les populations N_1 et N_2 des deux niveaux d'énergie.

$$N_1 = \frac{N}{1 + e^{-\beta\epsilon}} \quad \text{et comme } N = N_1 + N_2 \quad \text{on a } N_2 = \frac{N}{1 + e^{\beta\epsilon}}$$

Analyse :

- Quand $T \rightarrow 0$ on a $N_1 = N$ et $N_2 = 0$
- Quand $T \rightarrow +\infty$ on a $N_1 = N_2 = \frac{N}{2}$

On introduit alors une notion de température caractéristique intermédiaire autour de laquelle le système passe d'un état dissymétrique à un état symétrique. Appelons T_c la température telle que $k_B T_c = \epsilon$ alors on a $\beta\epsilon = \frac{T_c}{T}$. On peut alors essayer de comprendre ce que cela implique pour la capacité thermique de ce système.

Energie interne et capacité thermique On a l'énergie interne $U = \frac{N\epsilon}{1 + e^{\beta\epsilon}}$ et la capacité thermique s'exprime comme :

$$C_X = Nk_B \frac{\beta^2 \epsilon^2 e^{\beta\epsilon}}{(1 + e^{\beta\epsilon})^2} = Nk_B \left(\frac{\frac{\beta\epsilon}{2}}{\cosh\left(\frac{\beta\epsilon}{2}\right)} \right)^2 = NK_B \left(\frac{\frac{T_c}{2T}}{\cosh\left(\frac{T_c}{2T}\right)} \right)^2$$

On a deux comportements limites correspondant aux cas limites pour les populations des niveaux :

- si $\frac{T_c}{T} \ll 1$ alors la capacité calorifique s'annule très rapidement de façon exponentielle : $C_X \simeq Nk_B \left(\frac{T_c}{T}\right)^2$.
- si $\frac{T_c}{T} \gg 1$ elle s'annule en suivant une loi en : $C_X \simeq \frac{Nk_B}{4} \left(\frac{T_c}{T}\right)^2$

Cette fonction passe donc par un maximum. Cela correspond à la notion de capacité thermique : on comprend ici que la capacité thermique du système est maximale quand le système est en mesure de pouvoir stocker le plus d'énergie, soit ici lorsqu'une certaine partie de la population du niveau 1 peut peupler le niveau 2 lorsqu'on augmente la température. On obtient alors la notion de **température de gel** : autour d'une certaine température on débloque des degrés de liberté qui vont permettre de stocker de l'énergie sous forme microscopique et donc d'augmenter la capacité calorifique.

1.4 Le théorème d'équipartition de l'énergie

On considère un système décrit de façon classique et régi par la statistique de Maxwell-Boltzmann. On peut décrire ce système en contact avec un thermostat par des degrés de liberté **continus** et **classiques**. L'hamiltonien décrivant ce système est lui aussi considéré **classique**. Cette dernière hypothèse est vérifiée si l'énergie caractéristique du thermostat $k_B T$ est très grande devant les intervalles entre les niveaux d'énergie quantifiés du système.

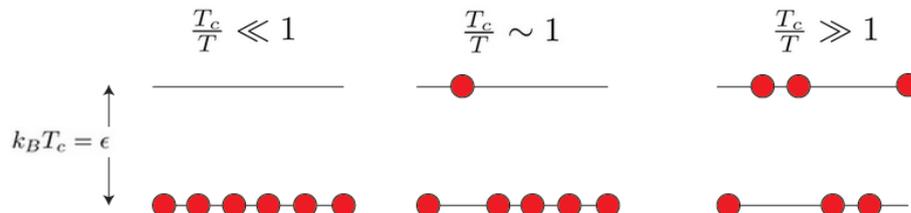


FIGURE 2 – Illustration du peuplement des niveaux pour différentes températures

Théorème de l'équipartition de l'énergie

La valeur moyenne de chaque degré de liberté classique, quadratique et indépendant contribue pour $\frac{k_B T}{2}$ à la valeur moyenne de l'énergie du système.

