

LP44 – Capacités thermiques : description, interprétations microscopiques

29 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

Niveau :

Commentaires du jury

Bibliographie

✦ *Il est bien le Dieu, j'aimerais bien le lire un jour* → <3

Prérequis

➤ Modèle du gaz parfait

Expériences

✦ Biréfringence du quartz

Table des matières

1	Description thermodynamique de la capacité thermique	3
1.1	La capacité thermique en thermodynamique phénoménologique	3
1.2	Les apports de la thermodynamique statistique	5
1.3	Théorème d'équipartition	6
2	Capacités thermiques du gaz parfait	6
2.1	Le gaz parfait monoatomique	6
2.2	Le gaz parfait diatomique	7
2.2.1	Rotation	7
2.2.2	Vibration	7
2.2.3	Complément : couplage ro-vibrationnel et anharmonicité	8
3	Capture du comportement basse température : capacité calorifique des solides	8
3.1	Constat expérimental de Dulong et Petit de Dulong et Petit (1819)	8
3.2	Modèle d'Einstein (1907)	9
3.3	Raffinement : modèle de Debye (1912)	10

Préparation

Ressources : mes fiches de physique du solide, physique statistique, fiche de bb pour la présentation, code python de bb pour des plots maison.

Biblio : BFR thermo,  Diu[♥], Simon (Oxford), fiche bb pour la présentation, ma fiche pour le III, Pérez, Couture Zitoun pour 2 niveaux, [BUP 550](#)

Préparation :  **faire une slide approximation du GP**

Plan : On pourrait sauter le développement thermodynamique du début et directement donner les courbes expérimental et l'aspect statistique et insister sur les interprétations des capacités thermiques. Plutôt suivre la démarche de Simon (Oxford) pour le III/ en introduisant directement le cutoff.

Passage : Aller très vite en I/ 1. pédagogique sur la partie I/ le système à deux niveaux. Aller vite et efficace sur la partie II/ majoritairement sur transparent (sauf les ODG). savoir dégager la physique de la partie III/

Questions : validité du modèle du GP (cf. LP 11), lien entre capacité thermique et fluctuations thermiques, équi-partition et hypothèses, van der waals, définition C_X avec l'entropie,

Biblio : Lire le BFR, pas dispo pendant le confinement

Introduction

Capacité thermique Les capacités thermiques traduisent la capacité d'un corps à emmagasiner de la chaleur. Cette notion a d'innombrables applications industrielles et pratiques. Par exemple l'eau possède une capacité calorifique anormalement élevée, ainsi elle sert de fluide caloporteur dans les chauffages centraux. Sur le même principe, cela explique également que les océans se comportent comme de gigantesques thermostats dans lesquels l'énergie thermique peut être transportée par des courants - comme le Gulf Stream - des régions chaudes aux régions froides. Or, comme souvent, le liquide possède des propriétés intermédiaires entre le gaz et le solide.

Bonus : historique sur le fluide calorifique Avant le développement de la thermodynamique moderne, on pensait que la chaleur était un fluide (vision dite substantialiste) : le fluide calorifique. Les corps étaient susceptibles de contenir une certaine quantité de ce fluide, qu'ils pouvaient emmagasiner ou restituer, d'où l'appellation de capacité calorifique. Aujourd'hui, l'énergie interne des systèmes est considérée comme constituée des énergies cinétique et potentielle microscopiques des molécules. La chaleur n'est plus un fluide, mais un transfert d'énergie désordonnée à l'échelle microscopique. La capacité calorifique est désormais appelée capacité thermique.

Cadre : solide et gaz parfait Donc même si la notion de capacité thermique est un concept général, on s'appuiera pour développer des modèles microscopiques sur des cas limites : le solide et le gaz parfait. On se restreint aux corps purs, seuls dans leur phase pour toute la leçon.

Problématique Comment la matière stocke-t-elle microscopiquement l'énergie thermique ?

