LP44 – Capacités thermiques

10 juin 2021

Deleuze Julie & Jocteur Tristan

Niveau : L3

Bibliographie

✍ *Thermodynamique*, **Diu**
✍ *Physique Statistique*, **Diu**

Table des matières

1 Description thermodynamique **2**
1.1 Définition . . . 2
1.2 Propriétés . . . 3

2 Gaz parfaits **4**
2.1 Théorème d'équipartition de l'énergie . . . 4
2.2 Gaz parfait monoatomique . . . 5
2.3 Gaz parfait diatomique . . . 6
2.3.1 Vibration . . . 6
2.3.2 Rotation . . . 8

3 Solides non conducteurs **8**
3.1 Loi de Dulong et Petit . . . 9
3.2 Modèle d'Einstein . . . 9
3.3 Modèle de Debye . . . 10

Remarques sur les leçons précédentes

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 tre maitrisé.

Que ce soit à Lyon, à Ulm ou y'a 20 ans le plan est plus ou moins toujours le même. Je pense que le modèle de Debye n'est pas faisable dans les temps mais on sait jamais, autant le rédiger puisque de toute façon si on n'a pas le temps de le traiter il viendra aux questions (même remarque pour la capa due aux électrons). Je pense qu'on peut facilement intégrer le calcul qui lie la capacité thermique aux fluctuations pour faire plaisir au jury (et c'est vrai que c'est une remarque intéressante). Donc voilà :

Introduction

Bouillotte et Gulf Stream c'est bien (et stolen par tout le monde)

1 Description thermodynamique

1.1 Définition

✍ Diu p78
La chaleur absorbée par un système dans une tranformation infinitésimale réversible δQ^{rev} est égale à :

$$\delta Q^{rev} = T \, \mathrm{d}S$$

or l'entropie n'est pas une grandeur facilement accessible expérimentalement. On va donc définir les coefficient calorifiques permettant de quantifier δQ^{rev} et voir en quoi ils permettent effectivement cela.

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

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

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

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

ces coeffcients sont des fontions 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 pas T, et les l_k sont des variables intensives car S et les x_j sont extensives. On peut ainsi réécrire l'expression de δQ^{rev} :

$$\delta Q^{rev} = C_{\{x_j\}} \mathrm{d}T + \sum_j l_j \, \mathrm{d}x_j$$

On peut alors immédiatement interpréter les coefficients calorifiques en termes de chaleur :

- $C_{\{x_j\}} \mathrm{d}T$ représente la quantité de chaleur qu'il faut fournir au système pour augmenter sa température de $\mathrm{d}T$ avec tous les x_j maintenus constants
- $l_j \, \mathrm{d}x_j$ est la chaleur qu'il faut fournir au système pour maintenir sa température constante lors d'un accroisement réversible de x_j, les autres paramètres restant constants. Exemple avec V : $l_V \, \mathrm{d}V$ est la quantité de chaleur qu'il faut fournir au système pour maintenir sa température constante lors d'un accroissement réversible $\mathrm{d}V$ du volume, les autres variables restant constantes.

Pour les fluides et solides simples à nombre de moles n fixés, on se restreint aux variables (T, V, n), T n'est pas un x_j. On définit donc 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 où est maintenue 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, on définit alors la capacité calorifique à pression constante C_p qui est alors mieux adaptée :

$$C_p \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{(p,n)}$$

Problème : ces coefficients calormiétriques sont toujours définis par une variation d'entropie inaccessible par l'expérience. Dans $\mathrm{d}U = T\ \mathrm{d}S - p\ \mathrm{d}V$, remplaçons $T\ \mathrm{d}S$ par δQ^{rev} :

$$\mathrm{d}U = C_V\ \mathrm{d}T + (l-p)\mathrm{d}V$$

d'où on tire directement $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{(V,n}\ \mathrm{d}T$ s'identifie donc à l'augmentation d'énergie interne du système dans une transition qui fait croître de $\mathrm{d}T$ sa température à V fixé Avec $\mathrm{d}H = T\ \mathrm{d}S + V\ \mathrm{d}p$, il vient de la même manière $C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{(p,n}$

1.2 Propriétés

✍ Diu p196 ou 35 (suivant l'édition peut-être)

Extensivité Les capacités thermiques sont extensives, on peut par exemple définir la capacité thermique molaire à volume constant :

$$C_V = nc_V$$

On peut aussi définir la capacité thermique massique à volume constant, la capacité thermique molaire à pression constante...

