

LP 44 - Capacités thermiques, description et interprétation microscopique

11 juin 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau :

Bibliographie

↗ ,

→

Prérequis

Expériences

- Physique statistique (fonction de partition et ensemble canonique) 🖱
- Chaîne d'atomes infinie
- Oscillateur harmonique quantique

Table des matières

1	Description thermodynamique	2
1.1	Description classique	2
1.2	Propriétés et OdG	3
1.3	Les apports de la thermodynamique statistique	4
2	Capacité calorifique d'un gaz parfait	6
2.1	Gaz parfait monoatomique	6
2.2	Gaz parfait diatomique	6
3	Capacité calorifique d'un solide non conducteur	7
3.1	Observations de Dulong-Petit (1819)	7
3.2	Modèle d'Einstein (1907)	9
3.3	Modèle de Debye (1912)	10
4	Questions et commentaires	11
4.1	Questions	11
4.2	Commentaires	11

Introduction

Les capacités thermiques traduisent la capacité d'un corps à emmagasiner de la chaleur. Cette notion a de nombreuses applications industrielles et pratique. L'eau par exemple a une grande capacité thermique et sert de fluide caloporteur dans les chauffages centraux. Les océans peuvent également transporter de l'énergie thermique efficacement avec des courants comme le Gulf Stream.

On va se demander comment la matière stocke microscopiquement de l'énergie.

1 Description thermodynamique

1.1 Description classique

Le transfert thermique absorbé dans une transformation infinitésimale *réversible* $\delta Q^{\text{rév}}$ est égale à :

$$\delta Q^{\text{rév}} = TdS \quad (1.1)$$

Or l'entropie n'est pas une grandeur facilement accessible expérimentalement. On va définir les coefficients calorifiques permettant de quantifier $\delta Q^{\text{rév}}$ et voir en quoi ils le permettent effectivement.

Soit un système caractérisé par sa température T et ses variables extensives x_j (V, n, \dots). On définit la *capacité thermique (ou calorifique) du système aux x_j constants* :

$$C_{x_j} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{x_j} \quad (1.2)$$

Ainsi que la *chaleur latente de variation d'une variable x_k* :

$$l_k = T \left(\frac{\partial S}{\partial x_k} \right)_{T, x_{j \neq k}} \quad (1.3)$$

Ces coefficients sont des fonctions d'état dépendant de T et des x_j . Il est intéressant de remarquer que C_{x_j} est une grandeur extensive car S l'est et T ne l'est pas. De même les l_k sont des variables intensives.

On peut ainsi réécrire l'expression de $\delta Q^{\text{rév}}$:

$$\delta Q^{\text{rév}} = C_{x_j} dT + \sum_k l_k dx_k \quad (1.4)$$

On peut ainsi interpréter les coefficients en terme de transfert thermique :

- $C_{x_j} dT$ représente la quantité d'énergie qu'il faut fournir au système pour augmenter sa température de dT avec tous les x_j maintenus constants.
- $l_k dx_k$ représente l'énergie qu'il faut fournir au système pour maintenir sa température constante lors d'un accroissement réversible de x_j , les autres paramètres restant constants. Exemple avec V : $l_V dV$ est la quantité de chaleur qu'il faut fournir au système pour maintenir sa température constante lors d'un accroissement réversible du volume de dV , les autres variables restant constantes.

Pour les fluides et solides simples à nombres de moles n fixés on se restreint aux variables (T, V, N) , T n'est pas un x_j . On définit notamment C_v la capacité calorifique à volume constant ainsi que l la chaleur latente à volume constant. Pour un système à n moles on définit souvent la capacité calorifique molaire c_V telle que $C_v = nc_V$.

