

LP44 : - Capacités thermiques : description, interprétations microscopiques

May 24, 2019

Contents

1	Description thermodynamique	3
1.1	Première définition intuitive :	3
1.2	En thermodynamique classique :	3
1.3	Propriétés	5
1.3.1	Extensivité :	5
1.3.2	Relation de Mayer :	5
1.4	Aspect expérimental :	6
2	Modèle des gaz parfaits	7
2.0.1	Hypothèses	7
2.1	Gaz parfait monoatomique	7
2.1.1	Hypothèse : négliger l'énergie des électrons	7
2.1.2	Translations :	8
2.1.3	Théorème d'équipartition	8
2.1.4	(Retour sur le traitement classique :)	8
2.2	Gaz parfait diatomique	9
2.2.1	Terme de vibration	9
2.2.2	Terme de rotation	12
2.3	Résumé	13
3	Cas des solides non conducteurs	13
3.1	Loi de Dulong et Petit et modèle de Boltzmann	14
3.2	Modèle d'Einstein	14
3.2.1	Hypothèses	14
3.2.2	Calculs :	15
4	Annexe	16
4.1	Modèle de Debye	16
4.1.1	Hypothèses	16
4.1.2	Calcul bête et méchant	16
4.1.3	Une ultime subtilité :	17
4.1.4	Commentaire, Opinion :	18

- 2017 : Le jury invite les candidats à réfléchir aux conditions d'utilisation du théorème d'équipartition de l'énergie. Des explications rigoureuses de l'évolution expérimentale des capacités thermiques en fonction de la température sont attendues.
- 2015 : Le lien entre capacité thermique et fluctuations thermiques peut être développé et doit, dans tous les cas, être maîtrisé.
- 2006, 2007, 2008 : Cette leçon ne doit pas se limiter à un long exposé de méthodes calorimétriques mais laisser une place importante aux modèles microscopiques. Les capacités thermiques sont définies à partir des dérivées partielles de l'entropie ou de l'énergie interne.

Bon courage !

Références :

- Diu Phi-stat → pour la théorie
- poly de Sébastien Bourdreux Agrégation de Physique Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand. Voir [Ici](#) pour les calculs et les images.
- Simon the Oxford solid states basis → pour les explications plus simple sur la partie 3 (solide)
- Physique de l'état solide, Kittel pour les figures peut-petre.

Niveau : L3

Prérequis :

- | | |
|--|------------------------------------|
| • fonctions d'état et variables d'état | • Statistique de Bose Einstein |
| • Théorie de l'équipartition | • rotateur rigide |
| • Physique statistique dans l'ensemble canonique | • formalisme hamiltonien |
| • Statistique de Maxwell Boltzmann | • Oscillateur harmonique quantique |

Introduction

La capacité thermique d'un corps est une grandeur qui permet de quantifier la capacité qu'à ce corps à emmagasiner de la chaleur. Cette notion s'illustre dans la vie courante mais a également des applications industrielles. Par exemple, une bouillotte remplie d'eau chaude doit son pouvoir réconfortant à la grande capacité thermique de l'eau liquide. Cette capacité thermique anormalement élevée de l'eau explique pourquoi ce liquide sert de fluide caloporteur dans les chauffages. Dans cette leçon, nous verrons l'origine de cette grandeur dans le domaine de la thermodynamique. L'objectif de cette leçon va être de comprendre comment la chaleur est stocké à l'échelle microscopique

1 Description thermodynamique

Commençons à donner la définition thermodynamique de ces grandeurs :

1.1 Première définition intuitive :

Commençons par préciser que deux termes sont utilisés pour ce même concept :

La capacité thermique ou calorifique désigne la grandeur caractéristique d'un corps qui relie la quantité de chaleur δq à fournir à ce corps au cours d'une transformation pour changer sa température de dT :

$$C = \frac{\delta q}{dT} \tag{1}$$

En fonction des conditions dans lesquelles la transformation est menée, on considère la capacité thermique à volume constant C_V ou à pression constante C_P ¹.

Ces grandeurs s'expriment en JK^{-1}

Elles quantifient la **capacité que possède un corps de stocker ou de restituer de l'énergie thermique au cours d'une transformation où varie sa température.**

Exemple : L'eau possède une forte capacité thermique : $C(H_2O_{(l)}) = 4.185 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Dans cette leçon, on veut interpréter les valeurs et évolutions de C par des modèles microscopiques.

1.2 En thermodynamique classique :

On peut relier δq à la variation de fonctions d'états du système :

! Définition :
 Pour un système fermé isolé d'entropie $S(U, V, N)$:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N} \tag{2}$$

Ces définitions ne semblent pas intuitive mais on va montrer qu'elles correspondent bien à la notion intuitive introduite :

Soit un système fermé soumis à aucune force extérieure qui subit une transformation quasi-statique. Son énergie interne est $U(S, V, N)$:

$$dU = -PdV + TdS \tag{3}$$

Mais on peut aussi écrire :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} dV \tag{4}$$

¹Parfois bien sûr, on définit les grandeurs massiques ou molaires.