Positivité Les capacités thermiques sont positives (preuve p 35 ou 196 du Diu, superflue selon moi mais je la rédige comeme)

Le postulat fondamental affirme que l'entropie doit être maximale à l'équilibre. Dans le cas du contact thermique, cette condition de stabilité se met sous la forme générale

$$\left.\frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial U_1^2}\right)_{eq} < 0 :$$

$$\left.\frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial U_1^2}\right|_{U,V_1,x_1,n_1,V_2,x_2,n_2} = \left.\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2}\right|_{V_1,x_1,n_1} + \left.\frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2}\right|_{V_2,x_2,n_2}$$

On aboutit donc à la condition $\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} < 0$ au point ò $U_1 = U_{1e}$. En termes de températures : $\frac{\partial T_1}{\partial U_1} + \frac{\partial T_2}{\partial U_2} > 0$ au point ò $T_1 = T_2$.

Si l'un des deux corps en contact est un thermostat. Par définition, sa température T_T est indépendante de son énergie $U_\mathbb{T}$. Dans le premier membre de l'inégalité, le terme correspondant au thermostat est donc nul ; reste celui qui provient de l'autre système. La condition s'écrit donc simplement

$$\left.\frac{\partial T}{\partial U}\right|_{V,x,n} > 0 \quad \text{au point où } T = T_\mathbb{T}.$$

d'où $\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{V,x,n} > 0$ donc $C_V > 0$.

Relation de Mayer On se propose de redémontrer la loi de Mayer pour un gaz parfait : $C_p - C_V = nR$. On a :

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

On multiplie alors par T :

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

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

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \leftrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

d'où la relation de Mayer générale :

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

Pour un GP on retrouve bien $C_p - C_V = nR$ et pour une phase condensée $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$ donc $C_p \simeq C_V$

OdG : (expérimentaux)

- pour les gaz monoatomiques : on mesure une capacité molaire à volume constant $c_V = 3/2R = 12.6$ J $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ K^{-1} sur une très grande plage de température
- pour les gaz polyatomiques : on atteint une valeur de $c_V = 5/2R = 24.9$ J.mol^{-1} $\cdot$ K^{-1} mais ce n'est vrai que pour des températures intermédiaires
- pour les solides : la capacité calorifique est constante et vaut $c_V = 3R$ J $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ K^{-1} mais elle décroît vers 0 quand $T \to 0$ l'eau : à température ambiante, la capacité calorifique molaire de l'eau à température ambiante est $c_v = 75.24$ J.mol^{-1} $\cdot$ K^{-1}

Fluctuations cf calcul de Tristan

↓ *Peut-on expliquer tout ça ?*

2 Gaz parfaits

2.1 Théorème d'équipartition de l'énergie

✍ Diu p304

Les systèmes qui peuvent être décrits par la mécanique classique vérifient le théorème suivant, remarquable par la simplicité du résultat et important par ses applications multiples.

Supposons que l'une des impulsions généralisées, que nous noterons p_m, interviennent uniquement par un terme quadratique dans le Hamiltonien, c'est-à-dire que celle-ci soit de la forme

$$\mathcal{H}(q_i, p_i) = a p_m^2 + b$$

où a et b sont indépendants de p_m (mais peuvent en général être fonctions des p_i pour $i \neq m$ et de tous les q_i). Cette hypothèse est couramment vérifiée : l'énergie cinétique de tout système est une fonction quadratique homogène des moments p_i ; dès lors, il suffit que les autres termes du Hamiltonien soient indépendants des p_i, ce qui est le cas si les forces dérivent d'une énergie potentielle.

