

LP44 CAPACITÉS THERMIQUE. DESCRIPTION, INTERPRÉTATIONS MICROSCOPIQUES

12 juin 2020

MONNET Benjamin &

Niveau : L3

Commentaires du jury

Bibliographie

✍ *Thermodynamique*, Diu

→ Définition des capacités thermiques

Prérequis

- Thermodynamique classique
- Oscillateurs harmoniques
- Gaz parfaits

Expériences



Table des matières

1	Les coefficient calorimétriques	2
1.1	Définition	2
1.2	Comportement des capacités calorifiques	2
2	Capacité thermique des gaz parfaits	3
2.1	Théorème de l'équipartition	3
2.2	Gaz parfait monoatomique	3
2.3	Gaz parfait diatomique	4
3	Capacité thermique des solides	5
3.1	Loi de Dulong et Petit	6
3.2	Modèle d'Einstein	6

Introduction

On s'intéresse en thermodynamique à l'état d'un système à l'équilibre ainsi qu'aux types de transformations qu'il subit et donc aux échanges de travail et de chaleur. Afin de mettre en forme l'expression de l'échange de chaleur δQ , il va falloir qu'on définisse ce que sont les capacités thermiques

1 Les coefficient calorimétriques

➤ Diu, p78

1.1 Définition

Lors d'une variation infinitésimale réversible, la chaleur échangée s'exprime simplement sous la forme :

$$\delta Q^{rev} = T dS$$

Si on définit une capacité thermiques comme la capacité d'un système à recevoir de la chaleur, il faut donc la relier à l'entropie. On définit donc les capacités calorifiques de la manière suivante :

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

Si on s'intéresse par exemple au cas où la température et la volume est fixé, $dU = TdS - PdV$ et on trouve immédiatement $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$. On peut définir de la même façon $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$.

On remarque que cette définition des capacités calorifiques permet de les voir comme la capacité d'un corps à stocker de l'énergie sous forme thermique en élevant sa température. Ainsi, si on se place à volume constant, par exemple avec un bloc de métal, on a $\Delta U = C_V \Delta T$.

ODG : Eau : $c_V = 4180 \text{ kJ/kg/K}$, fer $c_V = 4600 \text{ kJ/kg/K}$, gaz monoatomique $c_v = 12.6 \text{ J/mol/K}$.

1.2 Comportement des capacités calorifiques

Maintenant que nous avons défini les capacité thermiques, essayons de dégager quelques-unes de leur propriétés.

- Tout d'abord, le troisième principe de la thermodynamique stipule que l'entropie tend vers 0 quand T tend vers 0. Or $dS = \frac{C}{T} dT$ donc C tend vers 0 aussi.
- On sait que pour un système isolé, -S est un potentiel thermodynamique. On a en particulier $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_V} \leq 0$. D'où $C_V \leq 0$ (de même pour C_P)
- Il est possible de trouver une relation entre deux capacités thermiques. La relation entre C_P et C_V est appelée relation de Mayer. Pour la montrer, on utilise les deux expressions de ΔQ :

$$\begin{aligned} \delta Q &= C_V dT + l dV \\ \delta Q &= C_P dT + k dP \end{aligned}$$

Ainsi, en écrivant $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$, on trouve :

$$dS = C_P dT + l dP = \left(C_V + l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dT + l \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

On obtient donc :

$$C_P - C_V = l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Il ne reste plus qu'à remplacer l. Pour ce faire, on utilise le fait que U et S sont des fonctions d'états avec $dU = C_V dT + (l - P) dV$ et $dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_V &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{l}{T} \right)_V \\ \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial (l - P)}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

Ces deux équations permettent d'obtenir $l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$, ce qui donne la relation de Mayer :

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

Exemple : pour un gaz parfait, on trouve $C_P - C_V = nR$ et pour une phase condensée, comme $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \approx 0$, $C_V = C_P$.

Nous ne nous sommes intéressés jusqu'à présent qu'à une approche macroscopique pour décrire les capacités thermiques. Afin de mieux comprendre l'origine même de ces capacités thermiques, il va nous falloir développer un modèle à l'échelle microscopique.