Donc :

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} dT = TdS \quad (5)$$

La première égalité est la définition thermodynamique de la pression Mais la seconde est intéressante. Or, le second principe donne dans le cas d'une transformation quasi-statique réversible :

$$\delta q = TdS \quad (6)$$

On a donc :

$$\delta q = TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} dT \underbrace{=}_{\text{chaîne}} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}}_T \quad (7)$$

Donc finalement :

! Identification :

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{\delta q}{dT} \quad (8)$$

Interprétation :
 $C_V dT$ est la quantité de chaleur à apporter au système pour augmenter sa température de dT à volume constant.

C'est la formule encadrée qui nous servira par la suite car U est plus facile à interpréter que S .

De la même façon², on peut aussi définir :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, N} \quad (11)$$

²Dans sa grande bonté, Victor nous informe qu'on peut aussi définir :

- l coefficient calorimétrique de dilatation (en Pa :

$$l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (9)$$

de sorte que : $\delta q = TdS = C_V dT + ldV$.

ldV est la quantité de chaleur à donner au système pour en changer le volume de dV en gardant T constante.

- h coefficient calorimétrique de compression (en m³) :

$$h = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, N} \quad (10)$$

de sorte que : $\delta q = TdS = C_P dT + hdP$.

1.3 Propriétés

1.3.1 Extensivité :

C_P et C_V sont extensives³.

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (13)$$

On a une grandeur intensive \times extensive / intensive. Le résultat est donc une grandeur extensive.

1.3.2 Relation de Mayer :

Peut-on relier C_V et C_P ?

Les variables d'état du système sont (V, T, P, N) . On suppose que l'on peut trouver une **fonction d'état** : $V = f(T, P, N)$. On peut alors écrire : $S(P, T, N) = S(V, T, N)$:

$$\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N}}_{=C_P/T} \stackrel{\text{chaîne}}{=} \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N}}_{=C_V/T} + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{T, N} \times \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N} \quad (14)$$

Donc, en multipliant par T :

$$\boxed{C_P - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{T, N} \times \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N}} \quad (15)$$

Souvenons nous de l'énergie libre $F(T, V, N) = U - TS$ est une fonction d'état du système :

$$dF = -SdT - PdV \quad (16)$$

donc la relation de Maxwell donne dessus :

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \right)_{T, N} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \right)_{V, N} \quad (17)$$

Donc :

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (18)$$

On obtient alors la relation de Mayer :

! Relation de Mayer :

$$\boxed{C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, N} \times \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N}} \quad (19)$$

³démontrons l'extensivité : On multiplie les variables extensives par λ et on utilise l'extensivité de S :

$$C_V^\lambda = T \left(\frac{\partial S(\lambda U, \lambda V, \lambda N)}{\partial T} \right)_{V, N} = \lambda T \left(\frac{\partial S(U, V, N)}{\partial T} \right)_{V, N} = \lambda C_V \quad (12)$$

Deux exemples :

- **Gaz parfait monoatomique :**

$$PV = NRT \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, N} = \frac{NR}{V} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, N} = \frac{NR}{P} \quad (21)$$

Donc⁴ :

$$C_P - C_V = \frac{(NR)^2 T}{Pv} = NR \quad (23)$$

- **Phase condensée :**

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, N} \approx 0 \quad C_P = C_V = C \quad (24)$$

Tr

On ne connaît toujours pas la dépendance en T de C_V ; Pour cela, il faut un modèle microscopique et faire de la physique statistique :

C'est ce que l'on va faire dans la suite sur deux exemples. Et on va essayer de comparer le résultat obtenu à l'expérience :

1.4 Aspect expérimental :

Avant de se lancer dans une étude microscopique des capacités thermiques, donnons quelques données expérimentales et quelques ordres de grandeur :

- Pour les gaz monoatomiques, on mesure toujours pour la capacité calorifique molaire à volume constant une valeur de $c_V = 12.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Cela marche très bien pour les gaz rares, et ce sur une très grande plage de température.
- Pour les gaz polyatomiques, c'est plus compliqué : on atteint généralement une valeur constante de $20.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Mais au plus faibles températures, la capacité calorifique décroît.
- Pour les solides non conducteurs : à haute température, la capacité calorifique vaut $24.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
Et la capacité calorifique décroît en T^3 et tend vers 0 quand la température tend vers 0.

⁴On a aussi le coefficient de Laplace γ qui dépend du modèle de gaz parfait (monoatomique, polyatomique)

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad (22)$$

Tr

Partant de ces observations, on va essayer de justifier les résultats à l'aide de modèles de physique statistique. On ne va pas s'intéresser aux liquides^a Commençons par étudier le gaz parfait :

^a mais on donne la capacité thermique massique de l'eau liquide que nous avons évoqué en introduction : $c_v = 4.185 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

2 Modèle des gaz parfaits

Le gaz parfait possède un intérêt théorique et pratique très intéressant que nous allons étudier dans cette partie.