Calculons alors la valeur moyenne canonique du terme quadratique $a p_m^2$; elle s'écrit, d'après l'expression de la densité de probabilité canonique et la forme du Hamiltonien,

$$\overline{a p_m^2}^c = \frac{1}{A} \int \left[\prod_{i=1}^{n} \mathrm{d}q_i \, \mathrm{d}p_i\right] a p_m^2 \mathrm{e}^{-\left(a p_m^2 + b\right)/kT}$$

$$\text{avec} \quad A = \int \left[\prod_{i=1}^{n} \mathrm{d}q_i \, \mathrm{d}p_i\right] \mathrm{e}^{-\left(a p_m^2 + b\right)/kT}$$

Nous voulons calculer

$$\overline{a p_1^2}^c = \frac{1}{A} \int \mathrm{d}q_1 \, \mathrm{d}q_2 \ldots \mathrm{d}q_n \int \mathrm{d}p_1 \, \mathrm{d}p_2 \ldots \mathrm{d}p_n a p_1^2 \mathrm{e}^{-\left(a p_1^2 + b\right)/kT}$$

avec

$$A = \int \mathrm{d}q_1\ \mathrm{d}q_2 \dots \mathrm{d}q_n \int \mathrm{d}p_1\ \mathrm{d}p_2 \dots \mathrm{d}p_n \mathrm{e}^{-\left(ap_1^2+b\right)/kT}$$

Qu'on réécrit sous la forme

$$\overline{ap_1^2}^c = \frac{1}{A} \int \mathrm{d}q_1\ \mathrm{d}q_2 \dots \mathrm{d}q_n \int \mathrm{d}p_2 \dots \mathrm{d}p_n \mathrm{e}^{-b/kT} a \int \mathrm{d}p_1 p_1^2 \mathrm{e}^{-ap_1^2/kT}$$

Effectuons une intégration par parties sur la dernière intégrale :

$$\int \mathrm{d}p_1 p_1^2 \mathrm{e}^{-ap_1^2/kT} = \left[p_1 \cdot \left(-\frac{kT}{2a} \right) \mathrm{e}^{-ap_1^2/kT} \right]_{\text{bornes}} + \frac{kT}{2a} \int \mathrm{d}p_1 \mathrm{e}^{-ap_1^2/kT}$$

Si les bornes d'intégration sont $(0, +\infty)$ ou $(-\infty, +\infty)$, ce qui est toujours le cas en pratique, le terme tout intégré est nul. En reportant le second terme dans l'expression de la valeur moyenne cherchée, on obtient

$$\overline{ap_1^2}^c = \frac{1}{A} \int \mathrm{d}q_1\ \mathrm{d}q_2 \dots \mathrm{d}q_n \int \mathrm{d}p_2 \dots \mathrm{d}p_n \mathrm{e}^{-b/kT} \cdot \frac{kT}{2} \int \mathrm{d}p_1 \mathrm{e}^{-ap_1/kT}.$$

Il suffit de comparer avec la formule qui donne A pour voir que

$$\overline{ap_1^2} = \frac{kT}{2}$$

La démonstration suppose

$$a > 0$$

(quels que soient $q_1, q_2, \dots, q_n$ et $p_2, \dots, p_n$) . Cette condition est toujours vérifiée, car l'énergie cinétique est positive. Quelles que soient les fonctions a et b qui figurent dans ces formules, on trouve donc simplement

$$\overline{ap_m^2}^c = \frac{1}{2} kT$$

On obtient un résultat analogue dans le cas où c'est une coordonnée, disons $q_{m'}$, qui apparaît dans la fonction de Hamilton sous la forme

$$\mathcal{H}\left(q_i, p_i\right) = a' q_{m'}^2 + b'$$

où a' et b' sont indépendants de q_m. Cette situation est moins fréquente que la précédente ; elle se produit lorsque la coordonnée $q_{m'}$ repère un oscillateur harmonique, dont l'énergie potentielle est par définition quadratique. Le même raisonnement que plus haut montre que

$$\overline{a' q_{m'}^2}, \frac{1}{2} kT$$

On énonce donc le théorème suivant, dit «d'équipartition de l'énergie » : tout terme indépendant quadratique du Hamiltonien a pour valeur moyenne $kT/2$.