On va appliquer directement ces raisonnements afin de modéliser les capacités thermiques des gaz et des solides. On verra que le théorème d'équipartition de l'énergie est un raisonnement simple qui donne la bonne valeur de la capacité à haute température et que la notion de température de gel, décrite précédemment pour le système à deux niveaux constitue la notion clé de cette leçon. Chaque degré de liberté permet bien de stocker de l'énergie dans le système.

2 Gaz parfait

2.1 Gaz parfait monoatomique

On considère un système constitué par un gaz parfait : il s'agit d'un ensemble de N particules identiques et indiscernables sans interaction mutuelle pouvant se déplacer dans un volume V . L'hamiltonien décrivant le système est la somme d'un hamiltonien décrivant l'énergie cinétique du système et d'un hamiltonien décrivant la structure interne des particules : $H = H_0 + H_1$. L'écart typique entre deux niveaux d'excitation électronique est de l'ordre de 1 eV, ce qui correspond à une température $T \sim 12000\text{K}$. En se plaçant à température ambiante, on peut donc négliger le terme de structure électronique et on obtient :

$$H = H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m}$$

On se place dans une description classique du système et on note que l'hamiltonien est la somme de trois termes quadratiques indépendants correspondant à trois degrés de liberté de translation. D'après le théorème d'équipartition de l'énergie, on a l'énergie moyenne du système : $U = \frac{3}{2} N k_B T$ en considérant N particules dans notre gaz. D'après les formules de la partie précédente, on a donc :

$$C_v = \frac{3}{2} n R$$

D'après la relation de Mayer, on obtient :

$$C_p = \frac{5}{2} n R$$

2.2 Gaz parfait diatomique

On reprend ici la même situation que la partie précédente en considérant un gaz parfait diatomique. L'hamiltonien du système va donc être modifié en introduisant un terme de vibration et un terme de rotation : $H = H_0 + H_v + H_r$. On cherche à définir des températures caractéristiques de ces deux types d'excitation.

2.2.1 Degrés de liberté de rotation

L'énergie cinétique de rotation s'écrit :

$$E_{c,rot} = \frac{1}{2I} \vec{L}^2$$

où I est le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe passant par son centre de masse et perpendiculaire à l'axe de la molécule et \vec{L} son moment cinétique. L'hamiltonien s'écrit donc : $H_r = \frac{1}{2I} \vec{L}^2$ où \vec{L} est l'opérateur de moment cinétique orbital. Les valeurs propres de l'hamiltonien sont donc :

$$E_{i,rot} = \frac{1}{2I} j(j+1) \hbar^2$$

On peut donc introduire une température caractéristique T_r au-dessous de laquelle les degrés de liberté de rotation sont gelés :

$$T_r = \frac{\hbar^2}{2k_B I}$$

Molécules	T_r (K)
H ₂	85,3
D ₂	42,7
HD	64
Cl ₂	0,35
Br ₂	0,12
N ₂	2,9
CO	2,8
HCl	15,0
HBr	12,0

FIGURE 3 – Tableau récapitulatif des températures de gel de rotation

Dans la plupart des cas décrits dans le tableau 3, on remarque que $T_{\text{ambiante}} \gg T_r$ donc tous les niveaux d'énergie sont occupés. On passe alors en description classique et on peut appliquer le théorème d'équipartition de l'énergie (deux termes quadratiques par molécule). On a alors :

$$C_{v,rot} = k_B N$$

2.2.2 Degrés de liberté de vibration

La molécule est soumise à un potentiel de type Lennard-Jones, un exemple étant donné en figure 4.

