

LP Capacités thermiques. Description et aspects microscopiques.

Isabelle Safa

12 juin 2022

Niveau : L3

Commentaires

Dur dur de pas être trop calculatoire. Apporter du sens physique au maximum.

Remarque

Les remarques sont adressées à l'agrégatif-ve qui prépare cette leçon.

Prérequis

- Fonctions thermodynamiques U , H , F , G , S .
- Ensemble canonique : paramètres fixés, fonction de partition, énergie moyenne.
- Théorème d'équipartition de l'énergie (on peut aussi l'introduire si on a le temps).
- Énergies propres de l'OH quantique 1D.
- Valeurs propres de l'opérateur moment cinétique.

Expériences



Bibliographie

- ↗ Leçon de *Pascal et Laura*
- ↗ Leçon de *Gauthier et Francis*

- Trop complet, faire la part des choses
- Je l'ai lue après avoir écrit la partie 1 et maintenant j'ai l'impression qu'ils me l'ont volée a posteriori je suis deg

Références

- [1] Bernard Diu, Claudine Guthmann, and Danielle Lederer. *Thermodynamique*. Enseignement des sciences. Hermann, Paris, 2007.
- [2] Bernard Diu, Claudine Guthmann, Danielle Lederer, and Bernard Roulet. *Éléments de physique statistique*. Collection Enseignement des sciences 37. Hermann, Paris, 1989.
- [3] Richard Taillet, Loïc Villain, and Pascal Febvre. *Dictionnaire de physique*. De Boeck, 2008.
- [4] Christophe Texier and Guillaume Roux. *Physique statistique : Des processus élémentaires aux phénomènes collectifs*. Dunod, 2017.
- [5] Yunus Çengel, Michael Boles, and Mehmet Kanoğlu. *Thermodynamique : une approche pragmatique*. Chenelière Éducation, 2019.

Table des matières

1	Description thermodynamique	2
1.1	Définitions	2
1.2	Relation de Mayer généralisée	3
2	Gaz parfait	4
2.1	Monoatomique	4
2.2	Diatomique (qualitativement)	5
3	Solides	9
3.1	Loi de Dulong et Petit	9
3.2	Modèle d'Einstein pour les solides [2]	10
4	Compléments	12
4.1	Théorème d'équipartition de l'énergie	12
4.2	Relation de réciprocité	12
4.3	Relations de Maxwell [5]	13
4.4	Définitions	13
4.5	Stabilité	13
4.6	Équation de Van der Waals	13
4.7	Statistiques diverses	13
4.8	En vrac	14

Introduction

Définition :

Coefficient caractérisant la capacité d'un système à absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique (càd au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie).

Terme de "capacité" adapté : analogie avec la capacité en électrostatique, qui stocke de l'énergie électrique lorsqu'elle est portée à un certain potentiel.

Intérêts de l'étude : Les fluides caloporteurs (eau dans les centrales nucléaires - on va voir qu'elle a une grande capacité thermique, hydrocarbures (isobutane, hydrofluorocarbures) dans les réfrigérateurs parce qu'en-dessous de 0°C), l'isolation, deux problèmes importants de l'industrie qu'on peut résumer à *gérer la température des systèmes*. Comment la matière réagit à l'énergie thermique.

1 Description thermodynamique

1.1 Définitions

Les capacités thermiques sont des *coefficients de réponse*, c'est-à-dire qu'elles caractérisent la façon dont un système réagit à une modification des conditions extérieures qui lui sont imposées – en particulier, autrefois appelés capacités calorifiques, elles mesurent la réponse d'un système à un **apport de chaleur**. ([1] p. 248, Wikipédia)

Avec l'entropie

Plaçons-nous à N constant. Pour une transformation réversible au cours de laquelle le système reçoit un apport de chaleur, on peut écrire

$$\delta Q = TdS = C_V dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV \quad (1)$$

où on définit donc :

Définition : Capacité thermique à volume constant

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V$$

Comme la capacité thermique dépend du phénomène mis en jeu pour augmenter la température du corps (force de pression, force électromag... en fait pas parler de la dernière parce que je veux pas de questions dessus), on en définit plusieurs. En exprimant l'entropie comme fonction de p et T , on obtient :

$$TdS = C_p dT + T \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T dp \quad (2)$$

avec

Définition : Capacité thermique à pression constante

$$C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p$$

Remarque

On voit apparaître la chaleur latente et le coefficient de compression isotherme, exprimés par les **relations de Clapeyron** :

$$l = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \quad \text{et} \quad h = T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T$$

Avec l'énergie interne et l'enthalpie

Remarquons qu'on peut, à partir de ces définitions, retrouver les définitions plus communes, connues par les élèves de L2 :

En utilisant les expressions des différentielles de l'énergie interne et de l'enthalpie : $dU = TdS - pdV$ et $dH = TdS + Vdp$ on déduit immédiatement :

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad \text{et} \quad C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$$

Pour donner une intuition de cette autre définition : énergie qu'il faut fournir au système à V fixé pour augmenter sa température de 1K. S'exprime en J/K.