Pour N de grés de liberté quadratiques indépendants, on obtient une énergie interne de $U = \frac{N}{2} k_B T$ donc une capacité thermique de $C_V = \frac{N}{2} k_B$. Plus on a de degrés de liberté, plus il va falloir apporter de l'énergie pour élever la température donc plus on pourra stocker de l'énergie.

2.2 Gaz parfait monoatomique

✍ Diu p 294 Considérons un gaz parfait en équilibre thermique avec un thermostat de température T. Les particules sont indépendantes entre elles dont le Hamiltonien total s'écrit comme la somme des Hamiltoniens de chaque particule. On suppose le gaz monoatomique : pour un gaz monoatomique , on peut négliger la structure interne des particules qui le constituent (Rappelons que celles-ci sont de l'ordre de quelques eV , c'est-à-dire équivalentes à plusieurs dizaines de milliers de kelvins. Jusqu'à quelques milliers de K, le cortège électronique dun atome reste constamment dans son état fondamental , sa probabilité d'excitation étant négligeable.).

Le Hamiltonien du gaz parfait monoatomique s'écrit donc simplement comme :

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$$

Chaque particule contribue donc au Hamiltonien par un terme quadratique. Si on applique le théorème d'équipartition de l'énergie, la valeur moyenne du Hamiltionien qui est l'énergie interne vaut alors :

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

D'où $C_V = \frac{3}{2} N k_B$ et avec la relation de Mayer $C_P = \frac{5}{2} N k_B$. On retrouve alors la première loi de Joule, qui donne l'énergie interne d'un gaz parfait en fonction de la température. Valeurs expérimentales à montrer -> marche bien avec les nobles mais le dioxygène et diazote de l'air pas du tout

Retour aux ODG de la première partie : ça marche pas tout le temps, pour les gaz diatomiques il faut rafiner.

2.3 Gaz parfait diatomique

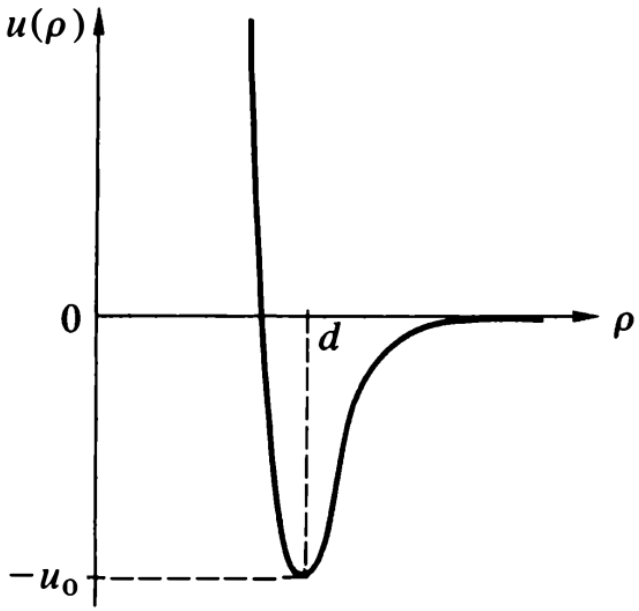
✍ Diu Phy stat p332 et p339

Lorsque l'on passe à des molécules diatomiques on a apparition de nouveaux degrés de liberté : la molécule peut vibrer et tourner sur elle-même. Le hamiltonien associé au gaz parfait monoatomique est alors modifié par l'ajout d'un terme rorationnel et d'un terme vibrationnel supposés indépendants l'un de l'autre :

$$H = H_0 + H_v + H_r \tag{1}$$

2.3.1 Vibration

Commençons par traiter le terme de vibration. Si on trace l'énergie potentielle d'interaction entre les deux atomes en fonction de la distance ρ les séparant, on obtient l'allure suivante :