Capacité calorifique liée à une grandeur conjuguée

Il est possible de définir la capacité calorifique d'un système ou est maintenu constante la grandeur conjuguée X d'une variable x . Exemple avec (P, V) : il arrive que la seule contribution au travail soit celui que fournit, par variation de volume, un milieu extérieur de pression constante (un réservoir de volume comme l'atmosphère) ce qui est le cas des nombreuses expériences se déroulant à pression atmosphérique. Dans ce cas là on définit alors la capacité thermique à pression constante C_p qui est alors mieux adaptée :

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{(P, n)} \quad (1.5)$$

Dans $dU = TdS - PdV$ remplaçons TdS par $\delta Q^{\text{rév}}$:

$$dU = C_V dT + (l - P)dV \quad (1.6)$$

D'où on tire directement :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{(V,n)} \quad (1.7)$$

Ainsi on identifie $C_V dT$ comme l'augmentation d'énergie interne du système lors d'une augmentation de température de dT à V fixé.

Avec $dH = TdS + VdP$ il vient de la même manière :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{(p,n)} \quad (1.8)$$

↓
Maintenant que on les a définies, étudions leurs propriétés.

1.2 Propriétés et OdG

On se propose de redémontrer la loi de Mayer pour un gaz parfait : $C_P - C_V = nR$. On a (démonstration sur wikipedia, on écrit $S(T, P)$, $S(T, V)$ et $V(T, P)$) :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.9)$$

On multiplie alors par T :

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.10)$$

On utilise ensuite la règle de Maxwell pour $F = U - TS$ fonction d'état :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \iff \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1.11)$$

D'où la relation de Mayer généralisée :

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.12)$$

Pour un GP on retrouve bien $C_P - C_V = nR$.

Pour une phase condensée $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \simeq 0$ ainsi $C_P \simeq C_V$.

OdG (expérimentaux)

- Pour les gaz monoatomiques : on mesure une capacité molaire à volume constant $c_V = \frac{3}{2}R = 12,6 \text{ J/mol/K}$ sur une grande plage de températures
- Pour les gaz polyatomiques : on atteint une valeur de $c_V = \frac{5}{2}R = 20,8 \text{ J/mol/K}$ mais ce n'est vrai que pour des températures intermédiaires.
- Pour les solides, la capacité thermique est constante et vaut $c_V = 3R = 24,9 \text{ J/mol/K}$ mais elle décroît vers 0 quand $T \rightarrow 0$.

Heat capacity for diatomic molecules

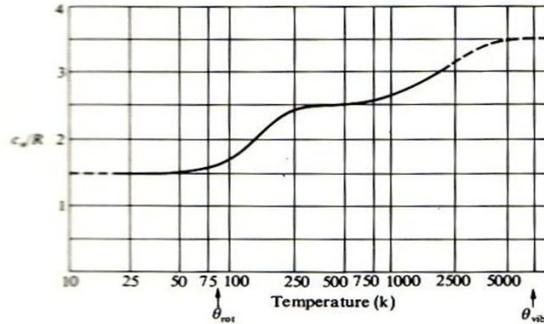


Fig. 12-16 Experimental values of c_v/R for hydrogen as a function of temperature plotted on a logarithmic scale.

Fig. 1 : Pour une molécule diatomique

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

Mesure expérimentale de capacités thermiques

Il faut donc augmenter la température sans modifier le volume. On doit mesurer l'élévation en température dT et le travail δW fourni. On aura $C_V dT = \delta W$ car la transformation est adiabatique. Expérimentalement, un générateur électrique permet cela.

↓ Nous avons jusque là suivi une approche de thermodynamique classique. Penchons nous donc maintenant sur les apports de la thermodynamique statistique.

1.3 Les apports de la thermodynamique statistique

Rappels :

Soit un système de N particules indépendantes et localisées donc discernables. À l'équilibre, la population de chaque niveau i est donné par la statistique de Boltzmann : $N_i = N_0 \exp(-\beta E_i)$, ou on a pris tous les niveaux de dégénérescence 1 pour simplifier. Le potentiel thermodynamique adapté à la description d'un système en contact avec un thermostat (distribution canonique) est l'énergie libre $F(T, V, N) = U - TS$. Elle s'exprime $F = -k_B T \ln Z$ avec Z la fonction de partition à une particule, $Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$. L'énergie interne du système est $U = -N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$.