Remarque

On peut également les exprimer en fonction de F et G , en utilisant les relations :

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \quad \text{et} \quad S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p$$

1.2 Relation de Mayer généralisée

Il s'agit d'obtenir une relation entre les capacités thermiques.

Reprenons les équations (1) et (2). Nous pouvons y remplacer les dérivées partielles de S selon V et P grâce aux **relations de Maxwell** (voir 4.3) :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

pour obtenir, en égalisant les deux expressions de dS :

$$(C_p - C_V)dT = T \left(\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V dp + \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p dV \right)$$

où nous pouvons considérer T comme une fonction de p et V : $dT = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p dV + \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_V dp$ et finalement identifier ¹

$$C_p - C_V = T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V$$

On peut également la réécrire en introduisant les coefficients de compressibilité isotherme $\alpha = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T$ et de dilatation volumique $\beta = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$:

$$C_p - C_V = T \frac{V\beta^2}{\alpha}$$

Pourquoi cette relation nous intéresse-t-elle ? D'une part, lorsqu'on détermine l'une des capacités expérimentalement, nous pouvons désormais remonter à la seconde. Il est bien plus aisé, en effet, de déterminer C_p que C_V (voir 4.8, [1]).

Ensuite, elle nous assure que la capacité thermique à pression constante est toujours supérieure à celle à volume constant : le coefficient de compressibilité isotherme étant **positif pour tout corps à l'équilibre et quelle que soit la phase**, on a toujours la relation :

$$C_p \geq C_V$$

La différence entre les deux capacités tend d'ailleurs vers 0 avec la température.

Enfin, elles sont presque égales pour des corps quasi-incompressibles, comme les solides et la plupart des liquides ². Ce résultat nous resservira dans la partie 3.

Pour un gaz parfait, en revanche, on retrouve bien la relation de Mayer connue en L2 à partir de l'équation d'état $pV = nRT$ à n fixé :

$$C_p - C_V = nR$$

Remarque

On peut aussi retrouver directement la relation de Mayer pour un gaz parfait à partir des définitions de C_p et C_V en fonction de U et H .

Transition

On va donc commencer par une approche du gaz parfait, un système simple et idéal.

2 Gaz parfait

2.1 Monoatomique

Considérons un gaz de N particules de masse m globalement au repos (sans mouvement d'ensemble). Comme dans la section précédente, nous nous placerons à N fixé, dans l'**ensemble canonique** : (N, V, T) fixés. La capacité thermique dans cet ensemble peut être définie comme

$$C_V \hat{=} \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$$

de manière cohérente avec sa définition thermodynamique à partir de l'énergie interne (puisque V et N sont fixés).

Rappelons les hypothèses du gaz parfait classique :

- Les molécules du gaz sont considérées ponctuelles et indiscernables,
- Il n'y a aucune autre interaction que les collisions élastiques entre elles et avec la paroi.

Nous pouvons faire cette approximation lorsque la distance entre particules est grande devant la taille typique d'une particule, c'est-à-dire lorsque le gaz est **dilué**. Pour s'assurer qu'on est dans un cas classique, on veut aussi

1. Les différentielles droites qui apparaissent dans une telle expression sont indépendantes entre elles. On notera aussi que ce passage fait intervenir la relation de réciprocité $\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z = 1$ (voir 4.2)

2. Pas vrai en particulier pour les liquides organiques et pour l'hélium liquide [1]

que la distance entre particules $\left(\frac{V}{N}\right)^{-3}$ soit grande devant la longueur d'onde thermique de de Broglie : $\frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$ (donner ord pour Argon).

L'hamiltonien d'un tel système s'exprime alors simplement comme la somme des énergies cinétiques des particules, qui ne sont que des énergies cinétique de translation :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cin} = \mathcal{H}_{trans} = \sum_{i=0}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}$$

Le **théorème d'équipartition de l'énergie** (voir 4.1) nous donne l'énergie moyenne :

$$\bar{E} = \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{i=0}^N \left(\left\langle \frac{p_x}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_y}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_z}{2m} \right\rangle \right) = \frac{3}{2} N k_B T$$

d'où nous déduisons la capacité thermique à volume constant :

$$C_V(\text{GP monoatomique}) = \frac{3}{2} N k_B$$

et avec la relation de Mayer :

$$C_p(\text{GP monoatomique}) = \frac{5}{2} N k_B$$

ODG: $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

$$\frac{3}{2} R \simeq 12,46 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{Argon}) = 20,77 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

à comparer à $C_p(\text{Hélium}) = 20,79 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$$\frac{5}{2} R \simeq 20,77 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{air}) = 29,12 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Transition

Pour les gaz rares, ok, mais pour l'air c'est pas top! Alors qu'est-ce qui change?