1 Description thermodynamique de la capacité thermique

➤ BFR pp105-106, 109, Diu Thermo p78

1.1 La capacité thermique en thermodynamique phénoménologique

Définition et signification physique Comment quantifier les échanges d'énergie thermique ? Pour un système fermé ($dn = 0$), d'après le premier principe de la thermodynamique, la variation d'énergie interne lors d'une transformation infinitésimale réversible s'écrit :

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} \quad (1)$$

On suppose que les seules forces qui s'exercent sur le système sont des forces de pression, on a alors, toujours sur un chemin réversible :

$$dU = \delta Q_{rev} - PdV \quad (2)$$

D'autre part, on développe $dU(T, V, n)$, avec toujours $dn = 0$ pour le système fermé :

$$dU(T, V, n) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} dV \quad (3)$$

$$\delta Q_{rev} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} - P \right) dV \quad (4)$$

Capacité thermique à volume constant On définit alors la capacité thermique à volume constant on pourrait directement donner la définition sans faire les considérations thermodynamiques précédentes

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} \quad (5)$$

Cela correspond à l'énergie par unité de température qu'il faut fournir au système pour faire varier sa température. Physiquement, elle quantifie la possibilité qu'a un corps d'absorber ou de restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. Comme la capacité en électrostatique, qui mesure l'aptitude d'un corps à emmagasiner de l'énergie lorsqu'il est porté à un certain potentiel, la capacité thermique caractérise l'aptitude d'un corps à emmagasiner de l'énergie lorsqu'il est porté à une certaine température. Elle s'exprime en J/K. *La transformation n'a pas besoin d'être réversible.* 🍷 Pour le gaz parfait, $dU = C_V dT$, ce qui est valable même si la transformation n'est pas à volume constant !

Capacité thermique à pression constante On peut aussi définir une capacité thermique à pression constante :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n} \quad (6)$$

Elle s'exprime aussi en J/K. C_p souvent elle qu'on mesure expérimentalement, en se plaçant à pression atmosphérique. De plus, the rapid increase of vapor pressure with temperature makes it virtually impossible to heat a solid or liquid in a closed container, and so heat capacities are always measured at constant pressure rather than at constant volume. C_v est souvent calculable à partir d'un modèle théorique.

Bonus : définition avec l'entropie On peut aussi les définir à partir de l'entropie, mais comme on ne mesure pas directement l'entropie, ces définitions sont moins utilisées.

$$C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X \quad (7)$$

Intérêt théorique des capacités thermiques \blacktriangleleft Diu \heartsuit thermo p236. L'équation d'état d'un corps ne contient pas toute son information thermodynamique. Pour remonter à la relation fondamentale $S(U, V, N)$, il faut connaître la dépendance en température de c_v (ou c_p) à une pression (ou un volume) quelconque.

Application des fluides à grande capacité thermique *Pour transporter l'énergie dans les machines thermiques, centrales nucléaires, réfrigérateurs.*

Signe et stabilité \blacktriangleleft Diu Thermo p35. Les capacités thermiques sont des grandeurs positives (localement). C'est une condition nécessaire à la stabilité locale du système. En effet, si $c_v < 0$, si le système donne de l'énergie par transfert thermique, il chauffe et donc par la loi de Fourier, cela accélère les transferts thermiques. *En fait, les capacités thermiques sont les dérivées secondes des potentiels thermodynamiques : leur convexité/concavité donne le signe positif des capacités. La condition $c_v > 0$ est locale. On peut avoir $c_v < 0$ globalement dans les étoiles où l'interaction gravitationnelle n'est pas négligeable \blacktriangleleft Pérez, wiki EN. Le théorème du viriel donne $U_{tot} = -U_{cin}$. Si U_{tot} diminue par rayonnement par ex, U_{cin} donc la température cinétique augmente.*

Bonus : relation de Mayer Pour un solide, les deux notions c_v et c_p sont très proches, mais pas pour un gaz. Pour un gaz parfait, $c_p = c_v + nR$. Ainsi, pour le reste de la leçon, on ne s'intéresse qu'à c_v pour le gaz parfait et $c_v = c_p = c$ pour le solide.