On peut alors exprimer la capacité thermique à volume constant C_V grâce à une règle de la chaîne :

$$C_V = N k_B \beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_V \quad (1.13)$$

Adoptons cette description pour comprendre un système simple : un système à deux niveaux d'énergie de dégénérescence égale à 1. Cela comprend notamment les systèmes de spin 1/2 dans un champ \vec{B} isolé thermiquement.

On travaille avec les énergies $E_1 = 0$ et $E_2 = E$. La fonction de partition à une particule vaut donc :

$$Z = 1 + \exp(-\beta E) \quad (1.14)$$

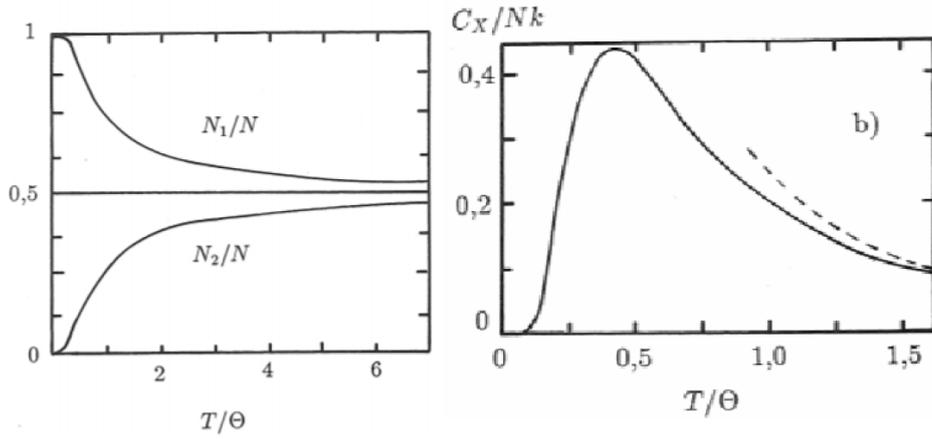


Fig. 2 : Loi de répartition et capacité calorifique pour un système à deux niveaux. Ici T_c est appelé θ .

On peut ainsi exprimer les populations des niveaux 1 et 2 :

$$N_1 = \frac{N}{1 + \exp(-\beta E)} \quad \text{et} \quad N_2 = N - N_1 = \frac{N}{1 + \exp(\beta E)} \quad (1.15)$$

On représente sur la [Figure 2](#) l'évolution des populations.

On retrouve avec nos formules les variations présentes sur la courbe :

- Quand $T \rightarrow 0$, $N_1 = N$ et $N_2 = 0$.
- Quand $T \rightarrow +\infty$, $N_1 = N_2 = N/2$

Le système passe alors asymétrique en 1 et 2 à un état symétrique. On introduit alors une température caractéristique autour de laquelle se fait la transition. Notons T_c la température telle que $k_B T_c = E$ il vient alors $\beta E = \frac{T_c}{T}$. On retrouve l'idée de température caractéristique, les limites que nous allons maintenant envisager sont $T \ll T_c$ et $T \gg T_c$.

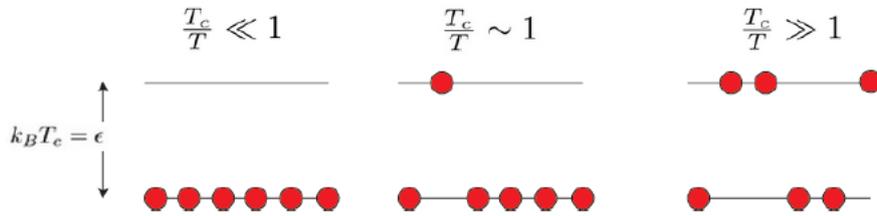


Fig. 3 : Répartition pour un système à deux niveaux.