2.2 Diatomique (qualitativement)

Cette fois-ci, on doit aussi prendre en compte les degrés de liberté internes de rotation et vibration de la molécule dans son énergie.

Ces degrés de liberté sont supposés découplés entre eux (approx qui fonctionne mal que dans le cas de He et H à basse T skip) et découplés des degrés de liberté de translation³.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{trans} + \mathcal{H}_{rot} + \mathcal{H}_{vib} \quad (3)$$

On traitera successivement et séparément degrés de liberté de rotation et de vibration. Pour les deux, on considère le problème comme *quantique* : il faut bien distinguer le traitement du gaz, qui est classique (le critère étant de savoir si les fonctions d'ondes se "voient" ou non les unes les autres), et le traitement des énergies d'une molécule, qui est a priori quantique (j'ai pas d'autre justification que "c'est petit donc c'est quantique").

Dans les deux cas, on procèdera de la même manière : d'abord, on essaiera d'établir l'énergie minimale d'excitation du premier niveau excité. Ceci nous donnera une température seuil correspondante, en-deçà de laquelle seul le niveau fondamental contribuera à l'énergie totale de la molécule (pour mieux comprendre comment ça marche, voir [2] p. 329).

Notons \mathbf{r}_1 (resp. 2) la position du premier atome, m_1 sa masse (resp. 2 pour le second), ρ la distance entre les deux.

Rotation

Il faut rajouter à l'énergie d'une particule l'énergie cinétique de rotation dans l'espace. Les deux atomes étant toujours considérés ponctuels dans le cadre de l'approximation des gaz parfaits, il n'y a pas de moment d'inertie selon l'axe de la molécule.

3. Ce n'est qu'au cours des collisions inélastiques qu'une partie de leur énergie cinétique peut être transférée à leurs mouvements de rotation et vibration intramoléculaires, et on les a supposées toutes élastiques!

L'hamiltonien associé à la rotation autour d'un axe fixe rigide (puisqu'on considère pour l'instant uniquement la rotation) est

$$\mathcal{H}_{rot} = \frac{\mathbf{L}^2}{2I}$$

où $I = m_1 \mathbf{r}_1^2 + m_2 \mathbf{r}_2^2 (= m_R \rho^2)$ est le moment d'inertie de la molécule par rapport à son centre de masse, et \mathbf{L} est son moment cinétique.

Quantiquement, l'équation est la même, avec $\hat{\mathcal{H}}$ et $\hat{\mathbf{L}}$ les opérateurs associés. Les valeurs propres de l'opérateur moment cinétique $\hat{\mathbf{L}}$ sont repérées par le nombre quantique l entier, de sorte que les énergies propres de $\hat{\mathcal{H}}$ s'écrivent :

$$\varepsilon_l^{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

Ainsi, l'écart minimal entre deux niveaux d'énergie successifs de rotation définit une température d'excitation minimale du premier niveau excité :

$$k_B T_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I}$$

ODG:

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

FIGURE 1 – Températures caractéristiques de vibration et de rotation pour quelques molécules diatomiques simples. D'après [2] p. 336.

L'étoile se rapporte à une subtilité additionnelle concernant l'excitation des sous-niveaux électroniques pour ces molécules⁴. Les températures typiques de d'excitation des niveaux d'énergie interne décroissent avec la masse des atomes considérés.

En-dessous de ces températures, les degrés de liberté de rotation sont dits *gelés* : toutes les molécules sont dans le niveau fondamental de rotation, ce qui ne fait qu'ajouter une constante à l'énergie moyenne totale. La capacité calorifique, qui est sa dérivée partielle par rapport à la température, s'en trouve inchangée par rapport au gaz parfait monoatomique (justifié a posteriori par $T_{vib} \gg T_{rot}$).

commencer ici le schéma à trois paliers

En revanche, lorsque $T \gg T_{rot}$, comme c'est le cas à température ambiante, on peut faire l'approximation classique que les niveaux d'énergie sont continus.

L'hamiltonien de rotation se réécrit alors :

$$\mathcal{H}_{rot} = \frac{1}{2} I (\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta)$$

On a deux degrés de libertés quadratiques indépendants supplémentaires dans l'énergie cinétique, $\dot{\theta}$ et $\dot{\varphi}$. Le théorème d'équipartition, qu'on peut appliquer parce qu'on est dans la limite classique, nous donne donc une contribution

4. "(...) il en existe peu qui possèdent un moment cinétique orbital non nul dans leur état fondamental. C'est le cas par exemple pour l'oxyde d'azote NO, dont le niveau fondamental est scindé en deux sous-niveaux séparés par 0,015 eV environ (ce qui équivaut à une température T. de 175 K). Le cas de la molécule d'oxygène O₂ est un peu particulier : elle ne présente pas de structure fine dans son niveau fondamental (S = 1 mais moment orbital nul), mais son premier niveau électronique excité est relativement proche du précédent (à 0,97 eV) ; ce niveau affecte donc les propriétés de l'oxygène gazeux à haute température (quelques milliers de K)."