Extensivité, capacité thermique molaire Les capacités thermiques sont extensives, on peut par exemple définir la capacité thermique molaire à volume constant, qu'on note avec des minuscules : $C_V = nc_V$, idem $c_p = C_p/n$.

Bonus : comportement basse température La capacité calorifique tend vers 0 lorsque $T \rightarrow 0$, comme conséquence du troisième principe *valable si l'état fondamental n'est pas ou peu dégénéré, sinon $S = k_B \ln \Omega > 0$, qui affirme que lorsque $T \rightarrow 0$, $S \rightarrow 0$ pour toute valeur de volume et pression. Donc les dérivées de l'entropie par rapport à toute variable autre que la température s'annulent lorsque $T = 0$ (puisque $S = cte = 0$). Pour la capacité thermique, on utilise $C_V = T \partial S / \partial T)_V$ et $\partial S / \partial T)_V$ ne peut diverger lorsque $T \rightarrow 0$ si $S \rightarrow 0$.*

Mesure expérimentales de capacités thermiques On apporte un travail W connu (électrique par exemple, sous forme d'effet Joule, c'est la méthode électrique), de manière adiabatique au système ($Q = 0$). Ainsi, on connaît ΔU et on mesure l'accroissement de température ΔT . Ou sinon, si on connaît la capacité thermique d'un corps, on en déduit celle d'un autre en les mettant en contact thermique (méthode des mélanges).

Ordres de grandeur expérimentaux \blacktriangleleft BFR, [Handbook en ligne](#)
Projeter les [courbes du BFR](#) et noter les observations au tableau

- Pour les gaz monoatomiques. pn mesure toujours une capacité calorifique molaires à volume constant de $c_v \sim 3/2R \sim 12.6 \text{ J/mol/K}$. Cela marche extrêmement bien pour les gaz rares (voir le \blacktriangleleft Handbook), et ce sur une très grande plage de température.
- Pour les gaz polyatomiques, c'est plus compliqué. A basse température, on retrouve la valeur du gaz monoatomique. A température ambiante, on atteint généralement une valeur constante, égale à $c_v \sim 5/2R \sim 20.8 \text{ J/mol/K}$. A hautes températures, un palier se situe à $c_v \sim 7/2R \sim 29.0 \text{ J/mol/K}$. On ne peut pas la mesurer à trop hautes températures car il y a dissociation, ni à trop basses car il y a liquéfaction.
- Pour la plupart des solides, la situation est simple à haute température : la capacité calorifique est constante et vaut $c_v \sim 3R \sim 24.9 \text{ J/mol/K}$. Il y a tout de même une légère croissance avec la température *due à l'anharmonicité du potentiel, qui explique la dilatation thermique*. Une exception notable est le diamant dont la capacité calorifique croît sur tout le domaine de température testé. En revanche, il y a une forte décroissance à basse température, la capacité thermique tendant vers 0 lorsque $T \rightarrow 0$. Là aussi, on observe deux comportements : pour le cuivre

et les métaux en général, il y a une pente non nulle à l'origine. Pour les cristaux non métalliques (comme l'argon solide), la pente de c_p est nulle à l'origine.

Même si le comportement est très différent d'une phase à l'autre, on remarque qu'on rencontre souvent des valeurs remarquables : multiples entiers de $R/2$.

On va maintenant essayer de justifier microscopiquement toutes ces observations, par des modèles de physique statistique. On ne va pas s'aventurer à justifier les valeurs pour les liquides, ou les interactions de courte portée jouent un rôle prépondérant : un modèle général est difficilement établisable.

Bonus : capacité calorifique du fer On observe un point λ (croissance puis décroissance) à 1033 K, ce qui correspond à la température de Curie. Puis, on observe des discontinuités aux changements de phase allotropiques.

1.2 Les apports de la thermodynamique statistique

↪ Ngo, fiche bb.

Définition statistique : capacité calorifique On se place dans l'ensemble canonique. Le système a une certaine fonction de partition Z . On peut exprimer $\langle E \rangle$ et c_v à partir de Z .