2.0.1 Hypothèses

On appelle gaz parfait un ensemble de N particules sans interaction mutuelle, pouvant se déplacer librement dans un volume V . On suppose ces N **particules identiques et indiscernables** et que **le gaz parfait est en équilibre thermique avec un thermostat de température T** .

Nous distinguerons les gaz parfaits monoatomiques, dont les particules sont constituées d'un seul atome (comme l'hélium, le néon, l'argon), des gaz parfaits polyatomiques (dans cette leçon, nous verrons les gaz diatomiques, comme le dioxygène ou le diazote.) Commençons donc par le gaz parfait monoatomique.

2.1 Gaz parfait monoatomique

Dans un gaz parfait, c'est la température qui va fixer l'énergie interne (première loi de Joule)⁵. L'énergie associée est de l'ordre de $k_B T$ comme vous le savez.

2.1.1 Hypothèse : négliger l'énergie des électrons

Diu p294 pour la discussion de l'hypothèse

L'hamiltonien décrivant un atome est la somme d'un hamiltonien décrivant les translation, c'est à dire l'énergie cinétique des atomes (ici seulement car ils sont ponctuels) H_t de l'atome et d'un hamiltonien H_e décrivant la structure interne de l'atome c'est à dire la configuration électronique : $H = H_t + H_e$.

La différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie est de quelques eV . Pour que ces niveaux soient thermiquement peuplés, il faudrait être à une température de l'ordre de 10 000 K. Dans notre cas, on travaillera bien en dessous de cette valeur. On considèrera que **les électrons sont toujours tous dans leur état fondamental**. Le terme H_e se résume donc à une simple constante que l'on peut choisir nulle pour notre étude.

⁵Démonstrable par détente de joule Gay-lussac.

2.1.2 Translations :

Ainsi, on se retrouve avec le Hamiltonien :

$$H' = H_t = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad (25)$$

où $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ désigne le vecteur quantité de mouvement de la particule avec ses coordonnées cartésiennes.

2.1.3 Théorème d'équipartition

! Rappel : Théorème d'équipartition
Pour un système classique possédant D degrés quadratiques indépendants et continus, son énergie interne moyenne est égale à :

$$\langle U \rangle = \frac{D}{2} k_B T \quad (26)$$

Ici, on a trois degrés de liberté quadratiques que sont les trois translations à p_i pour chaque particule. Donc $D=3N$ en tout :

$$\langle U \rangle = \frac{3N}{2} k_B T \quad (27)$$

Donc :

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right)_{V, N} = \frac{3}{2} NR \quad (28)$$

Donc, d'après la relation de Mayer :

$$C_P = \frac{5}{2} NR \quad (29)$$

avec C_P déterminé par la relation de Mayer⁶, N la quantité de matière du gaz parfait monoatomique et $R = N_A k_B$

On obtient donc pour un gaz parfait monoatomique une capacité thermique molaire à volume constant égale à $c_V = 12.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Tr
 A l'aide du modèle simple que représente celui du modèle de gaz parfait, nous avons pu trouver un modèle microscopique qui concorde avec les observations macroscopiques. Nous allons dans une seconde partie complexifier le problème en ajoutant des degrés de liberté de rotation et de vibration.

2.1.4 (Retour sur le traitement classique :)

Diu p48

⁶On trouve donc $\gamma = 5/3$ ce qui est vérifié pour les gaz monoatomiques

On peut négliger les effets quantiques tant que la distance inter-particulaire moyenne l est grande devant la longueur d'onde de de Broglie⁷ associée aux particules λ_{DB} :

$$\lambda_{DB} = \frac{\hbar}{\sqrt{3mk_B T}} \quad (31)$$

à comparer à :

$$l = \frac{V^{\frac{1}{3}}}{N} \quad (32)$$

En fait, il n'y a que l'hélium qui reste gazeux à suffisamment basse température pour que la question se pose :

2.2 Gaz parfait diatomique

Contrairement à l'étude précédente, il n'est plus possible de considérer les molécules comme ponctuelles : il faut alors tenir compte de leur structure interne, qui se traduit par des degrés de liberté associés à leur rotation et à leur vibration.