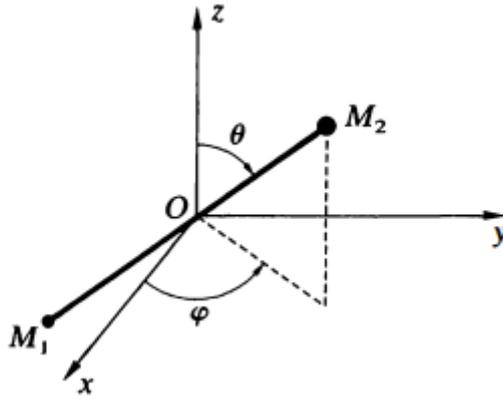


FIGURE 2 – Faire ce schéma au tableau. Le centre de masse est en O.

supplémentaire de $k_B T$ par particule dans l'énergie moyenne, soit une capacité thermique totale $C_V = (\frac{3}{2} + 1) N k_B = \frac{5}{2} N k_B$ en ne comptant que les degrés de liberté de rotation.

compléter progressivement le schéma avec les marches

Vibration

Prenons en compte également la vibration de la molécule diatomique. On modélise, en première approximation, la liaison comme un potentiel harmonique 1D entre les atomes, de pulsation ω_{vib} (dépend de la dérivée seconde du potentiel au minimum et de la masse réduite).

Énergies propres :

$$\epsilon_\nu^{vib} = \hbar \omega_{vib} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

Température seuil définie par l'écart minimal entre deux niveaux d'énergie successifs :

$$k_B T_{vib} = \hbar \omega_{vib}$$

ODG: (voir tableau) Ce sont, en gros, des énergies excitées par un rayonnement IR comme on le voit en chimie.

Même discussion : pour $T \ll T_{vib}$, on a les degrés de liberté de vibration qui sont gelés, c'est-à-dire aucune contribution de leur part à l'énergie thermique (mais on peut en avoir de la part des degrés de liberté de rotation ! Utiliser des couleurs/pointillés pour chaque avant de tracer le graphe entier). Pour $T \gg T_{vib}$, on peut faire le traitement classique rapide avec le théorème d'équipartition de l'énergie : un oscillateur harmonique 1D apporte deux degrés de liberté quadratiques supplémentaires (un en la position dans l'énergie potentielle, un en l'impulsion du centre de masse selon l'axe de la liaison \rightarrow l'oscillation 1D de la longueur de la liaison ρ autour du minimum du potentiel est équivalente au mouvement d'une particule fictive de masse $m_R = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ et de position ρ soumise au potentiel $u(\rho)$).

terminer courbe du dégel

Finalement, à T_{amb} , la molécule diatomique se comporte comme un **rotateur rigide**. Ça correspond à $C_V = \frac{5}{2} N k_B$ soit $C_p = \frac{7}{2} N k_B$ càd en molaire $c_p \sim 29,08 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$: l'air c'est majoritairement du N_2 et du O_2 , ça colle plutôt bien.

C'est à peu près ce qu'on observe expérimentalement, au moins pour les paliers : il est tout à fait remarquable que des mesures de quantités *thermodynamiques*, comme une capacité thermique, permette de remonter à des propriétés *microscopiques* du système (si les degrés de liberté de vibration et de rotation sont excités ou non).

Remarque

La courbe théorique de la figure (3) ressemble furieusement au comportement de C_V des solides en $T = 0 \text{ K}$ pour le modèle d'Einstein (qu'on traite dans la partie suivante). C'est normal : ce sont les mêmes calculs.