Système à deux niveaux ↪ fiche bb. Pour comprendre le lien entre micro états et capacité thermique, on considère un modèle simple à deux niveaux, par exemple un spin dans un champ magnétique ou encore deux niveaux électroniques de la molécule de monoxyde d'azote (NO) qui sont séparés par $2,45 \cdot 10^{-21}$ J.

Cas limites ↪ fiche bb avec beaux [schéma]

- si $T \ll T_c$, toutes les molécules se trouvent dans leur état fondamental, une petite variation de température T ne modifie pas sensiblement la répartition, ni donc l'énergie interne du système. Sa capacité thermique est faible
- si $T \gg T_c$, les molécules se répartissent de façon égale entre les 2 niveaux ; le système est saturé : ici encore, une variation de température n'entraîne pas de réorganisation notable. La capacité thermique du système est faible.
- la capacité thermique du système est maximale lorsque $T \sim T_c$; une variation de température provoque de grandes réorganisations (fig. 1, courbe trait pointillé).

Notons au passage qu'on vient d'obtenir qualitativement l'allure de la courbe $C_V(T)$, sans avoir à dériver explicitement l'expression de l'énergie interne.

Résolution Prenons comme origine de l'échelle des énergies le niveau le plus bas et soit ε la valeur de l'énergie du second niveau. Nous supposons qu'ils ne sont pas dégénérés ($g_1 = g_2 = 1$). La fonction de partition Z s'écrit :

$$Z = e^{-\beta \times 0} + e^{-\beta \varepsilon} = 1 + e^{-\beta \varepsilon}$$

l'énergie moyenne vaut :

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{\varepsilon e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{1 + e^{\beta \varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{1 + e^{\varepsilon/kT}}$$

La capacité calorifique à volume constant est égale à :

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = k \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \frac{e^{\varepsilon/kT}}{(1 + e^{\varepsilon/kT})^2}$$

Lorsque $T \rightarrow 0, C_V \rightarrow 0$ et lorsque $T \rightarrow \infty, C_V \rightarrow 0$. Comme C_V est une quantité toujours positive, elle a un maximum. Celui-ci correspond à $T = 0,417 \frac{\varepsilon}{k}$ où $C_V = 0,439k$.

Bonus : anomalie de Schottky Le comportement où c_v croît d'abord pour décroître ensuite, s'appelle l'anomalie de Schottky. Plus généralement, mesurer une anomalie de Schottky indique une paire de niveau de basse énergie, les autres étant de plus beaucoup plus haute énergie. It occurs in systems with a limited number of energy levels so that $E(T)$ increases with sharp steps, one for each energy level that becomes available.

Bonus : lien avec les fluctuations On rappelle l'expression du moment d'ordre 2 :

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \tag{8}$$

En toute généralité :

$$(\Delta E)^2 = kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{V,N} = kT^2 C_V \tag{9}$$

Le fait que c_v soit relié à une dérivée seconde de Z donne qu'elle est reliée au moment d'ordre 2 *i.e.* les fluctuations. Lorsque $T \rightarrow 0$, l'énergie moyenne tend vers l'énergie du fondamental et $\Delta E^2 \rightarrow 0$ plus vite que $(kT)^2 \rightarrow 0$, d'où $C_v \rightarrow 0$. Lorsque $T \rightarrow \infty$ dans le cas d'un spectre d'énergie d'extension finie, ΔE est borné donc $C_v \rightarrow 0$ à cause du dénominateur $(kT)^2$. La variance $(\Delta E)^2$ de la distribution en énergie est donnée par :

$$(\Delta E)^2 = kT^2 C_V = \frac{\varepsilon^2 e^{\varepsilon/kT}}{(1 + e^{\varepsilon/kT})^2} = \langle E \rangle^2 e^{\varepsilon/kT}$$

Pour $kT \gg \varepsilon$, *i.e.* pour les grandes valeurs de la température, $\Delta E \rightarrow \langle E \rangle = \frac{\varepsilon}{2}$ les fluctuations sont loin d'être négligeables. Ceci provient de ce que nous ne considérons qu'une seule particule. Lorsque $T \rightarrow 0$, $\langle E \rangle \rightarrow 0$ comme $e^{-\varepsilon/kT}$ et $\Delta E \rightarrow 0$: le système est dans l'état d'énergie le plus bas.