Le hamiltonien d'une particule prend dans le cas présent la forme suivante :

$$H = H_t + H_e + H_r + H_v \quad (33)$$

Comme précédemment, **on se place à assez basse température pour négliger H_e .**

On peut utiliser les coordonnées du centre de masse pour retrouver l'hamiltonien de translation précédent :

$$H_t = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad (34)$$

2.2.1 Terme de vibration

Diu p335

Pour étudier la structure d'une molécule diatomique, on utilise l'approximation de **Born-Oppenheimer** : **on découple le mouvement des électrons et celui des noyaux dû à l'importante différence de masse entre noyaux et électrons. Les deux noyaux de masses m_1 et m_2 vibrent l'un par rapport à l'autre.**

Cette vibration est équivalente au mouvement d'une particule fictive qui aurait pour masse la masse réduite m :

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (35)$$

Cette particule évolue dans l'énergie potentielle de vibration

Voici la forme de l'énergie potentielle de vibration pour une molécule diatomique :

$$\langle U \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{or} : \quad \langle U \rangle = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_{DB}^2}{2m} = \frac{h^2}{2m \lambda_{DB}^2} \quad (30)$$

⁷

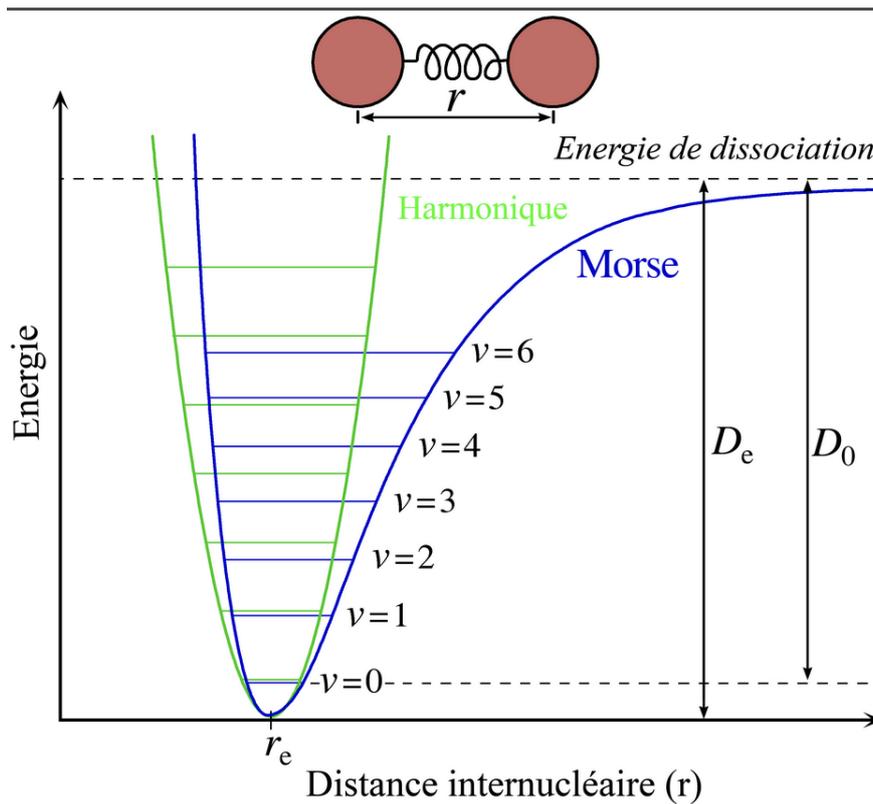


Figure 1: En bleu, le potentiel de Morse. En vert, le potentiel harmonique qui nous ira pour les petites oscillations. tiré de Wikipedia.org

Dans la limite des petites oscillations autour de la distance d'équilibre entre les noyaux r_e , on suppose qu'on a affaire à un oscillateur harmonique⁸ à une dimension, dont les niveaux d'énergie quantifiés sont donnés par :

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (36)$$

où ω est la pulsation de l'oscillateur. La fonction de partition z_v relative aux vibrations de la molécule s'écrit alors :

$$z_v = \sum_{i=0}^{+\infty} \exp \left[-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (37)$$

Avec $\beta = 1/k_B T$. Il s'agit d'une série géométrique de raison strictement inférieure à 1 donc on sait faire le calcul. On trouve :

$$z_v = \frac{1}{2 \operatorname{sh} \left[\beta \hbar \frac{\omega}{2} \right]} \quad (38)$$

Pour N particules ici **prise discernables et indépendantes** : la fonction de partition⁹ à N

⁸En pratique, on utilise le potentiel de Morse en bleu sur la figure. C'est une meilleure approximation pour la structure vibrationnelle de la molécule que celle de l'oscillateur harmonique quantique car il comprend de manière explicite les effets d'une rupture de liaison, comme l'existence des états non liés. "Il prend aussi en compte l'an-harmonicité des liaisons réelles et la probabilité non nulle de transition pour les états harmoniques et les bandes de combinaison". Voir Wikipedia.org.