On va essayer de trouver la capacité calorifique du système. Pour cela on applique la formule que l'on a donné plus haut : en dérivant deux fois $\ln Z$, on trouve :

$$C_V = N k_B \frac{\beta^2 E^2 \exp(\beta E)}{(1 + \exp(\beta E))^2} = N k_B \left(\frac{\beta E/2}{\cosh(\frac{\beta E}{2})} \right)^2 = N k_B \left(\frac{\frac{T_c}{2T}}{\cosh(\frac{T_c}{2T})} \right)^2 \quad (1.16)$$

La fonction passe donc par un maximum pour T_{\max} proche de T_c , le montrer sur [Figure 2](#). Cela correspond à la notion de capacité calorifique, on comprends ici que la capacité thermique du système est maximale quand le système est en mesure de stocker le plus d'énergie soit ici lorsqu'une certaine partie de la population 1 peut peupler le 2 lorsqu'on augmente la température. Ce résultat est généralisable : la capacité calorifique représente la capacité du système à stocker de l'énergie dans des degrés de liberté différents. On obtient 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 thermique.

Théorème d'équipartition On considère un système décrit de façon classique et régit par la statistique de Maxwell-Boltzmann. On peut décrire un tel système en contact avec un thermostat par des degrés de liberté *continus* et *classiques*. Le Hamiltonien du 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 niveaux d'énergie quantifiés du système.

Théorème d'équipartition : La valeur moyenne de chaque degré de liberté *classique*, *quadratique* et *indépendant* contribue pour $k_B T/2$ à la valeur moyenne de l'énergie du système.

On va appliquer directement ce raisonnement afin de modéliser les capacités thermiques des gaz et des solides. Il convient de retenir que la capacité thermique c'est la capacité qu'a un système thermodynamique à stocker de l'énergie dans les degrés de liberté microscopiques.

2 Capacité calorifique d'un gaz parfait

2.1 Gaz parfait monoatomique

Prenons l'exemple d'un gaz parfait monoatomique. Ce modèle considère que chaque atome est indépendant et ne subit aucune interaction de la part des autres. Ainsi le Hamiltonien d'un atome est purement cinétique

$$h = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}. \quad (2.1)$$

On reconnaît alors 3 degrés de libertés donc l'énergie moyenne pour un atome est

$$\langle e \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (2.2)$$

Ainsi pour tout le gaz,

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \implies C_V = \frac{3}{2} N k_B. \quad (2.3)$$

On reconnaît au passage la première loi de Joule qui énonce que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.



Pour l'air à température ambiante, on mesure plutôt $\frac{5}{2} N k_B$ voire $\frac{7}{2} N k_B$ lorsque la température augmente.

2.2 Gaz parfait diatomique

En effet l'air est composé majoritairement de gaz diatomique. Deux nouveaux degrés de libertés apparaissent dans le Hamiltonien. La particule peut vibrer et tourner.

Bonus

Il y a aussi des degrés de liberté dus aux mouvements des cortèges électroniques, mais ils ne se manifestent qu'à des températures vraiment hautes. Vers 12 000 K.

Si on note d la distance qui sépare les deux atomes, on montre qu'elle peut prendre une certaine valeur à l'équilibre comme représenté en [Figure 4](#).

Ces degrés de liberté ne sont excités que lorsque la température devient suffisamment élevée! D'où l'allure la deuxième bosse sur la courbe $C_V = f(T)$. En notant ω_v la pulsation propre associée au puits, on pose

$$k_B T_v = \hbar \omega_v. \quad (2.4)$$

T_v apparaît comme la température à partir de laquelle la vibration se fait sentir.