Conclusion Ce modèle simple a permis d'illustrer bon nombre de concepts clefs associés aux capacités thermiques :

Concepts clefs : interprétation statistique, température caractéristique, gel des degrés de liberté, dépendance exponentielle à basse température, caractéristique d'un quantum d'excitation non nul.

Par contre, la capacité calorifique ne tend pas vers 0 à $T \rightarrow \infty$ pour des système à nombre infini de niveaux.

1.3 Théorème d'équipartition

Hypothèses ∇ fiche.

- système classique
- à l'équilibre thermique à la température T
- degrés de libertés de niveaux d'énergie continus $\Delta E \ll k_B T$ On se place essentiellement dans le cas haute température du système à deux niveaux.
- l'énergie associée est quadratique

Enoncé et preuve ∇ fiche. On dit généralement que chaque degré de liberté continu classique, quadratique et indépendant contribue pour $1/2 k_B T$ à la valeur moyenne de l'énergie.

Interprétation en terme de stockage d'énergie On interprète le résultat par le fait que des degrés de liberté peuvent être excités thermiquement et "stocker de l'énergie".

Valeurs remarquables de capacité thermiques Ramené en capacité thermique molaires, on voit comment des valeurs remarquables multiples de $R/2$ peut apparaître.

↓ On va appliquer tout cela

2 Capacités thermiques du gaz parfait

2.1 Le gaz parfait monoatomique

Hypothèses du gaz parfait ∇ LP 11. On considère un gaz parfait à l'équilibre thermique à la température T . C'est donc un gaz de N sphères dures quasi-ponctuelles, indiscernables, sans interaction. On peut justifier avec des odg sur transparent, cf. LP 11, ou dire que cela a été justifié en prérequis pour des températures et pressions ambiantes.

🔴 Apparemment, le jury voudrait qu'on passe du temps sur la justification du modèle de gaz parfait. Si besoin, préparer un transparent rapide.

Gaz monoatomique On considère un gaz monoatomique, tel que les gaz rares He, Ar, Ne..

Hamiltonien du gaz parfait monoatomique A priori, le hamiltonien comprend les degrés de liberté cinétique et la structure interne (électronique, noyaux) $H = H_{cin} + H_{el} + \dots$. Comme les énergies d'excitation d'un atome sont de l'ordre de l'eV, il faudrait atteindre une température de l'ordre de plusieurs milliers de kelvin pour prendre en compte le terme électronique. A température ambiante, les excitations électroniques sont gelés et comme le système deux niveaux, ils ne contribuent pas à la capacité thermique. ∇ *Div* p333. Pour le noyau, c'est de l'ordre du MeV, on les compte encore moins. Par contre, la structure fine **ODG**: 100-1000 K et hyperfine **ODG**: 10^{-2} K. Si $T \gg T_{fine/hyperfine}$, on

peut considérer les niveaux de structure fine et hyperfine confondus en un seul, de dégénérescence $(2S + 1)(2L + 1)$. *Les degrés de liberté de translation peuvent être gelés lorsque la taille finie du système rentre en compte.*

Capacité calorifique Pour N molécules ayant chacune 3 degrés de liberté de translation quadratiques, on a donc $\langle E \rangle = (3/2)Nk_B T$, d'où une capacité calorifique molaire égale à $c_v = 3/2R$. On retrouve bien le résultat expérimental que $c_v = 12.6 \text{ J/mol/K}$ pour des gaz parfaits monoatomiques. Avec la relation de Mayer, on peut obtenir c_P .

2.2 Le gaz parfait diatomique

Structure interne Ce qui est nouveau dans un gaz diatomique, ce sont les degrés de liberté internes de vibration et rotation des molécules. On doit alors modifier le hamiltonien correspondant à une particule en lui ajoutant un terme de vibration et un terme de rotation : $H = H_{cin} + H_{vib} + H_{rot}$.