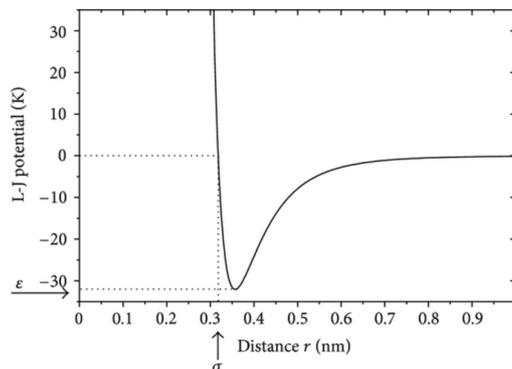


FIGURE 4 – Potentiel de Lennard-Jones pour la liaison carbone-hydrogène

On applique l'approximation de *Born-Oppenheimer* : on découple le mouvement des deux atomes de la molécule et on considère une particule fictive de masse réduite $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, où m_1 et m_2 sont les masses des deux atomes de la molécule, soumise au potentiel de la molécule. On se retrouve donc dans le cas d'un oscillateur harmonique de pulsation $\omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$, où K est déterminée par la courbure du potentiel à son minimum. Dans une description quantique, les énergies d'un tel oscillateur sont données par la formule :

$$E_{n,vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

On a donc la fonction de partition relative aux vibrations de la molécule :

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} = e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

On en déduit l'énergie de vibration d'une molécule :

$$E_{vib} = -\frac{\partial(\ln Z)}{\partial \beta} = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-\beta \hbar \omega} - 1}\right)$$

La capacité thermique à volume constant pour les N molécules est donc :

$$C_{v,vib} = Nk_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^2}{\left(\text{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right)^2}$$

On associe une température critique T_v aux degrés de liberté de vibration telle que :

$$T_{vib} = \frac{\hbar\omega}{k_B}$$

L'expression de la capacité thermique à volume constant devient :

$$C_{v,vib} = Nk_B \frac{\left(\frac{T_{vib}}{2T}\right)^2}{\left(\text{sh}\left(\frac{T_{vib}}{2T}\right)\right)^2}$$

Molécules	T_r (K)	T_{vib} (K)
H ₂	85,3	6215
D ₂	42,7	4394
HD	64	5382
Cl ₂	0,35	808
Br ₂	0,12	463
N ₂	2,9	3374
CO	2,8	3103
HCl	15,0	4227
HBr	12,0	3787

FIGURE 5 – Tableau récapitulatif des températures de gel de rotation et de vibration

- Quand $T \ll T_{vib}$: il y a gel des degrés de liberté de vibration et $C_{v,vib}$ tend vers 0.
- Quand $T \gg T_{vib}$: $C_{v,vib}$ tend vers Nk_B ce qui est conforme au théorème d'équipartition de l'énergie : on retombe sur une description classique quand T est très grand devant la température de gel des degrés de liberté de vibration.

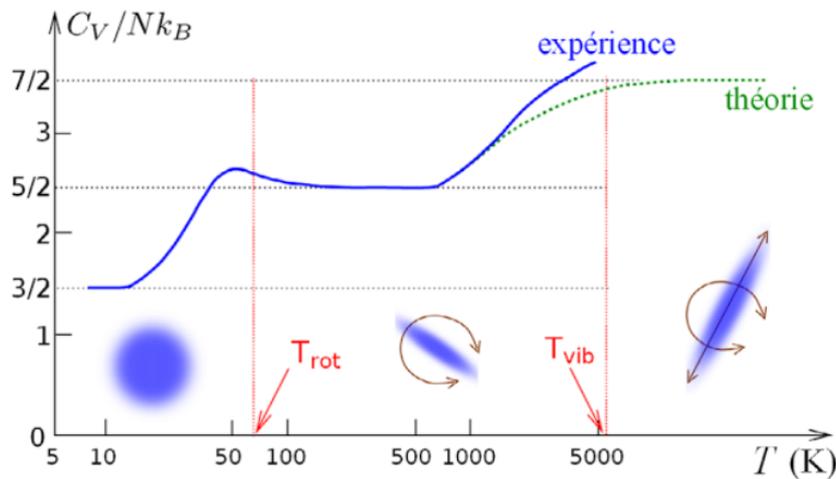


FIGURE 6 – Capacité calorifique du dihydrogène deutéré

3 Cas des solides non conducteurs

Dans le cas des solides non conducteurs, les atomes sont liés les uns aux autres et forment un réseau. Les vibrations du réseau sont les modes capables de stocker de l'énergie et leur disponibilité est responsable de la valeur de la capacité thermique du solide considéré. De plus dans le cas d'un solide : $C_p = C_v$.