L'énergie cinétique de rotation d'une molécule linéaire s'écrit

$$H_r = \frac{\vec{L}^2}{2I} = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right). \quad (2.5)$$

On a donc bien deux termes quadratiques qui s'ajoutent au Hamiltonien. D'où un saut de $\frac{3}{2} N k_B$ dans la courbe. De même, on peut définir une température à partir de laquelle, cet effet se fait sentir

$$k_B T_r = \frac{\hbar^2}{2I}. \quad (2.6)$$

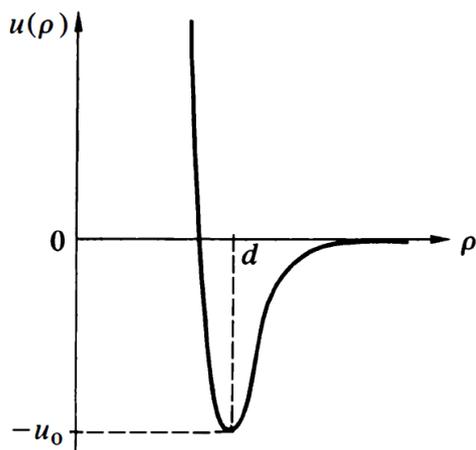


FIGURE 1
Énergie potentielle d'une molécule diatomique en fonction de la distance ρ entre les deux noyaux, dans l'approximation de Born-Oppenheimer (la répulsion électrostatique entre les noyaux est incluse dans l'énergie potentielle; c'est elle qui est responsable de la remontée rapide de la courbe aux courtes distances).

Fig. 4 : Énergie potentielle d'une molécule diatomique

Molécule	T_v (K)	T_r (K)
H ₂	6215	85,3
D ₂	4394	42,7
HD	5382	64
Cl ₂	808	0,35
Br ₂	463	0,12
O ₂	2256	2,1
N ₂	3374	2,9
CO	3103	2,8
NO	2719	2,5
HCl	4227	15,0
HBr	3787	12,0

Tab. 1 : Températures de gel pour différents gaz atomiques.

Ces températures sont appelées température de gel. En-dessous d'elles, les degrés de liberté sont gelés et donc n'interviennent plus dans la capacité calorifique, on en présente dans la [Table 1](#). On remarque par exemple qu'à température ambiante, c'est juste la rotation qui est excitée. La comparaison des T_v nous renseigne sur la force relative des liaisons et la comparaison des T_r nous renseigne sur les moments d'inertie des molécules. Par exemple la liaison D–D est moins forte que la liaison H–H (T_v plus faible) et la molécule D₂ étant plus grosse, on retrouve que son moment d'inertie est supérieur, donc T_r plus faible. On donc une courbe typique d'évolution de la capacité thermique avec la température en [Figure 5](#)

3 Capacité calorifique d'un solide non conducteur

Dans le cas des solides conducteurs, il y a un terme en T dans la capacité calorifique dû aux électrons.

3.1 Observations de Dulong-Petit (1819)

L'étude des solides est étudié et une relation particulièrement intéressante est mesurée par Dulong et Petit au début du XIXième. Ils remarquent que la capacité calorifique des solides est universelle et égale à $3Nk_B$. Universelle signifie en particulier indépendante de la température et du solide considéré.

La capacité calorifique des solides provient des vibrations de atomes autour de leurs positions d'équilibre. Boltzmann avait déjà compris ça en 1896, il choisit de modéliser chaque atome du cristal par un oscillateur harmonique. Chaque atome a alors 6 degrés de liberté (3 pour l'espace et 3 pour la vitesse) le théorème d'équipartition donne alors la loi de Dulong-Petit

$$C_V = 6 \times \frac{1}{2} N k_B T = 3Nk_B. \quad (3.1)$$

Mais des mesures postérieures contredisent la généralité de cette loi comme l'illustre la [Figure 6](#).