2 Capacité thermique des gaz parfaits

2.1 Théorème de l'équipartition

Afin de simplifier l'étude des gaz parfaits, nous allons utiliser le théorème de l'équipartition de l'énergie. Les hypothèses du théorème sont les suivantes :

- On suppose que l'on se place dans l'ensemble canonique (faire un rappel rapide de ce que c'est)
- $h \ll \delta x \delta p$. Cette hypothèse assure que les volumes que l'on considère dans nos intégrales contiennent beaucoup d'états quantiques et que donc une vision continue de ces derniers est justifiée
- $\Delta E \ll k_B T$. Les niveaux d'énergie sont ainsi balayés de manière quasi-continue
- En notant v_i les paramètres de notre problème, on supposera que l'hamiltonien s'écrit : $H(v_1, \dots, v_N) = bv_1^2 + f(v_2, \dots, v_N)$ avec la variable v_1 indépendante des autres

Ainsi, si on calcule l'apport d'un terme quadratique :

$$\begin{aligned} H(v_1, \dots, v_N) &= bv_1^2 + f(v_2, \dots, v_N) \\ \langle bv_1^2 \rangle &= \frac{\int bv_1^2 e^{-\beta H(v_1, \dots, v_N)} dv_1 \dots dv_N}{\int e^{-\beta H(v_1, \dots, v_N)} dv_1 \dots dv_N} \\ &= \frac{\int bv_1^2 e^{-\beta bv_1^2} dp_1}{\int e^{-\beta bv_1^2} dv_1} v_1 \text{ indépendant des autres variables} \\ &= b \frac{\sqrt{\pi}}{2(\beta b)^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{\beta b}}} \\ &= \frac{k_B T}{2} \end{aligned}$$

Formulaire :

$$\int_R e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad \int_R x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^{3/2}}$$

En résumé, le théorème de l'équipartition stipule qu'une énergie quadratique dont la variable est indépendante des autres contribue en $\frac{k_B T}{2}$ à l'énergie totale.

2.2 Gaz parfait monoatomique

⚡ Diu p329

Pour un gaz parfait monoatomique, la situation est facile car l'Hamiltonien d'une particule donnée est :

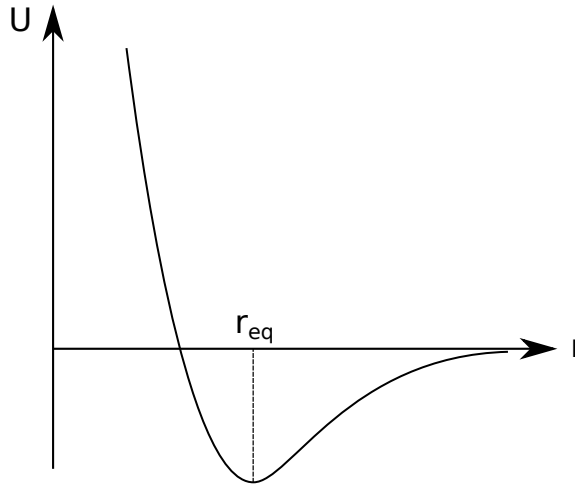
$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

Donc pour un gaz de particules, on en déduit : $U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$. On voit alors que la capacité thermique molaire d'un gaz monoatomique vaut $c_V = \frac{3}{2} R = 12.5 \text{ J/mol/K}$ qui correspond à la valeur donnée dans la première partie.

2.3 Gaz parfait diatomique

De part la présence d'un nouvel atome dans la molécule, nous allons devoir rajouter des termes d'énergie dans l'hamiltonien que nous allons expliciter. Bien évidemment, il reste toujours $H_t = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$ lié à la translation du centre de masse.

- Commençons par parler de l'énergie de vibration. Si les deux atomes peuvent former une molécule stable, alors il existe une position qui minimise l'énergie potentielle.