On a une position d'équilibre pour $\rho = d$. Les vibrations de la molécules correspondent donc à une oscillation de cette distance interatomique autour de d. Dans la limite des faibles amplitudes, on peut approximer ce potentiel à un potentiel harmonique et l'étude de ce degré de liberté se ramène alors à celle d'un oscillateur harmonique quantique. En associant à l'oscillateur correspondant une pulsation ω, on a vu que les énergies permises par ce système sont de la forme :

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{2}$$

Traitons alors ce problème grâce aux outils de la physique statistique. La fonction de partition s'exprime :

$$Z = \Sigma_0^{+\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = \frac{1}{2sh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)} \tag{3}$$

L'énergie moyenne s'en déduit alors simplement :

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\hbar\omega}{2}\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2} \tag{4}$$

soit finalement la capacité thermique à volume constant :

$$C_V = N\frac{\mathrm{d}\bar{E}}{\mathrm{d}T} = Nk\frac{(\hbar\omega/2kT)^2}{\mathrm{sh}^2(\hbar\omega/2kT)} \tag{5}$$

On définit alors une température caractéristique associée aux vibrations de la molécule :

$$T_{vib} = \frac{\hbar\omega}{k_B} \tag{6}$$

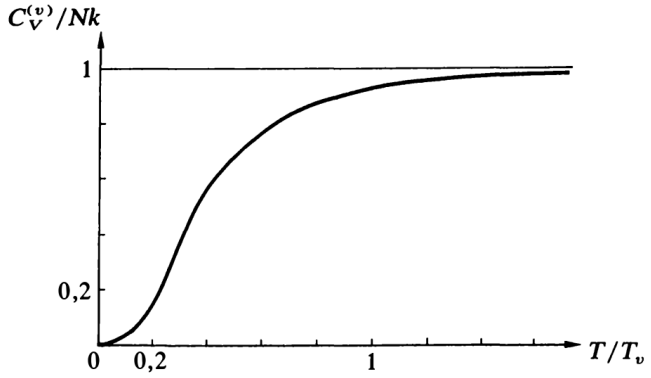
et on remarque alors que pour $T << T_{vib}$ on a :

$$C_V \sim Nk\left(\frac{T_{vib}}{T}\right)^2 \mathrm{e}^{-T_{vib}/T} \tag{7}$$

Donc la contribution vibrationnelle à la capacité thermique tend rapidement vers 0 pour des températures trop faibles. On dit alors que le degré de liberté de vibration est gelé pour $T < T_{vib}$ puisqu'il ne participe alors plus au stockage de l'énergie. On parle alors de température de gel. Mais pourtant un oscillateur harmonique unidimensionnel ça a deux degrés de liberté donc on devrait avoir $C_V = Nk_B$ d'après le théorème d'équipartition non ? Attention, le théorème d'équipartition n'est plus valable dès lors que les effets quantiques se font ressentir ! Ainsi, la température de gel représente la température à partir de laquelle les effets quantiques sont négligeables et le système peut être traité de manière classique. Vérifions cela en regardant ce qu'il se passe pour $T >> T_{vib}$. En développant on a :

$$C_V \sim Nk_B \tag{8}$$

On retrouve donc bien le résultat associé au théorème d'équipartition. Finalement la contribution vibrationnelle évolue de la manière suivante avec la température :



La température de gel associée au degré de liberté vibrationnelle dépend du gaz à travers la pulsation ω. Expérimentalement on a :

Molécule	T_v (K)	T_r (K)
H_2	6 215	85,3
D_2	4 394	42,7
HD	5 382	64
Cl_2	808	0,35
Br_2	463	0,12
$O_2^{(*)}$	2 256	2,1
N_2	3 374	2,9
CO	3 103	2,8
$NO^{(*)}$	2 719	2,5
HCl	4 227	15,0
HBr	3 787	12,0

On voit donc que pour la plupart des gaz à température ambiante, le degré de liberté vibrationnel est gelé et donc ne contribue pas à la capacité thermique à volume constant du gaz.