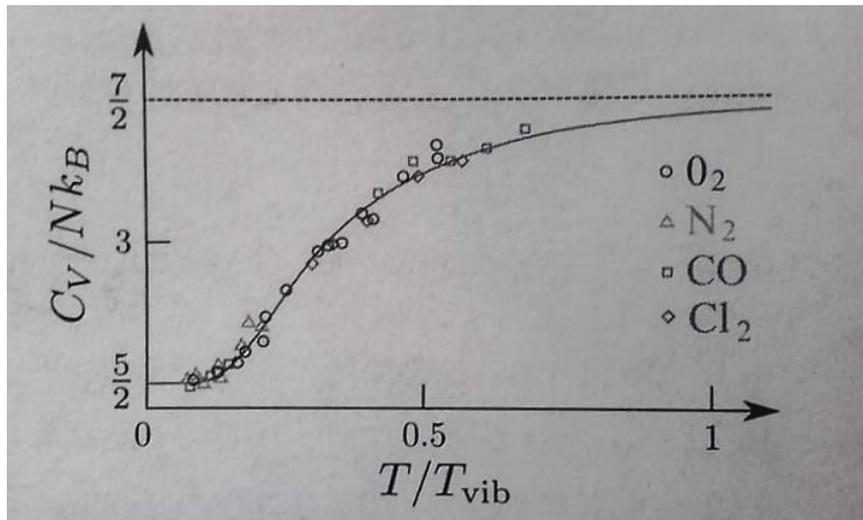


FIGURE 3 – Contribution vibrationnelle à la capacité thermique de divers gaz. [4] donne pas mal de courbes expérimentales, même pour Debye. Les courbes théoriques pour rotation et vibration sont aussi toutes les deux dans [2].

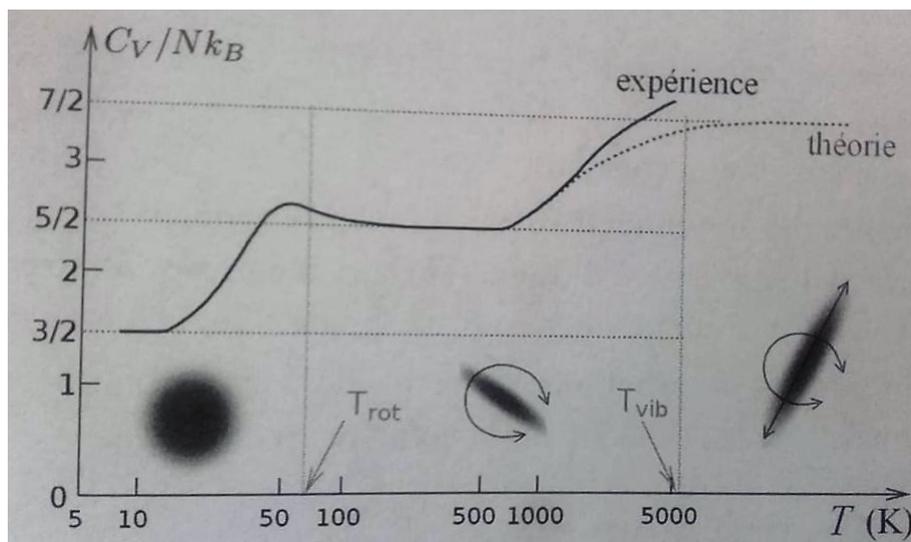


FIGURE 4 – C'est ça la courbe du dégel qu'il faut tracer, en gros. Ici pour dihydrogène deutéré, [4]. Je la projette pas parce que flemme qu'on me demande ce qu'il se passe entre deux paliers.

Transition

Considérons désormais une phase où les atomes n'ont plus leur degré de liberté de translation : les solides.

3 Solides

Rappelons que $C_p \sim C_V$ pour les solides. On ne cherchera qu'à calculer C_V : du point de vue phy stat, il suffit de se mettre dans l'ensemble canonique où (N, V, T) sont nos paramètres fixés.

3.1 Loi de Dulong et Petit

Loi phénoménologique : voir figure (5).

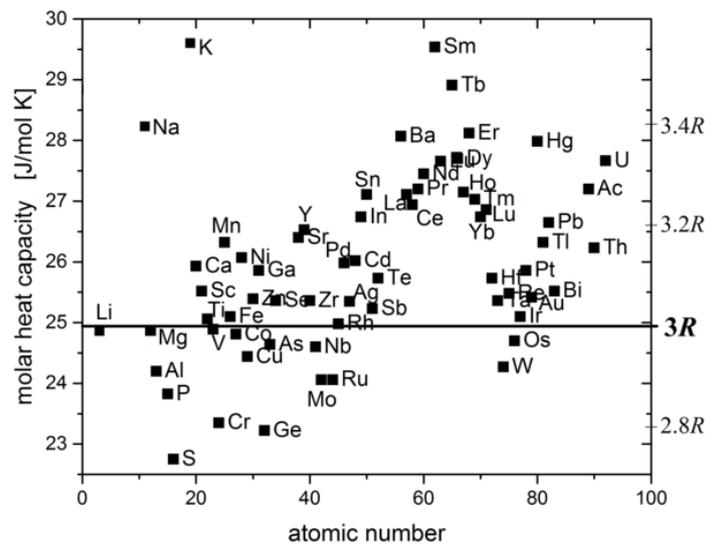
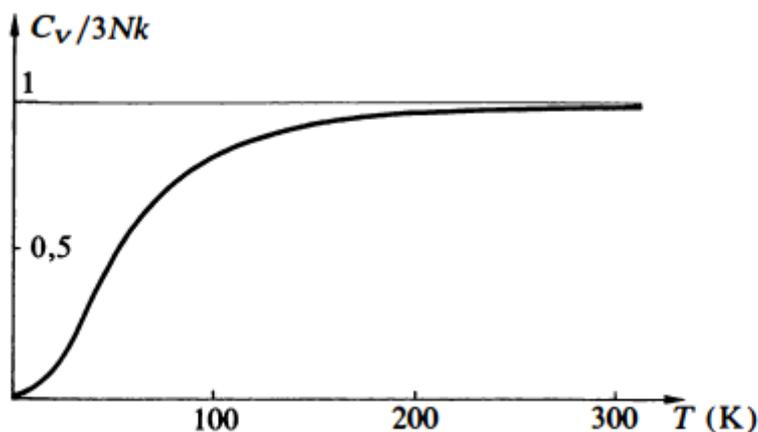