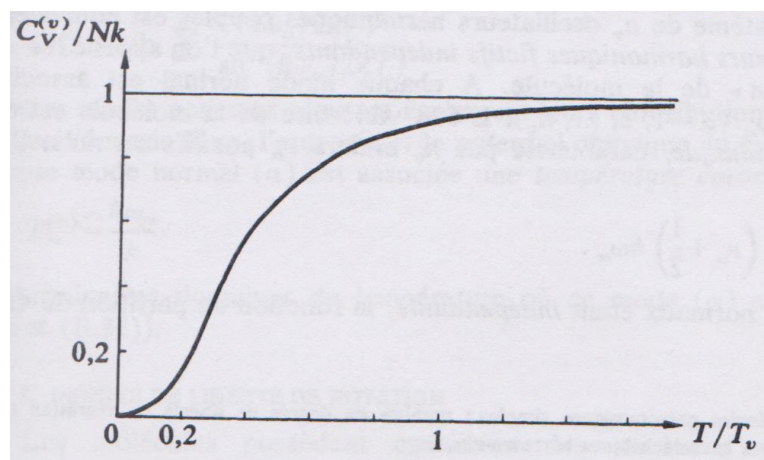
Notre système étant dans un puit d'énergie potentiel, il peut donc osciller tel un oscillateur harmonique. On introduit donc une pulsation caractéristique ω . Les énergies liées à un oscillateurs harmoniques sont $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$. On peut donc en déduire la fonction de partition :

$$Z = \sum_0^{+\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = \frac{1}{2sh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}$$

Et donc l'énergie moyenne :

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2}$$

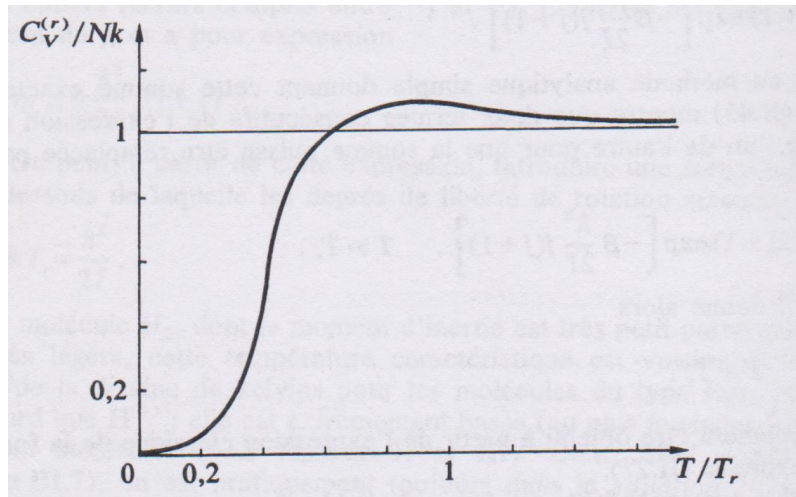
Finalement, on trouve $C_V = Nk \frac{T_V^2}{sh^2 \frac{T}{2T_V}}$. On a par exemple $T_V(H_2) = 6200K$ et $T_V(O_2) = 2200K$. Donc à température ambiante, l'approximation $T \ll T_V$ et valable dans ce cas là C_V tend vers 0. Pour $T \gg T_V$, $C_V \approx NR$. **On parle bien du C_V en ne considérant uniquement la vibration.**



Source : Thermodynamique, DGLR, p337

On peut aussi le faire en mode : oscillateur = vitesse + ressort donc $2\frac{1}{2}k_B T$

- En plus de cela, la molécule peut tourner sur elle-même, ce qui rajoute une énergie de rotation. L'énergie de rotation est simplement $E_{rot} = \frac{\vec{L}^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)$. On trouve de nouveau une température caractéristique T_R définie par $\hbar T_R = \frac{\hbar^2}{2I}$ où I est le moment d'inertie. Pour une molécule de dihydrogène, on a $m_H = 10^{-27} \text{ kg}$ et $d = 10^{-10} \text{ m}$ environ donc $I \approx 10^{-47} \text{ kg.m}^2$ ce qui donne $T_R \approx 50 \text{ K}$. Pour $T \gg T_R$, les énergies de rotation peuvent être traitées comme un continuum, donc de manière classique. Sachant que l'énergie est quadratique, la contribution à C_V est alors Nk .