3.1 Constat expérimental de Dulong et Petit (1819)

Dulong et Petit en 1819 remarque que la capacité thermique molaire des solides est une constante et que sa valeur est : $c_v = c_p = 3R \simeq 24.9 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette loi expérimentale est de bonne facture, elle est vérifiée pour la plupart des solides. Boltzmann en trouvera une explication en 1896. Ce modèle utilise à nouveau le théorème de l'équipartition et considère que les atomes du solide sont soumis à un potentiel harmonique autour de leur position d'équilibre. On dénombre alors les degrés de liberté de chaque atome : 3 pour l'énergie cinétique des atomes et 3 pour les positions de chaque atome. On a donc bien $U = 6 \times \frac{k_B T}{2} = 3k_B T$.

Ce n'est qu'un peu plus tard en 1907 qu'Einstein se demanda pourquoi cette loi n'est pas vérifiée à basse température. Il avait étudié la capacité thermique molaire du diamant et s'était aperçu qu'elle était étrangement basse à température ambiante ($C_v = 0.735R$). Il décida alors d'essayer de modéliser le solide en considérant que chaque atome est un oscillateur dont le caractère quantique se montrera d'autant plus important que la température est basse.

3.2 Le modèle d'Einstein

Le modèle d'Einstein ramène l'étude d'un solide à celle d'un système de particules indépendantes qui vibrent autour de leur position d'équilibre. Il s'agit ici d'une approximation de champ moyen : les particules ressentent une énergie potentielle moyenne $u_m(\mathbf{r})$. Dans une première approximation, ce potentiel est harmonique de pulsation $\omega_E = \sqrt{K/m}$ où $K = \frac{d^2 u_m}{dr^2}(0)$. L'hamiltonien du système est donc :

$$H(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + \frac{K}{2} \mathbf{r}_i^2 - u_0$$

Les N atomes, bien qu'identiques, sont discernables puisqu'ils occupent des sites différents du cristal. La fonction de partition Z est donc : $Z = z^N$, où z est la fonction de partition d'un atome. Les états propres d'un oscillateur quantique à trois dimensions sont donnés par :

$$E_{n_x, n_y, n_z} = -u_0 + \hbar\omega_E \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right)$$

On retrouve ici une situation similaire à l'étude des degrés de vibration d'une molécule diatomique du chapitre précédent. La fonction de partition est donc donnée par :

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

L'énergie moyenne du système est donc :

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

La capacité calorifique du système est finalement :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = 3Nk_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T} \right)^2}{\left(\text{sh} \left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T} \right) \right)^2}$$

On retrouve une formulation similaire à celle pour les degrés de vibration d'une molécule diatomique, le facteur 3 vient du fait qu'on considère des oscillateurs dans toutes les directions de l'espace. On peut donc définir une "température d'Einstein" comme :

$$T_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$$

- Si $T \gg T_E$: $C_v \simeq 3Nk_B$ et on retrouve la loi de Dulong-Petit. C'est en réalité une conséquence du théorème d'équipartition de l'énergie, valable lorsque le système peut être décrit par la mécanique classique.
- Si $T \ll T_E$, C_v tend exponentiellement vers zéro.

Le modèle d'Einstein montre donc bien que la décroissance de C_v vers zéro quand T tend vers zéro est bien d'origine quantique mais il ne correspond pas à la décroissance expérimentale en T^3 . La décroissance exponentielle est directement liée à l'existence d'un quantum d'excitation minimum non-nul : $\hbar\omega_E$. Cependant ce modèle ne peut pas décrire le comportement de la capacité thermique quand T tend vers zéro : expérimentalement on observe une décroissance en T^3 . La principale raison est qu'on a considéré les atomes indépendants dans le solide. La figure 7 représente les mesures de la capacité thermique molaire du diamant qu'on a interpolé par le modèle précédent en choisissant $T_E \simeq 1320\text{K}$.

On remarque que le modèle est bon pour décrire la décroissance jusqu'à une capacité nulle tout en suivant les mesures sur une plage assez large de température. Malheureusement à basse température la décroissance exponentielle du modèle d'Einstein s'éloigne nettement des points de mesures.