FIGURE 5 – La majorité des éléments, solides à 25°C, ont une capacité calorifique molaire de $3R \pm 10\%$ $J.K^{-1}.mol^{-1}$. D'après Wiki (j'ai enlevé les gaz).



Allure des variations de la capacité calorifique d'un solide avec la température (exemple de l'argent).

FIGURE 6 – D'après [2]

Transition

ODG: $C_p(\text{diamant}) = 6,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \rightarrow$ ne vérifie pas vraiment Dulong et Petit ! On va essayer d'expliquer pourquoi. En plus, il se trouve que DP est valable à température ambiante, mais quand on descend trop en température on s'aperçoit que C_V tend vers 0. C'est cohérent avec le principe de Nernst qui dit que l'entropie d'un cristal parfait non dégénéré à température nulle est nulle.

3.2 Modèle d'Einstein pour les solides [2]

On peut sauter cette partie et traiter le modèle de Debye si on préfère.

C'est un modèle **quantique** où les particules sont traitées comme des oscillateurs harmoniques quantiques indépendants de même pulsation. (*justifier que traitement classique pas possible ? Toujours que les mvts se font sur des toutes petites distances*)

On considère un solide cristallin : empilement 3D sans défaut de N particules identiques et discernables (par leurs positions d'équilibre distinctes) de masse m . Les atomes sont soumis à un potentiel de champ moyen qu'on peut, au deuxième ordre en leur déplacement \mathbf{r} , assimiler à un potentiel harmonique de pulsation ω_E :

$$u_{\text{moy}}(\mathbf{r}) = -u_0 + \frac{K}{2} \mathbf{r}^2$$

L'hamiltonien du système s'écrit donc, avec $\omega_E = \sqrt{K/m}$:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{cin}} + \mathcal{H}_{\text{pot}} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - u_0 + \frac{m\omega_E^2}{2} \mathbf{r}_i^2$$

(*en fait vu la suite ça sert à rien de l'écrire, on s'en sert pas*)

Comme les atomes sont identiques, on peut factoriser la fonction de partition canonique

$$Z = z^N$$

où z est la fonction de partition à une particule.

L'énergie des niveaux d'un OH quantique 1D est repérée par un nombre quantique n et s'écrit (*pas forcément besoin de le rappeler*) :

$$\varepsilon_n^{\text{OH}} = \hbar\omega_E \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

En trois dimensions, l'énergie de l'état (n_x, n_y, n_z) est donc repérée par ces trois nombres quantiques :

$$\varepsilon_{(n_x, n_y, n_z)} = -u_0 + \hbar\omega_E \left[\left(n_x + \frac{1}{2} \right) + \left(n_y + \frac{1}{2} \right) + \left(n_z + \frac{1}{2} \right) \right]$$

Fonction de partition z d'une particule :

$$z = \sum_{n_x, n_y, n_z=0}^{\infty} \exp \left[\beta u_0 - \beta \hbar \omega \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \right]$$

C'est la somme sur les états accessibles des $e^{-\beta \varepsilon_{(n_x, n_y, n_z)}}$. Elle se factorise en :

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

dont les trois derniers facteurs sont chacun la somme infinie des termes d'une série géométrique de raison $e^{-\beta \hbar \omega_E}$ et de premier terme $e^{-\beta \hbar \omega_E / 2}$ (on aurait pu mettre ce premier terme en facteur dès le début mais moi je voulais me souvenir de la formulation).