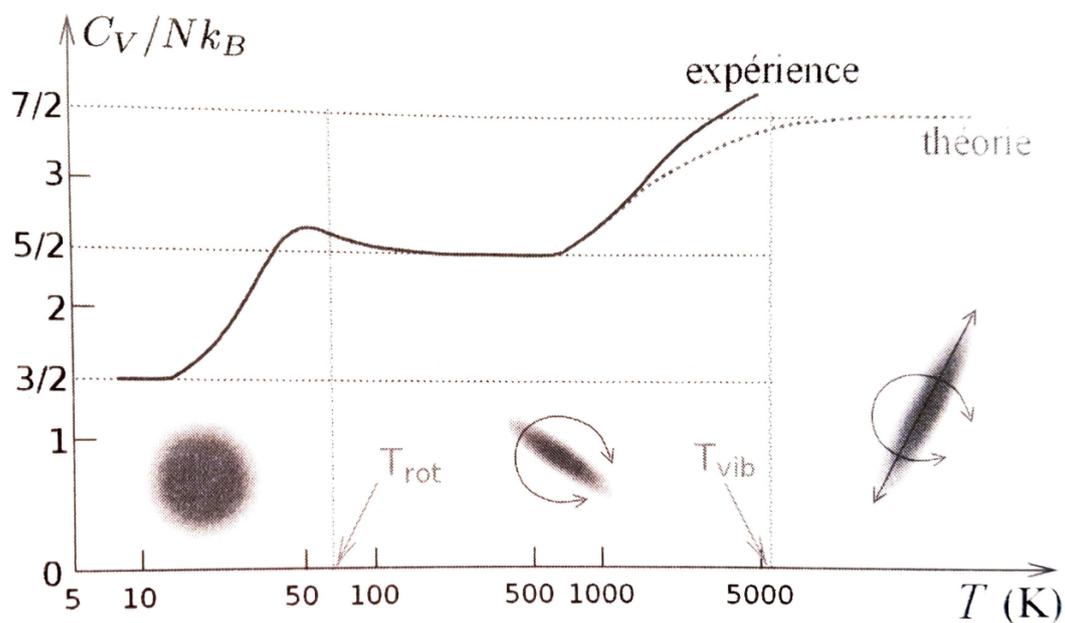


Fig. 5 : $C_V(T)$ pour un gaz diatomique

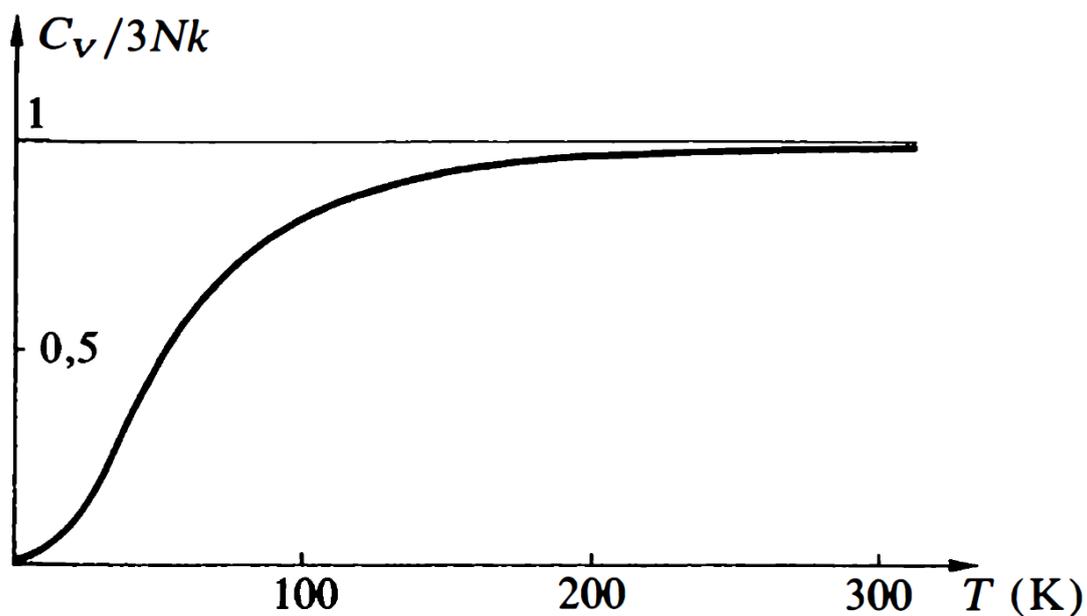


Fig. 6 : Schématisation de l'évolution de la capacité calorifique d'un solide avec la température.