2.3.2 Rotation

Le traitement du degré de liberté rotationnel va alors être similaire. En supposant que la molécule peut être modélisée par un rotateur rigide, le terme hamiltonien est de la forme :

$$H_r = \frac{\mathbf{L}^2}{2I} \tag{9}$$

avec I le moment d'inertie de la molécule. Or on sait que les énergies de ce système sont de la forme (car on connaît bien l'opérateur moment cinétique mis en pré-requis) :

$$E_j = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I} \tag{10}$$

On peut alors procéder au même traitement pour la vibration et on fait ainsi apparaître une température de gel de la rotation :

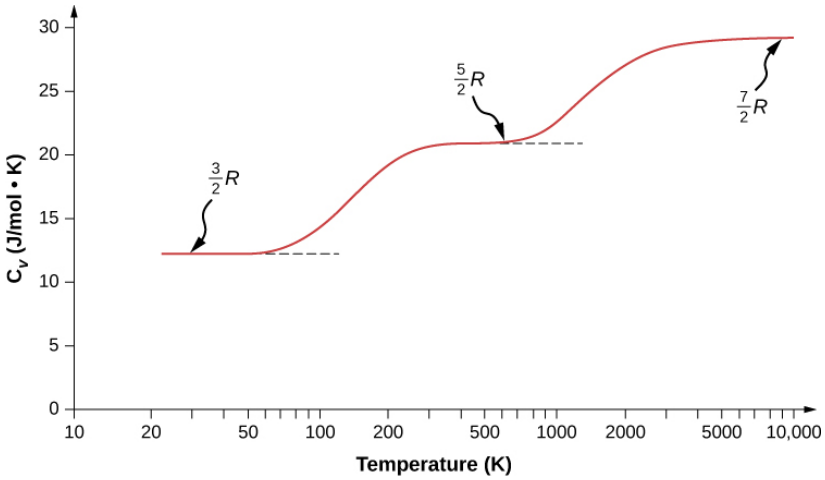
$$T_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} \tag{11}$$

Plus les molécules vont avoir un faible moment d'inertie (comme H_2) plus la température de gel va être grande. Toutefois, comme on le voit sur le tableau, celle-ci n'excède pas 100 K donc à température ambiante on peut traiter la rotation comme un degré de liberté classique. Enfin plutôt deux degrés de liberté classiques puisqu'elle est paramétrée par deux angles (expression du moment cinétique dans le Diu).

A température ambiante on a donc la vibration gelée et la rotation dégelée soit au final un ajout de deux degrés de liberté et donc :

$$C_V = \frac{5}{2}Nk_B \tag{12}$$

qui est la formule que vous avez vu les années précédentes ! Finalement à toutes températures on a l'allure suivante :



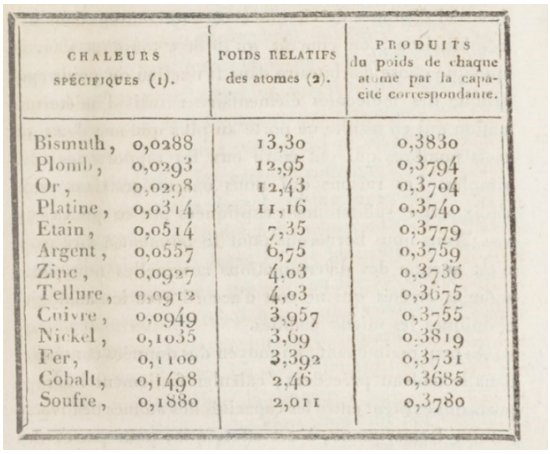
Et y'a quoi qui change dans les solides ?