Ici en vert, on prend donc $H_v = \hbar k |r_2 - r_1|^2$ et $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$

⁹Quand on fait le calcul, il sort un produit sur toutes les particules. Comme elles sont indépendantes, on peut factoriser. Si les particules étaient indiscernables, on aurait juste un facteur $\frac{1}{N!}$ en plus dans Z_v^{tot}

particules est : $Z_v^{tot} = z_v^N$ L'énergie moyenne se déduit grâce à l'expression :

$$\langle U_v \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln(Z_v^{tot}) \quad (39)$$

donc, la capacité thermique totale rajoutée au gaz par la vibration est :

$$C_V^v = N \frac{d\langle U_v \rangle}{dT} = N k_B \frac{(\beta \hbar \frac{\omega}{2})^2}{\text{sh}^2(\beta \hbar \frac{\omega}{2})} = N k_B \frac{\left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T}\right)^2}{\text{sh}^2\left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T}\right)} \quad (40)$$

Donc :

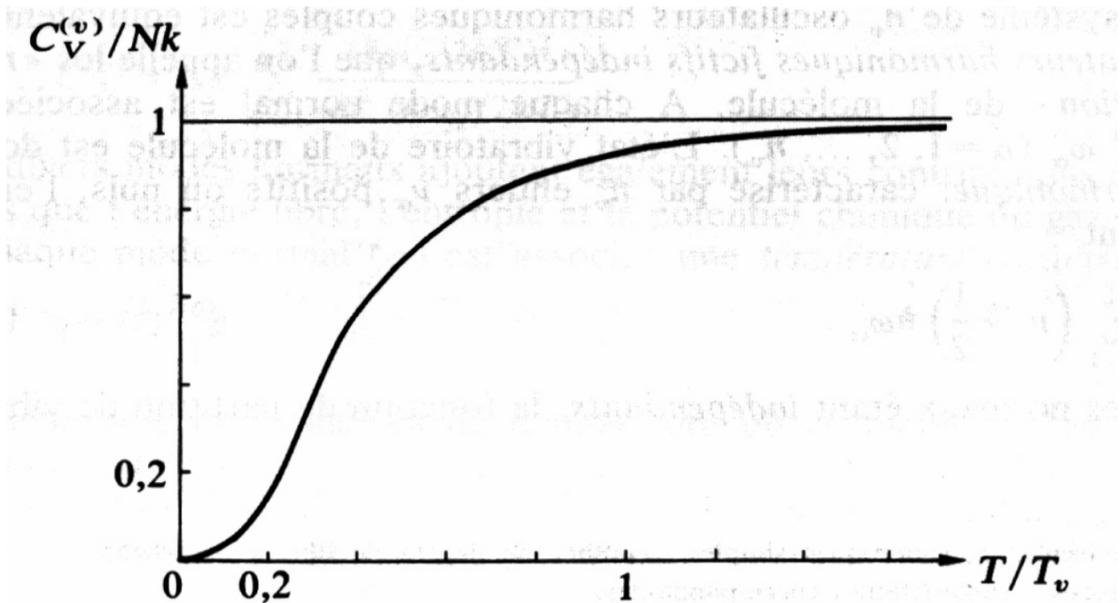


Figure 2: Issu du poly de Sébastien Bourdreux Agrégation de Physique Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand. Voir [Ici](#)

! Bilan vibrations :
 Projeter figure Diu p337

$$C_V^v = N k_B \frac{(T_v/T)^2}{\text{sh}^2(T_v/T)} \quad \text{avec : } T_v = \frac{\hbar \omega}{2 k_B} \quad (41)$$

- A haute température, on trouve une contribution des vibrations :

$$\text{Pour } T \ll T_v \quad C_V^v \approx k_B N \quad (42)$$

De plus, on retrouve le résultat de l'équipartition de l'énergie : on retombe sur une description classique quand T est très grand devant T_v .
Les vibrations comptent alors pour deux degré de liberté quadratique.
- En revanche, à basse température, il y a un phénomène dit de **gel des degrés de liberté** :

$$\text{Pour } T \ll T_v \quad C_V^v \rightarrow 0 \quad (43)$$

C'est parce que le système n'a plus l'énergie nécessaire pour peupler les niveaux de vibration.

2.2.2 Terme de rotation

Passons désormais aux degrés de liberté de rotation du gaz parfait diatomique. On considère que la molécule est un **rotateur rigide de moment d'inertie** I . I est le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe passant par son centre de masse et perpendiculaire à l'axe de la molécule. L'hamiltonien H_r s'écrit :

$$H_r = \frac{L^2}{2I} \quad (44)$$

avec L l'opérateur moment cinétique et I le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe passant par son centre de masse et perpendiculaire à l'axe de la molécule. Les niveaux d'énergie sont alors donnés par :

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} \quad (45)$$

Le calcul est fait [Ici](#) p20 :

Comme précédemment, on voit apparaître une température caractéristique $T_r = \frac{\hbar^2}{2k_B I}$ au dessous de laquelle les degrés de liberté de rotation sont gelés. Cette température caractéristique de gel est en général comprise entre 10 et 100 K), donc les niveaux rotationnels sont presque toujours activés. En particulier, ils le sont toujours à température ambiante.

substance	température de rotation (K)	température de vibration (K)
H_2	85,4	6100
D_2	42,7	4300
CO	2,77	3070
N_2	2,86	3340
NO	2,42	2690
O_2	2,07	2230
CO_2		960 ; 1900 ; 3400
H_2O		2294 ; 5180 ; 5400
NH_3		1366,9 ; 2340,9 ; 4801,3
CH_4		1879,1 ; 2207,1 ; 4197