Source : Thermodynamique, DGLR, p342

En résumé :

Heat capacity for diatomic molecules

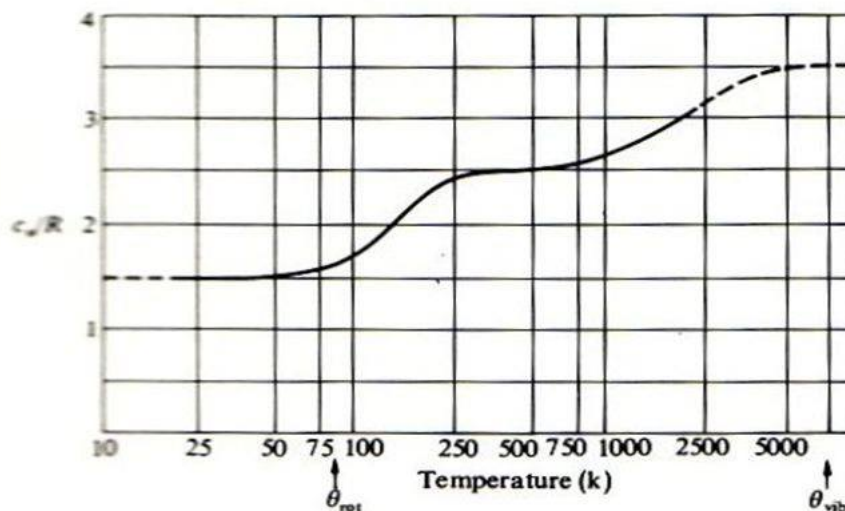


Fig. 12-16 Experimental values of c_v/R for hydrogen as a function of temperature plotted on a logarithmic scale.

3 Capacité thermique des solides

3.1 Loi de Dulong et Petit

En 1819, Dulong et Petit mesent la capacité thermique massique de divers éléments chimiques et ils se rendent alors compte que la capacité thermique molaire est environ constante et proche de $c_V \approx 3R$. Il vont généraliser ça à tous les éléments solides. Néanmoins, on s'est rendu compte plus tard que cela n'étant vrai que pour des températures assez haute $T > 100K$ et qu'à basse température, la capacité thermique se comporte comme T^3 et tend vers 0, ce qui est attendu du troisième principe de la thermodynamique.

CHALEURS SPÉCIFIQUES (1).	POIDS RELATIFS des atomes (2).	PRODUITS du poids de chaque atome par la capa- cité correspondante.
Bismuth, 0,0288	13,30	0,3830
Plomb, 0,0293	12,95	0,3794
Or, 0,0298	12,43	0,3704
Platine, 0,0314	11,16	0,3740
Etain, 0,0514	7,35	0,3779
Argent, 0,0557	6,75	0,3759
Zinc, 0,0927	4,03	0,3736
Tellure, 0,0912	4,03	0,3675
Cuivre, 0,0949	3,957	0,3755
Nickel, 0,1035	3,69	0,3819
Fer, 0,1100	3,392	0,3731
Cobalt, 0,1498	2,46	0,3685
Soufre, 0,1880	2,011	0,3780

Source : A. T. Petit et P. L. Dulong, Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur, dans Annales de chimie et de physique, vol. 10, 1819, p. 395-413

3.2 Modèle d'Einstein

Einstein propose alors un modèle en 1907 pour essayer d'expliquer ces résultats. Il modélise le cristal comme un ensemble de N oscillateurs harmoniques indépendants. Ainsi, la fonction de partition vaut

$$Z = z^N = \left(\frac{1}{2sh(\beta\hbar\omega)} \right)^{3N}$$

D'où

$$C_V = 3Nk_B \frac{T_E^2}{4T^2} \frac{1}{sh^2\left(\frac{T_E}{2T}\right)}$$

en définissant $\hbar\omega = k_B T_E$. On retrouve bien le comportement escompté à haute et basse température.

ODG : $T_E = 420K$ pour le fer.

Questions

questions sur le modèle du gaz parfait, la notion de particules ponctuelles, le passage à Van der Waals et le covolume.

De plus, les aller-retours entre les modèles théoriques et les valeurs expérimentales ont été appréciés.