2.2.1 Rotation

Hypothèses On modélise la molécule diatomique comme un rotateur rigide : les distances inter-noyaux restent constants. Le moment d'inertie selon l'axe de la molécule est négligeable devant les deux autres, que l'hamiltonien associé à la rotation de la particule s'écrit, en notant L l'opérateur moment cinétique et I le moment d'inertie non nul selon un axe propre de la molécule

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I} \quad (10)$$

Les niveaux d'énergie rotationnels étant donnés par

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} \quad (11)$$

en toute rigueur, pour des molécules diatomiques homonucléaires, la fonction de partition ne se factorise pas en partie spin et partie rotation : la nature bosonique ou fermionique des particules impose le couplage des symétries des fonctions d'ondes (en effet, une rotation de π échange le rôle des deux atomes). En pratique, ces effets quantiques ne sont visible que pour de très basses températures pour l'hydrogène et l'hélium. ♣ ♣ Diu♡ p344

Activation à température ambiante On peut alors définir comme précédemment une température de rotation $T_{rot} = \hbar^2/2Ik_B$. Cette température est en général située entre 10 et 100K (au maximum), donc les niveaux rotationnels sont activés à température ambiante. **ODG:** ♣ Diu♡ p340. On peut estimer $I \sim md^2 \sim 10^{-27}(10^{-10})^2 \sim 10^{-47} \text{ kg.m}^2$ et $T_{rot} \sim 50 \text{ K}$ Donner des ODG des températures de gels pour la rotation, Tableau II, Diu p336

Degrés de libertés quadratiques classiques On peut donc, à température ambiante, utiliser l'expression classique du hamiltonien est alors, avec

$$H_{rot} = \frac{I}{2} [\dot{\theta}^2 + (\dot{\phi} \sin \theta)^2] \quad (12)$$

Conclusion On en déduit, puisque cela correspond à deux degrés de liberté quadratiques indépendants supplémentaires, que la capacité calorifique devient $C_{v,tot} = (5/2)Nk_B$. On trouve alors bien la capacité calorifique molaire prévue par l'expérience aux assez hautes températures! *La capacité calorifique ne tend pas vers 0 lorsque $T \rightarrow \infty$ comme dans le système à deux niveau car il y a un nombre infini de niveaux peuplables.*

Molécules polyatomiques *Si on considère la molécule rigide, faisant des rotations en bloc, on peut la décrire par ces trois moments principaux d'inertie et trois degrés de liberté de rotation.*

2.2.2 Vibration

Ce n'est pas nécessaire de faire des calculs explicites, on peut donner les ordres de grandeurs et conclure que c'est gelé à température ambiante.

Niveaux d'énergie et ordre de grandeur ♣ Diu♡ phystat. p40

On peut estimer l'ordre de grandeur de $\hbar\omega_{vib}$ en disant que l'ordre de grandeur naturel du potentiel d'interaction pour les nuages électroniques, dans l'approximation de Born-Oppenheimer des noyaux fixes est le Rydberg 13,6 eV. La courbure du potentiel est $\sim Ry/a_0^2$ où a_0 est le rayon de Bohr. Alors

$$\hbar\omega_{vib} \sim \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \sim \hbar \sqrt{\frac{Ry}{a_0^2 \mu}} \sim 0.1 \text{ eV}$$

où μ est la masse réduite du système. *Alternativement, on sait par spectroscopie IR que les vibrations des molécules sont excitées aux longueurs d'onde IR.* La température correspondante est $T_{vib} \sim 10^3 K$. On donne des ordres de grandeur des températures de vibration pour des gaz diatomiques, comme Tableau II, Diu p336. En fait, la forme du potentiel $u(d)$ est de type Lennard-Jones

Peuplement et capacité calorifique à température ambiante Par analogie avec le système à deux niveaux, la statistique de Boltzmann donne qu'à température ambiante $T \ll T_{vib} \sim 2000K$ les niveaux d'énergie de vibration au-dessus du fondamental sont très peu peuplés. Cela signifie qu'à température ambiante, ces degrés de liberté ne sont pas activés. Ils ne contribuent pas à la capacité calorifique. *Sinon, il y aurait eu un oscillateur harmonique donc deux degrés de liberté quadratiques associés : l'énergie cinétique du mouvement relatif et l'énergie potentielle de rappel, d'où le plateau à $7/2R$ à haute température.*

Bonus : molécules polyatomiques Pour une molécule à N atomes, il y a $3N - 6$ modes de vibration. Si elle est linéaire, il y en a en fait $3N - 5$.