Figure 3: Issu du poly de Sébastien Bourdreux Agrégation de Physique Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand. Voir [Ici](#)

! Bilan rotations :

Dans ce cas particulier, on peut traiter les degrés de rotation de façon classique :

$$L^2 = \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) \quad (46)$$

On a donc **deux degrés de liberté quadratiques classiques indépendants par**

particule. Le théorème de l'équipartition donne alors :

$$C_V^r = NR \tag{47}$$

2.3 Résumé

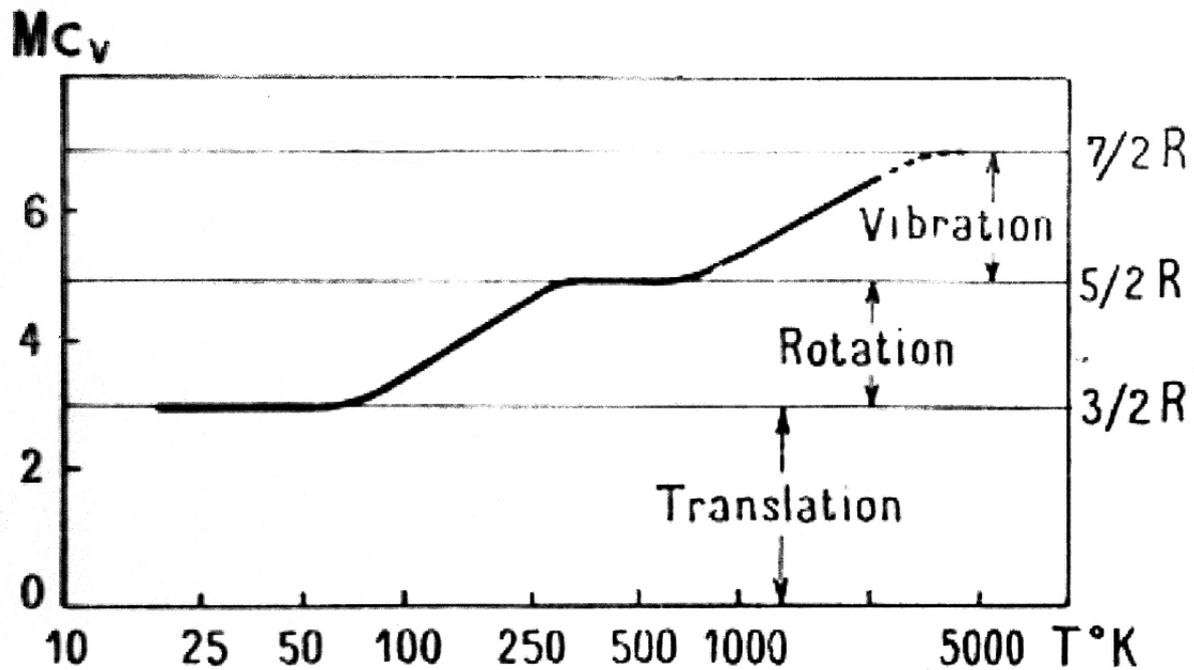
Projeter Diu. p336

On a finalement:

$$C_V^{tot} = C_V^t + C_V^r + C_V^v = (3 + 2 + 1)N\frac{1}{2}R = \frac{7}{2}NR \tag{48}$$

Pour un gaz parfait à température ambiante.

Cependant, on a vu également le phénomène de gel de degrés de liberté



g. 10-13. — Variation de la capacité calorifique moléculaire de l'hydrogène avec la température.

Figure 4: Issu du poly de Sébastien Bourdreux Agrégation de Physique Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand. Voir [Ici](#)

3 Cas des solides non conducteurs

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux solides cristallins. On les représente par un arrangement régulier et périodique dans l'espace de motifs microscopiques identiques. En réalité, ce sont les positions d'équilibre des divers atomes et ions du cristal qui sont agencées de façon parfaitement régulière. On va analyser dans cette partie les vibrations du réseau cristallin, qui stockent l'énergie et qui expliquent les capacités thermiques obtenues expérimentalement.

3.1 Loi de Dulong et Petit et modèle de Boltzmann

En 1819, Dulong et Petit énonce la loi empirique suivante : "la capacité thermique molaire à pression constante C_P des éléments solides est voisine de $3R$ " (soit $25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Donc :

$$\boxed{\text{haut } T \quad C = 3NR} \tag{49}$$

Ce résultat, obtenu expérimentalement, peut se comprendre avec la mécanique statistique. Pour cela, on imagine que les atomes sont piégés dans des potentiels harmoniques 3D.

En utilisant le théorème d'équipartition de l'énergie et en considérant que les atomes du solide ont 3 degrés de liberté liés à l'énergie cinétique et 3 degrés de liberté liés à leur position, Boltzmann (1896) retrouve la valeur de $3R$.