Finalement

$$z = e^{\beta u_0} \left(\frac{e^{-\beta \hbar \omega_E / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_E}} \right)^3$$

d'où

$$Z = e^{N\beta u_0} \left(\frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega_E / 2)} \right)^{3N}$$

Puisqu'on est dans l'ensemble canonique, l'énergie moyenne peut se calculer directement à partir de la fonction de partition⁵ :

$$\begin{aligned}\bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z \\ \bar{E} &= -N \frac{\partial}{\partial\beta} \ln z \\ \bar{E} &= N \left(-u_0 + \frac{3}{2} \hbar\omega_E + \frac{3\hbar\omega_E}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1} \right)\end{aligned}$$

d'où on déduit la capacité thermique :

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1)^2}$$

Définissons la température caractéristique $T_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$ de sorte que

$$\begin{aligned}C_V &= 3Nk_B \left(\frac{T_E}{2T} \right)^2 \frac{1}{\sinh(T_E/2T)} \\ C_V &= 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T} - 1)^2}\end{aligned}$$

→ plot python pour donner l'allure de la courbe.

Limite haute température : $T \gg T_E$

$$\sinh \frac{T_E}{2T} \sim \frac{T_E}{2T}$$

d'où

$$C_V \sim 3Nk_B$$

Remarque

On aurait également pu retrouver la loi de Dulong et Petit directement à partir du théorème d'équipartition de l'énergie. Elle ne fonctionne pas pour le diamant, parce que les effets quantiques sont importants même à température ambiante ($T_{amb} \ll T_E \simeq 1320\text{K}$), alors que pour l'argent par exemple $T_E \sim 200\text{K}$. Attention, ces valeurs sont déterminées elles-mêmes par les courbes expérimentales sur lesquelles on a ajusté la prédiction théorique.

Limite basse température : $T \ll T_E$

$$e^{T_E/T} \gg 1$$

$$C_V \sim 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-T_E/T}$$

On trouve une capacité thermique qui tend vers 0 lorsque la température tend vers 0, ce qui est une réussite qualitative. Néanmoins, elle décroît comme une exponentielle décroissante, et on observe plutôt une décroissance polynomiale.

5. Rappel : $\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$

Conclusion

Encore une fois, c'est super stylé de pouvoir faire le lien entre une grandeur macro (la capa thermique) et des modèles micro, que ce soit dans un sens (déduire l'excitation de niveaux d'énergie micro à partir de C_V pour le gaz diatomique) ou dans l'autre (expliquer un comportement macro par un modèle microscopique simple de physique statistique). En ouverture : le modèle de Debye comme raffinement de celui d'Einstein, explique la dépendance en T^3 (askip y a la branche optique pour laquelle Einstein vaut ?), prise en compte du gaz d'électrons libres à très basse température pour les métaux : dépendance en T .

4 Compléments

4.1 Théorème d'équipartition de l'énergie

Ce théorème classique repose sur une propriété des intégrales gaussiennes, et utilise donc la *distribution de Maxwell-Boltzmann*. [4]

Hypothèses :

- système classique : niveaux d'énergie continus
- équilibre thermodynamique à la température T

Lorsque $\mathcal{H} = ax^2 + b$ où a et b ne sont pas des fonctions de x , on montre [4] que

$$\langle ax^2 \rangle = \frac{k_B T}{2}$$

Ce résultat simple et remarquable est complètement indépendant de la nature de la variable x et des paramètres a et b .

Tout terme indépendant quadratique de l'hamiltonien apporte une contribution $k_B T/2$ à l'énergie moyenne.

Des degrés de liberté peuvent être excités thermiquement, et ainsi stocker de l'énergie.

4.2 Relation de réciprocité

Soit $x(y, z)$ une fonction de y et z . Sa différentielle s'écrit :

$$dx = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z dy + \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y dz$$

d'où

$$dy = \frac{dx}{\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z} - \frac{\left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y}{\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z} dz$$

D'autre part, si on peut exprimer y comme fonction de x et z , alors

$$dy = \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z dx + \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x dz$$

d'où, par identification,

$$\boxed{\frac{1}{\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z} = \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z}$$

(et une autre relation qui pour l'instant ne nous intéresse pas).

4.3 Relations de Maxwell [5]

Pour une différentielle $dx = Mdy + Ndz$, on a les dérivées secondes

$$\left. \frac{\partial M}{\partial z} \right|_y = \frac{\partial^2 x}{\partial y \partial z} \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial N}{\partial y} \right|_z = \frac{\partial^2 x}{\partial z \partial y}$$

d'où, d'après le théorème de Schwarz, la relation entre dérivées partielles :

$$\left. \frac{\partial M}{\partial z} \right|_y = \left. \frac{\partial N}{\partial y} \right|_z$$

Appliqué aux différentielles de U, H, F et G, ce résultat nous donne les **relations de Maxwell**. En particulier, on retrouve les deux relations qui nous intéressent à partir de $dF = -SdT - pdV$ et $dG = -SdT + Vdp$.

4.4 Définitions

Définition : Capacité calorifique [3]

Contenu en énergie thermique qui peut être restitué en faisant varier la température du système.