3 Solides non conducteurs

Le titre fait un peu appel aux questions mais bon faut dire les choses

3.1 Loi de Dulong et Petit

En 1819 Pierre Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit (gender king) mesurent expérimentalement la capacité thermique de plsuieurs solides et obtiennent les résultats suivant :



	CHALEURS SPÉCIFIQUES (1).	POIDS RELATIFS des atomes (2).	PRODUITS du poids de chaque atome par la capacité 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

Ils remarquent alors que pour la plupart des solides étudiés, on a une valeur constante de la capacité thermique :

$$C_V = 3Nk_B \tag{13}$$

Toutefois, les expérimentateurs s'étaient placés ici à des températures supérieures à 100 K et on montra après que la capacité thermique des solides décroît en T^3 à basse température, ce qui est plus en accord avec le principe de Nernst (ou troisième principe de la thermodynamique).

Mais alors comment expliquer ces comportements ? Eh bah on fait comme tout le monde, on va faire des modèles.

3.2 Modèle d'Einstein

✍ Les cléments le calcul est très propre

Dans un solide on ne peut pas négliger les interactions entre les particules. Toutefois, pour ne pas rendre la modélisation trop complexe, Einstein a supposé que l'on pouvait considérer que chaque atome du cristal vibre autour de sa position d'équilibre indépendamment des autres. Cette approximation qui simplifie grandement le problème est en fait essentiellement une approximation de champ moyen comme on l'a vu dans le cadre du modèle d'Ising. Dans l'approximation harmonique on a alors N oscillateurs harmoniques quantiques indépendants et le traitement se fait alors exactement comme dans le cas de la vibration de la molécule diatomique, d'où la fonction de partition :

$$Z = z^N = \left(\frac{1}{2sh(\beta\hbar\omega)}\right)^{3N} \tag{14}$$

soit la capacité thermique à volume constant :

$$C_V = 3Nk_B \frac{T_E^2}{4T^2} \frac{1}{sh^2\left(\frac{T_E}{2T}\right)} \tag{15}$$

avec $T_E = \frac{\hbar\omega}{k_B}$ la température d'Einstein. On retrouve donc bien la plupart des constatations expérimentales, à savoir :

$$\begin{aligned} C_V &\underset{T\ll T_E}{\to} 0 \\ C_V &\underset{T\ll T_E}{\to} 3Nk_B \end{aligned} \tag{16}$$

La décroissance de la capacité thermique à faible température est donc, comme dans le cas du gaz diatomique, due aux effets quantiques !

Enfin on ne vérifie pas tout, car là on décroit en exponentiel, pas en T^3

3.3 Modèle de Debye

Les chaînes atomiques sont mise en pré-requis
✍ Diu p391

En réalité considérer les atomes indépendants les uns des autres ça ne permet pas de restituer toute la physique du système. Comme on l'a vu lorsque l'on a étudié le cas de la chaîne monoatomique, les interactions entre atomes permettent de créer des mouvements collectifs ondulatoires. On avait alors déterminé la relation de dispersion associée :

$$\omega(k) = 2\omega_0 \left|\sin\frac{ka}{2}\right| \tag{17}$$

et les conditions aux limites imposaient des valeurs discrètes pour les vecteurs d'onde :

$$k_n = \frac{2\pi n}{Na} \tag{18}$$

Nous avions alors vu que l'on pouvait restreindre notre étude à la première zone de Brillouin et que donc on avait au total N modes de vibration possibles, appelés modes normaux.