Cependant, lorsque la température tend vers zéro, la capacité thermique décroît également (elle se comporte en T^3 (pour des températures inférieures à la dizaine de Kelvin)).

$$\boxed{\text{bas } T \quad C \propto T^3} \tag{50}$$

Pour expliquer cette décroissance, il faut faire appel à la mécanique quantique, et c'est en 1907 qu'Einstein proposa un modèle simple pour expliquer ce comportement

3.2 Modèle d'Einstein

(Choix pédagogique :)

Ce modèle n'est pas hyper physiquement pertinent. c'est vrai.

- les calculs et les hypothèses sont compréhensibles. C'est donc tip-top pour une première approche. C'est relativement facile à expliquer.
- Il y a bien matière à discuter les approximations faites.

Généralités

Diu p379 Simon p08

Puisque le problème se pose à basses températures, Einstein inuite que la cause en est un traitement classique là où on devrait adopter un modèle quantique.¹⁰.

En 907, Einstein propose de reprendre le modèle de Boltzmann mais en quantifiant les oscillateurs harmoniques. Ils sont tous pris identiques de pulsation propre ω .

3.2.1 Hypothèses

! Hypothèses d'Einstein :

- Chaque atome est dans un puits harmonique 3D de pulsation ω .
- Les oscillateurs sont indépendants entre eux.
- On est en contact avec un thermostat donc dans **l'ensemble canonique**
- On considère N atomes discernables (car positions toujours proche du même noeud

¹⁰C'est le même raisonnement que Plank pour le corps noir au final

du réseau). Donc la fonction de partition est factorisable : $Z_{tot} = z^N$ où Z_{tot} est la fonction de partition globale et z la fonction de partition à une particule.

3.2.2 Calculs :

Ne montrer que les résultats. Tout ceci est top lourd. Perso, je mettrai que les encadrés.

Oscillateurs harmoniques 3D : les énergies des atomes sont indexées par trois entiers :

$$E(n_x, n_y, n_z) = \hbar\omega \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \quad (51)$$

donc (ensemble canonique) :

$$z = \sum_{n_x, n_y, n_z=0}^{\infty} \exp \left[-\beta\hbar\omega \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \right] \quad (52)$$

donc (indépendance et discernabilité pour le deuxième cadre) :

$$z = \left(\frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^3 = \left(\frac{1}{2sh[\beta\hbar\omega/2]} \right)^3 \quad \boxed{Z_{tot} = z^N} \quad (53)$$

Donc :

$$\langle U \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_{tot}) \quad (54)$$

On trouve :

$$\langle U \rangle = N \left(\frac{3}{2} \hbar\omega + 3\hbar\omega \underbrace{\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}}_{n_B(\beta\hbar\omega)} \right) \quad (55)$$

où n_B est la statistique de population de Bose Einstein. Donc :

$$C_V = C_P = C = \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \frac{1}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \quad (56)$$

donc :

! Modèle d'Einstein :

$$C = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{2T} \right)^2 \frac{1}{sh \left[\frac{T_E}{2T} \right]} \quad (57)$$

- $T \gg T_E$: $C = 3NR$ donc on retrouve bien le résultat de Dulong et Petit.
- On a bien $C \rightarrow 0$ pour $T \rightarrow 0$.
- $T \ll T_E$: $C \propto e^{-\frac{T_E}{T}}$ donc pas la bonne loi de décroissance.

Tr

Pour obtenir la bonne loi, il faut enlever l'hypothèse d'indépendance des oscillateurs et à la place tenir compte du couplage entre les oscillateurs. C'est ce qu'a fait Debye en 1912. On va trouver des ondes avec une relation de dispersion : les phonons.

Conclusion

A travers des modèles microscopiques, on a réussi à remonter à des expressions de capacités thermiques qui correspondent aux mesures expérimentales. De plus, ces modèles nous ont permis de comprendre l'origine de ces capacités thermiques (degré de liberté interne des particules). La capacité thermique représente l'habilité d'un matériau à emmagasiner de l'énergie sous forme de chaleur en son sein, en excitant des degrés de liberté microscopiques internes. Il sera intéressant de se pencher ultérieurement sur l'aspect expérimental des mesures de ces capacités thermiques (methode des mélanges ...) pour compléter notre étude.

4 Annexe

4.1 Modèle de Debye

Diu p382

4.1.1 Hypothèses

- Chaque atome est dans un puits harmonique 3D de pulsation ω .
- On est en contact avec un thermostat donc dans **l'ensemble canonique**
- On considère N atomes discernables (car positions fixées). Donc la fonction de partition est factorisable : $Z_{tot} = z^N$ où Z_{tot} est la fonction de partition globale et z la fonction de partition à une particule.
- Les oscillateurs sont couplés entre eux. On a donc des ondes qui se propagent dans le solide. On a donc une relation de dispersion (choisie pour être de type son)
 $\omega(\vec{k}) = v \|\vec{k}\|$.
 Cela enrichit le calcul d'Einstein en y autorisant plusieurs ω .
- On quantifie ces ondes comme Plank a fait avec la Lumière. Cette fois ci, 3 polarisations : 2 transverses et 1 longitudinale
- Conditions aux limites de **Born Van Kerman** : conditions aux limites periodiques.