Remarque On peut s'interroger sur la raison pour laquelle le diamant a une capacité thermique molaire plus faible que $3R$ à température ambiante. Le diamant est un matériau très dur et résistant, cela est dû au fait que la liaison (donc K entre deux atomes de carbone est particulièrement forte alors que la masse d'un atome de carbone n'est pas si importante. Grossièrement on a $\omega_E = \sqrt{\frac{K}{m}}$ élevée donc T_E élevée.

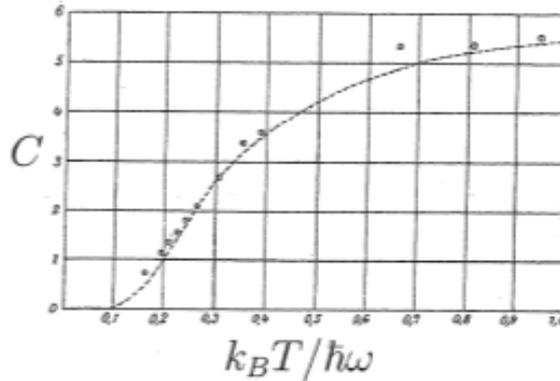


FIGURE 7 – Capacité thermique molaire du diamant, d'après l'article original d'A.Einstein. La courbe d'interpolation est celle de la théorie décrite précédemment. L'axe des ordonnées est tracé en $\text{cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ tel que $3R \simeq 5.96$.

Le modèle d'Einstein n'est donc pas adapté à décrire la décroissance en T^3 à basse température. Ce n'est pas étonnant car l'hypothèse d'indépendance des oscillateurs est d'autant plus remise en question au fur et à mesure que T décroît. C'est pourquoi il fallait revoir le modèle.

3.3 Le modèle de Debye

En 1912 Peter Debye découvrit comment mieux traiter les oscillateurs quantiques décrivant des réseaux d'atomes. Le modèle de Debye consiste à considérer des oscillateurs quantiques couplés. On connaît les propriétés d'une chaîne d'oscillateurs harmoniques à une dimension :

- Une solution en ondes progressives de pulsation ω et de vecteur d'onde k se propageant dans cette chaîne vérifie la relation de dispersion :

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

où ω_0 est la pulsation propre d'un oscillateur quantique seul et l la distance entre deux atomes du cristal.

- Dans des conditions périodiques, pour une chaîne de N atomes, le vecteur d'onde est quantifié et vaut : $k_n = 2\pi n/Nl$, $n \in \mathbb{Z}$
- Les équations du mouvement, décrivant des oscillateurs couplés, conduisent à trouver des combinaisons linéaires des différentes positions des atomes obéissant à des équations d'oscillateurs harmoniques découplés. Ce sont les N "modes normaux" ou "modes propres" de vibration du système.
- La relation de dispersion est linéaire pour de faibles nombres d'onde : $\omega(k) = ck$. Cette branche de la relation de dispersion est appelée branche acoustique.

On peut généraliser ces notions à un réseau 3D, en supposant toujours que le potentiel vu par chacun des atomes du cristal est harmonique. On peut encore une fois trouver des modes normaux. On associe trois modes normaux à chaque vecteur d'onde permis dans le cristal à trois dimensions. Chaque mode normal est donc caractérisé par un vecteur d'onde \mathbf{k} et une polarisation λ et sa pulsation ω vérifie la relation de dispersion : $\omega = \omega_\lambda(\mathbf{k})$. Ces modes normaux correspondent à des vibrations collectives de l'ensemble des atomes du cristal.

En considérant les modes normaux, on a donc affaire à un système de $3N$ oscillateurs harmoniques quantiques indépendants : on peut utiliser les résultats du modèle d'Einstein. L'énergie d'un micro-état est :

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

On suppose que le nombre d'atomes N est très grand donc les nombres d'onde \mathbf{k} sont très proches les uns des autres : on peut remplacer la somme discrète par une intégrale. On utilise alors la densité $\rho(\omega)$ de modes normaux et la distribution de Bose-Einstein car les phonons (modes de vibrations) sont des bosons. L'énergie moyenne s'écrit alors :

$$\bar{E} = -E_0 + \int \rho(\omega) d\omega \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

Pour finir ce calcul, on va utiliser l'approximation de Debye.