Cette section sur la détermination des capacités thermiques dans les gaz et les liquides n'est pas exigible, voire facultative compte tenu du rapport du jury. C'est sans doute ici que l'on peut gagner un peu de temps. La dernière sous-partie sur l'intérêt de la connaissance du comportement des capacités calorifiques était très intéressante et permettait de faire une jolie transition vers les modèles microscopiques utilisant le formalisme de la physique statistique.

Dans la partie sur les solides, il faut bien noter que la loi de Dulong et Petit est une loi expérimentale.

limites quantiques du théorème d'équipartition

Questions sur les degrés de libertés dans les gaz parfaits polyatomiques : par exemple pourquoi deux degrés de liberté de rotation et seulement un seul de vibration ?

Dans les descriptions microscopiques, tu as toujours modélisé le comportement de C_v , pourquoi définit-on C_p ? Quel est le lien entre C_p et C_v ? C_p est facile à mesurer dans le cas de solides puisqu'on est à pression atmosphérique. Lien C_v , C_p = relation de Mayer

Tu as dit que la connaissance des capacités calorifiques permettait de quantifier les fluctuations dans l'ensemble canonique. Peux-tu préciser et redéfinir l'ensemble canonique ?

Comment se comporte la capacité calorifique du gaz parfait monoatomique lorsque la température tend vers 0 ? On a $C_v = C_{ste}$, cependant on se place sous une approximation classique pour écrire ceci, approximation non valable quand T tend vers 0.

Quelle est donc la capacité thermique d'un condensat de Bose-Einstein ? Dans le cas de la condensation de Bose-Einstein, les bosons condensés dans l'état fondamental ne participent plus à la capacité thermique, cependant lorsqu'il y a condensation d'un gaz d'atomes froids il reste une fraction d'atomes qui ne sont pas condensés pour $T \ll T_B$ et ceux-ci sont responsables de la capacité thermique du gaz. [voir le DGLR Physique Statistique]

Quand a été découverte la loi de Dulong et Petit ? La loi de Dulong et Petit a été énoncée en 1819.

Peux-tu ré-expliquer les hypothèses faites dans le modèle de Debye ?

Soit un système à deux niveaux d'énergie, peux-tu donner l'allure de la capacité thermique ainsi que ses cas limites en fonction de la température ? Peux-tu interpréter cette courbe en termes de fluctuations thermiques ? Cette analyse est faite dans le livre de Physique Statistique de Couture et Zitoun.

Comment mesure-t-on expérimentalement les capacités thermiques ? Calorimétrie. On connaît la capacité calorifique de l'eau, suivi de température.

Est-ce qu'on peut faire de la calorimétrie à basse température ? Comment fait-on en pratique ? On est limité par la température de fusion de l'eau, on ne peut pas aller en dessous de 0 degrés Celsius.

Degré de liberté interne GP monoatomique ? Limite haute et basse température ? Etats électroniques,

Qu'est-ce que tu entends quand tu dis que la capacité thermique de l'eau est anormalement élevée ?

Qu'est-ce que l'approximation de Born-Oppenheimer ? Noyaux très lourds par rapport aux électrons donc fixes.

Haute température, GP diatomique avec $C_v = 3/2 nR$, combien de degré de liberté de vibration Deux (position, vitesse)

Vibration : différence diatomique/polyatomique ? quenching, bending, nouvelle température de gel.

Comment obtenir la relation de dispersion pour un réseau cristallin ? Réseau 1D = chaîne d'atomes, interactions : atomes liés par des ressorts.

Est-ce qu'on oublie le modèle d'Einstein maintenant qu'on a le modèle de Debye ? Phonons : modèle de Debye pour branche acoustique, modèle d'Einstein pour branche optique.

Qu'est-ce qui change quand on étudie quand on étudie un solide conducteur ? Il faut prendre en compte les électrons libres.

Capacités thermiques des liquides ? Difficile à cause des interactions (peut-être quelque chose avec VdW)

A quoi est due la super C_p de l'eau liquide ? Interactions hydrogène (du coup difficile d'avoir une équation d'état symple) donc structure interne, un peu comme un solide (mais on est quand même très loin d'un cristal)

Remarques

-