À basse température, on a une évolution en T^3 et à haute température on retrouve la loi de Dulong et Petit. À température ambiante on est bien dans le domaine de validité de la loi de Dulong et Petit.

↓ Cette décroissance de la capacité calorifique n'est pas expliquée et il faudra attendre Einstein pour la modéliser.

3.2 Modèle d'Einstein (1907)

Ce que propose Einstein c'est de reprendre le modèle de Boltzmann en y ajoutant un zeste de mécanique quantique.

Le modèle de Boltzmann est une approximation de champ moyen. En effet, il est évident que les interactions entre atomes dans un solide ne sont pas négligeables. Cependant on considère bel et bien que les atomes vibrent indépendamment les uns des autres. On modélise l'action du cristal sur un atome comme un potentiel harmonique ce qui est acceptable dans le cadre de petits mouvement autour d'une position d'équilibre.

On peut alors écrire le Hamiltonien pour un atome sachant que ses états sont quantifiés par des entiers n_x, n_y, n_z

$$h = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\vec{r}^2 = \hbar\omega_E \left[\left(n_x + \frac{1}{2}\right) + \left(n_y + \frac{1}{2}\right) + \left(n_z + \frac{1}{2}\right) \right] \quad \text{avec} \quad \omega_E = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (3.2)$$

La fonction de partition pour un seul atome est alors

$$z = \sum_{n_x, n_y, n_z=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega_E \right\} \quad (3.3)$$

$$= \left(\frac{\exp \left\{ -\frac{1}{2} \beta \hbar\omega_E \right\}}{1 - \exp \left\{ -\beta \hbar\omega_E \right\}} \right)^3 \quad (3.4)$$

$$= \left(\frac{1}{2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar\omega_E \right)} \right)^3. \quad (3.5)$$

On fait l'hypothèse d'un cristal parfait (infini et périodique) et monoatomique. Cela nous permet d'écrire que tous les atomes sont équivalents, ils sont tous soumis à la même forme de potentiel. Avec l'hypothèse de champ moyen, puisque les particules sont discernables (assignées à une position précise fixe dans le cristal), la fonction de partition totale du système s'écrit

$$Z = z^N = \left(\frac{1}{2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \hbar\omega_E \right)} \right)^{3N} = y^{3N}. \quad (3.6)$$

On en déduit l'énergie moyenne (ensemble canonique)

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (3.7)$$

$$= -3N \frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial \beta} \quad (3.8)$$

$$= -3N \frac{1}{y} \left(-\frac{1}{2} \hbar\omega_E y \coth \left(\frac{1}{2} \beta \hbar\omega_E \right) \right) \quad (3.9)$$

$$= \frac{3}{2} N \hbar\omega_E \coth \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right). \quad (3.10)$$

On en déduit l'expression statistique de la capacité calorifique

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle = 3N k_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \frac{1}{2} \beta \hbar\omega_E}. \quad (3.11)$$

On définit la température d'Einstein T_E telle que

$$\hbar\omega_E = k_B T_E. \quad (3.12)$$

Ainsi

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{2T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \frac{T_E}{2T}}. \tag{3.13}$$

On retrouve bien quelques observations expérimentales :

$$C_V \xrightarrow{T \ll T_E} 0 \qquad C_V \xrightarrow{T \gg T_E} 3Nk_B. \tag{3.14}$$

Attention, T est au dénominateur dans le \sinh , donc à la limite $T \gg T_E$ on fait le développement limité de \sinh en 0.

La décroissance vers 0 est bien d'origine quantique mais sa forme exponentielle est directement liée au fait que le quantum d'énergie $\hbar\omega_E$ est non nul.