Approximation de Debye : on étend à tous les modes normaux une relation de dispersion acoustique linéaire. On interpole ainsi les hautes températures (où la relation de dispersion n'a pas d'importance) et les basses températures (où la relation de dispersion est bien linéaire). La densité en modes normaux est donnée par :

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

où c est la vitesse moyenne des ondes selon les polarisations. Les conditions aux limites imposent l'existence de $3N$ modes normaux au maximum. On a donc :

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

où ω_D est la pulsation dite de Debye telle que pour $\omega > \omega_D$ la densité de modes normaux est nulle. On obtient donc l'expression de ω_D :

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

On introduit naturellement la température de Debye $T_D = \hbar\omega_D/k_B$, l'énergie moyenne se ré-écrit donc :

$$\bar{E} = -E_0 + 9Nk_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

où $x = \hbar\omega/k_B T$. On obtient directement l'expression de la capacité calorifique :

$$C_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

- Si $T \gg T_D$, on retrouve la loi de Dulong-Petit.
- Si $T \ll T_D$, on retrouve la décroissance en T^3 correspondant aux observations expérimentales. L'approximation de Debye est quasiment exacte car la contribution des modes normaux pour lesquels la relation de dispersion est linéaire décroît exponentiellement quand T diminue. De plus, la borne supérieure de l'intégrale tend vers l'infini.

Le modèle de Debye permet donc d'obtenir le bon comportement observé expérimentalement pour la capacité thermique d'un solide non conducteur !

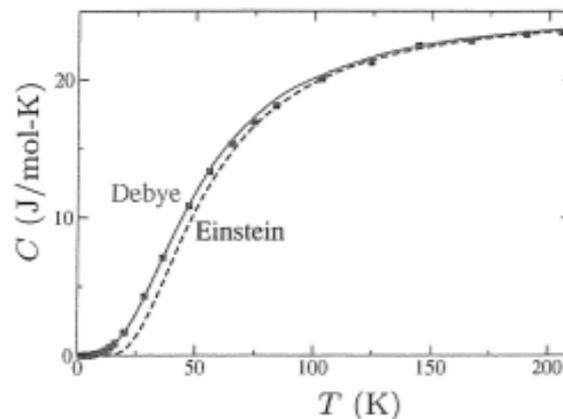


FIGURE 8 – Capacité thermique molaire de l'argent (même si c'est un conducteur (yolo)). On voit que les interpolations de Debye et Einstein diffèrent et que seul celle de Debye donne le bon résultat.

Conclusion

On a montré que l'effet de la température sur la capacité thermique des gaz et des solides peut être expliqué par des modèles microscopiques de difficulté variables. On rappelle que cette étude a énormément d'intérêt car on peut effectivement mesurer C_v et C_p . Cela est utile pour repérer des transitions de phase du 2nd ordre où la capacité thermique subit une discontinuité à la transition. On a aussi abordé la notion de gel des degrés de liberté qui permet de vraiment comprendre l'origine des valeurs de la capacité thermique.

Pour les solides on a dû faire appel aux résultats de la mécanique quantique pour expliquer les données expérimentales. C'est encore ce qu'il faudrait faire pour expliquer la dépendance en $C = \alpha T + \gamma T^3$ à faible température de la capacité thermique des métaux.

Enfin, on ne s'est pas intéressé à décrire les fluides, c'est parce qu'il est plus dur de dégager des lois générales pour C_v .

Questions, commentaires, opinions, tartarin de tarascon :

Après la leçon les correcteurs ont insisté sur le fait d'aller plus vite sur les calculs de la dernière partie et de ne pas hésiter à faire un calcul à la louche pour retrouver la dépendance en T^3 et de ne pas se préoccuper de l'expression avec l'intégrale et de juste la citer. Enfin c'est à voir selon ce que vous aimez.