Si l'on dit alors que l'on peut modéliser le solide par un réseau tridimensionnelle de atomes couplés par une raideur, on peut généraliser les résultats précédents. On dispose toujours de N modes normaux mais cette fois à chaque valeur de ωk correspond 3 modes de déplacement des atomes (un longitudinal et deux transversaux) appelés polarisations. De la même manière qu'au passage de la chaîne monoatomique à la chaîne diatomique, on a ici apparition de nouvelles branches dans la relation de dispersion. Finalement, le traitement du réseau tridimensionnel revient donc à l'étude encore une fois de 3N oscillateurs harmoniques quantiques mais ils ont tous une pulsation différente $\omega_\lambda(\vec{k})$ (λ symbolise la polarisation du mode) au contraire du modèle d'Einstein. Par ailleurs ici les oscillateurs harmoniques ne sont pas directement les atomes, ce sont des modes de vibration du réseau complet ! L'énergie associée à un micro-état du système est donc :

$$E_{\{n_{\mathbf{k},\lambda}\}} = \sum_{\mathbf{k},\lambda}\left(n_{\mathbf{k},\lambda} + \frac{1}{2}\right)\omega_\lambda(\mathbf{k}) \tag{19}$$

Le modèle de Debye consiste alors à considérer que la vitesse du son est constante pour chaque type de polarisation, comme c'est le cas dans l'approximation des milieux continus. On a alors :

$$\omega_\lambda(\vec{k}) = c_\lambda|\vec{k}| \tag{20}$$

Dans ce cas de figure, la densité de modes a alors une expression simple (calcul habituel pour une densité de vecteurs d'onde uniforme comme pour le GP) :

$$\rho_\lambda(\omega) = \frac{4\pi V}{(2\pi c_\lambda)^3}\omega^2 \tag{21}$$

En supposant que les deux modes de vibration transversaux sont équivalents on a :

$$\rho(\omega) = 2\rho_t(\omega) + \rho_\ell(\omega)$$

c'est-à-dire

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

où $\tilde{c}$ est définie par

$$\frac{3}{\tilde{c}^3} = \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_\ell^3}$$

Or le nombre de modes total est égal à 3N donc l'intégrale suivante est bornée par ω_D :

$$\int_0^{\omega_D} \rho(\omega)\mathrm{d}\omega = 3N \tag{22}$$

on appelle alors ω_D la pulsation de Debye et si on la calcule ici on obtient :

$$\omega_D = \tilde{c} \cdot \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \tag{23}$$

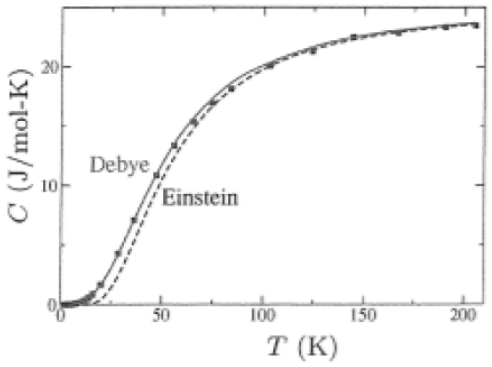
On peut alors définir la température de Debye :

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \tag{24}$$

La suite du calcul montre alors que l'on a, en considérant les modes normaux comme des OH indépendants :

$$\begin{aligned} \langle E\rangle &= 9Nk_BT\left(\tfrac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \tfrac{x^3}{(e^x-1)^2}\ \mathrm{d}x \\ C_V &= 9Nk_B\left(\tfrac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \tfrac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}\ \mathrm{d}x \end{aligned} \tag{25}$$

et que donc à basse températures ($T << T_D$) on a bien un comportement de décroissance en T^3 !



On peut toutefois se poser la question de la validité de $T << T_D$ mais au regard des températures typiques de Debye, on voit que l'approximation est très bonnes là où l'on regarde (très en dessous de 100 K).

Na	150	Zn	234
K	100	Cd	120
Mg	318	Cr	460
Ca	230	Mn	400
B	1 250	Fe	420
Al	394	Pt	230
Si	625	NaCl	321
Pb	88	KCl	231
Ne	63	NaBr	224
Cu	315	KBr	173
Ag	215	KI	131

Conclusion

Soit Debye si on n'a pas fini soit les conducteurs avec la capa des électrons.