Définition : Chaleur [1]

Énergie échangée qui n'est ni un travail, ni un transfert de matière.

4.5 Stabilité

La stabilité thermodynamique impose **localement** : $C_V > 0$.

L'équilibre thermodynamique en canonique s'écrit : $\left. \frac{\partial F^*}{\partial S} \right|_V = 0$

Et la stabilité : $\left. \frac{\partial F^*}{\partial S} \right|_V > 0$

or $\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = T$ et $F = U - TS$, ainsi

$$\left. \frac{\partial^2 F^*}{\partial S^2} \right|_V = \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V > 0$$

d'où

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V > 0$$

Dans les étoiles, on peut avoir globalement $C_V > 0$, mais cet effet est compensé par attraction gravitationnelle. (à vérifier)

4.6 Équation de Van der Waals

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

a : terme de cohésion \rightarrow sphères dures soumises à des interactions dipolaires attractives : $P_{idéal} = P_{réel} + \frac{an^2}{V^2}$

b : covolume molaire \rightarrow volume occupé par une mole de particules : $V_{idéal} = V_{réel} - nb$

4.7 Statistiques diverses

Nombre d'occupation des niveaux d'énergie ε de dégénérescence $g(\varepsilon)$:

Maxwell-Boltzmann

$$n(\varepsilon) = Ng(\varepsilon) \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{Z(\beta)}$$

Bose-Einstein

$$n(\varepsilon) = \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}$$

Fermi-Dirac

$$n(\varepsilon) = \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$$

4.8 En vrac

- Problème pour les liquides : les interactions courte portée jouent un rôle prépondérant, donc c'est plus difficile à modéliser et à quantifier, du coup on n'en parle pas du point de vue micro. L'eau vérifie remarquablement bien Dulong et Petit : méga liaisons hydrogènes (quand même dix fois plus faibles que la liaison covalente H-O) donc c'est *un peu* comme si on avait $3N$ particules dans un potentiel effectif). De manière générale, $C_V(\text{gaz}) < C_V(\text{liquide}) < C_V(\text{solides})$, mais là : $\begin{cases} c_p(\text{eau}) = 75,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \\ c_V(\text{eau}) = 74,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{cases}$ ça stocke hyper bien l'énergie thermique.
- **Troisième principe de la thermodynamique** (ou principe de Nernst) : valable seulement si l'état fondamental n'est pas (ou peu ?) dégénéré.
- Mesure expérimentale à p fixée : il suffit de se placer à pression atmosphérique et d'apporter un travail connu de manière adiabatique au système, puis de mesurer son élévation de température ΔT ([1] p. 89).
- Équation d'état d'un fluide : $\Phi(T, p, \frac{V}{n}) = 0$, suffit pas seule à la description thermo du système.

Questions

- **Attention à pas se planter entre les d droits et les ∂**
- **Équation d'état pour un gaz réel ?** Avec équation de VdW, ou développement du viriel pour $\frac{P}{T}$ en puissances de $\frac{1}{T}$ (avec des coefficients qui dépendent de T).
- **Modèle d'Einstein : pourquoi on peut sommer les hamiltoniens/factoriser la fonction de partition ?** OH indépendants
- **Solide réel en $T = 0$?** Solide métallique en T , solide non métallique T^3 .
- **Qu'est ce qu'il faut prendre en compte pour le savoir ?** La relation de dispersion $\omega(\mathbf{k})$
- **Pourquoi quand on touche un métal ou du bois, pas la même température on dirait ?** Pas le même coefficient de diffusion thermique, on sent le flux et pas la température. Flux plus grand avec le métal.

$$D_{th} = \frac{\lambda_{th}}{\rho c_{p, \text{massique}}}$$
- **Dates ?** Einstein récent, D&P plus vieux. Einstein apporte la quantification, ce qui permet de décrire qualitativement l'évolution à basse température.
- **Oscillateurs harmoniques vraiment ?** Non, plutôt potentiel de Morse.
- **Allure de c_V pour un système à deux niveaux, comment ?** Avec la physique statistique (canonique) : profil en cloche pour chaque état, à haute température on a l'anomalie de Schottky
- **Lien entre les propriétés de la loi d'Arrhénius et les gels de degrés de liberté en énergie.** Loi en Boltzmann, toujours besoin d'une énergie minimale avec une barrière de potentiel dans les deux lois.
- **Dans le modèle de Debye, comment parler et pourquoi parler de la partie statistique des fermions et bosons.** Mieux vaut n'introduire que les bosons, car c'est le système qu'on considère (phonons). Mieux vaut déjà les avoir vus.
- **Tracer de $n(E)$ des trois stat (FD, BE, MB)**

Commentaires

- Arrête de stresser !