4.1.2 Calcul bête et méchant

le corps est cubique et de taille L . Les conditions aux limites impliquent :

$$\vec{k}(n_1, n_2, n_3) = \frac{2\pi}{L} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \quad \text{avec : } \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \in \mathbb{N}^3 - (0, 0, 0) \quad (58)$$

Le volume élémentaire occupé par chaque \vec{k} est alors : $(\frac{2\pi}{L})^3$.
Ainsi, on pourra passer à la limite continue en écrivant :

$$\sum_{\vec{k}} = \frac{1}{(\frac{2\pi}{L})^3} \int d\vec{k} \quad (59)$$

quad

On trouve :

$$\langle U \rangle = \underbrace{3}_{\text{polarisations}} \times \underbrace{\sum_{\vec{k}}}_{(!)} \left[\hbar\omega(\vec{k}) \left(n_B(\beta\hbar\omega(\vec{k})) + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (60)$$

(!) : Sur quoi on somme : et bien surtout les \vec{k} . Certes, mais on veut transformer ceci en une intégrale sur ω . Or $\omega(\vec{k}) = v \|\vec{k}\|$. Il nous faut donc intégrer sur tous les \vec{k} qui ont la même norme.

Le lecteur attentif revient alors à l'équation (58). Ici, on intègre sur une coquille qui fait un quart du plan avec tous les \vec{k} possibles. Ce sera utile pour la suite.

Bref :

$$\sum_{\vec{k}} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi \int k^2 dk \underbrace{=}_{\text{dispersion}} 4\pi \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi \int \omega^2 d\omega \left(\frac{1}{v}\right)^3 \quad (61)$$

Donc :

$$\langle U \rangle = 3 \times 4\pi \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi \int_0^{+\infty} \omega^2 d\omega \left(\frac{1}{v}\right)^3 \left[\hbar\omega \left(n_B(\beta\hbar\omega) + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (62)$$

$$\langle U \rangle = \int_0^{+\infty} d\omega \left[g(\omega) \hbar\omega \left(n_B(\beta\hbar\omega) + \frac{1}{2} \right) \right] \quad g(\omega) = N \frac{9\omega^2}{\omega_D^3} \quad \omega_D^3 = 6\pi^2 \frac{N}{L^3} v^3 \quad (63)$$

où g est la densité d'état et ω_D une pulsation appelée pulsation de Debye.

On trouve alors :

$$\langle U \rangle = 9N \frac{(k_B T)^4 \pi^4}{(\hbar\omega_D)^3 15} + K \quad (64)$$

où K est une constante qui ne dépend pas de T .

On trouve alors :

$$C = \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} = N k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_D} \right)^3 \frac{12\pi^4}{5} \implies C \propto T^3 \quad (65)$$

- On a bien la bonne dépendance à basse température !!!
- Mais à haute température, ça diverge et on n'a plus Dulong et Petit...

4.1.3 Une ultime subtilité :

Le problème vient du fait que l'on a un nombre fini de modes dans la vraie vie. Or nous avons intégré jusqu'à $+\infty$... On doit introduire un mode maximal atteignable. ; ω_c :

Mais il ne peut pas y avoir plus d'états vibrationnels que les N atomes peuvent fournir, c'est-à-dire $3N$ (car il y a trois degrés de liberté de vibration par atome).

Il faut en tout $3N$ modes :

$$3N = \int_0^{\omega_c} d\omega g(\omega) \iff 3N = 3N \frac{\omega_c^3}{\omega_D^3} \iff \omega_c = \omega_D \quad (66)$$

Bien, donc la fréquence de Debye est la fréquence maximale des ondes dans le cristal. On a alors :

$$\langle U \rangle = \int_0^{\omega_c} d\omega \left[g(\omega) \hbar \omega \left(n_B(\beta \hbar \omega) + \frac{1}{2} \right) \right] \longrightarrow \frac{k_B T}{\hbar \omega} \text{ pour } T \text{ grand} \quad (67)$$

Donc cette fois ci : on retrouve bien Dulong et Petit à haute température.

4.1.4 Commentaire, Opinion :

Evidement, on peut raffiner encore ce modèle. Une grosse approximation qu'on a prise est de prendre une relation de dispersion linéaire. Or on sait (Diu p384–385) que la relation pour les phonons dans un cristal simple parfait est plutôt un sinus et ne se rapproche d'une droite que pour les grandes longueurs d'ondes ($k \rightarrow 0$).

Pour les solides conducteurs, il faut considérer le gaz d'électrons libres de Fermi. Ce sont en effet les électrons et plus les phonons qui conduisent la chaleur. s'ajoute un terme $\propto T$ à basses température dû à l'influence de ces derniers en plus des phonons.