↓ *On ne retrouve pas la loi en T^3 à basse température.*

3.3 Modèle de Debye (1912)

En fait l'hypothèse selon laquelle les atomes sont indépendants est trop grossière. On sait que si un atome s'écarte de sa position d'équilibre, il va exercer une force sur ses voisins et ainsi de suite. On observe même la propagation d'ondes qui ne peuvent être expliquées sans prendre ce type d'interaction en compte.

Le calcul de la relation de dispersion donne alors

$$\omega(k) = 2\omega_0 \left| \sin \frac{1}{2}ka \right|. \tag{3.15}$$

Pour de faibles vecteurs d'ondes k on retrouve une relation non-dispersive on parle de mode acoustique.

On peut faire les remarques suivantes

- Dans les conditions périodiques, les vecteurs d'ondes sont quantifiés $k_n = \frac{2\pi n}{Na}$. Il y en a donc N dans la première zone de Brillouin.
- On peut définir des combinaisons linéaires des positions x_q des atomes qui vérifient des équations d'oscillateurs harmoniques de pulsation $\omega(kn)$. Ces combinaisons sont appelées modes normaux ou modes propres et sont au nombre de N .

On pose ces N nouvelles variables

$$\xi(k, t) = \sum_{q=1}^N \exp\{iqka\} x_q(t) \implies \frac{\partial^2}{\partial t^2} \xi = -\omega(k)^2 \xi. \tag{3.16}$$

Le problème revient donc par changement de base $x_q \rightarrow \xi(k_n)$ au même problème qu'Einstein mais avec N oscillateurs chacun avec une pulsation différente.

Pour Einstein, tous les oscillateurs ont les mêmes pulsations propres

$$\left(\omega_E \quad \omega_E \quad \vdots \quad \omega_E \right). \tag{3.17}$$

Pour Debye, les oscillateurs ont des pulsations propres différentes

$$\left(0 \quad 2\omega_0 \sin \frac{\pi}{N} \quad 2\omega_0 \sin \frac{2\pi}{N} \quad \vdots \quad 2\omega_0 \sin(N-1) \frac{\pi}{N} \right). \tag{3.18}$$

On généralise ce résultat en 3D en introduisant la polarisation des modes normaux $\lambda = 1, 2, 3$ ce qui permet de reprendre le Hamiltonien d'Einstein. Un micro-état est caractérisé par un jeu de $3N$ entiers $\{n_{\vec{k}, \lambda}\}$ de sorte que le Hamiltonien soit

$$E_{\{n_{\vec{k}, \lambda}\}} = \sum_{\vec{k}, \lambda} \left(n_{\vec{k}, \lambda} + \frac{1}{2} \right) \omega_{\lambda}(\vec{k}). \tag{3.19}$$

On suppose N très grand, on peut passer à la limite continue en notant $\rho(\omega)$ la densité de modes normaux et en considérant ces modes normaux comme des bosons (phonons = modes de vibration = bosons)

$$\langle E \rangle = \int \rho(\omega) \frac{\hbar\omega}{\exp\left\{\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right\} - 1} d\omega. \quad (3.20)$$

On considère que la relation de dispersion est linéaire pour tous les modes normaux, c'est l'approximation de Debye, on en déduit

$$\rho(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2, \quad (3.21)$$

où c est la vitesse moyenne des phonons, $c = a\omega_0$.

La valeur limite de $3N$ modes normaux se traduit par l'existence d'une pulsation limite ω_D appelée *pulsation de Debye* telle que

$$\int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega = 3N, \quad \omega_D = c \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (3.22)$$

Alors

$$\langle E \rangle = 9Nk_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{(\exp(x) - 1)^2} dx. \quad (3.23)$$

Ainsi

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^4 \exp\{x\}}{(\exp(x) - 1)^2} dx. \quad (3.24)$$

On retrouve alors la loi de Dulong et Petit à haute température et l'évolution en T^3 à basse température !.

Conclusion

On peut allègrement oublier les étapes dans le calcul précédent et en parler en conclusion afin de lancer les questions.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

-

4.2 Commentaires

-