2.2.3 Complément : couplage ro-vibrationnel et anharmonicité

♣ Diu ♡ p348 La rotation induit une force centrifuge qui modifie le potentiel $u(d, l)$ de la partie vibrationnel, qui dépend alors du moment d'inertie l . Réciproquement, les vibrations changent la valeur du moment d'inertie I , c'est le couplage rovibrationnel. De plus $u(d)$ était déjà anharmonique. Comme $E_{rot} \sim 0.1eV$ et $E_{vib} \sim 1 - 10eV$, le couplage est faible.

↓ On a donc vu que l'énergie est stockée dans les degrés de liberté pour le gaz parfait. Le modèle du gaz parfait, bien que très simple, marche relativement bien dans les CNTP, et permet de remonter aux capacités calorifiques. Qu'en est-il pour les solides ?

3 Capture du comportement basse température : capacité calorifique des solides

Cadre et hypothèses Dans le cas des solides, on la relation de Mayer donne $C_P \simeq C_V$, on les confond dans cette partie. ♣ On ne considère que des solides cristallins parfaits, sans défauts, constitués d'un seul type d'atomes.

Les calculs sont dans les fiches de physique du solide.

3.1 Constat expérimental de Dulong et Petit de Dulong et Petit (1819)

Position du problème Dans un solide, les atomes sont liés les uns aux autres. Ce sont alors les vibrations du réseau qui stockent l'énergie ; il n'y a pas de libre rotation qui pourrait être excitée, contrairement au cas du gaz.

Hypothèses On effectue une approche classique. On suppose que les atomes du réseau sont, pour de petits déplacements, soumis à un potentiel harmonique autour de leur position d'équilibre. En plus des trois degrés de liberté dus à l'énergie cinétique des atomes, il faut prendre en compte les positions de chaque atome qui comptent pour autant de degrés de liberté quadratiques, classiques et indépendants. ♣ L'indépendance est primordiale pour appliquer le théorème d'équipartition.

Théorème d'équipartition et loi de Dulong Petit Sous ces hypothèses, le théorème de l'équipartition énoncé dans la partie précédente implique $\langle E \rangle = 6(1/2)k_B T$, d'où on tire une capacité calorifique molaire pour les solides : $C_v = 3R$. C'est la loi de Dulong et Petit, à l'origine expérimentale et expliquée par Boltzmann en 1896. A température ambiante, elle concorde avec les observations expérimentales faites en première partie.

Limite : effets anharmoniques En réalité, on a dit qu'on observait une très légère croissance de C_v avec la température. Cela peut être dû aux effets anharmoniques (qui expliquent d'ailleurs la dilatation thermique) et être corrigé en introduisant des corrections de la forme du potentiel.

Limite : le diamant Le diamant n'atteint pas une capacité calorifique $C_v = 3R$ à température ambiante.

Limite : comportement basse température En revanche, ce qui ne peut pas être traité avec des corrections, c'est que qu'il n'explique pas la décroissance vers 0 à basse température. C'est l'objet des prochains paragraphes.

3.2 Modèle d'Einstein (1907)

Démarche On a vu dans le système à deux niveaux que la capacité calorifique tend vers 0 à basse température à cause du gel des degrés de liberté, qui ne peuvent plus être traités classiquement comme continus. On conçoit donc bien qu'à basse température, l'ingrédient pour expliquer les courbes expérimentales est de considérer la nature discrète des niveaux d'énergies. [On remontre la courbe du diamant](#)

Modèle de Einstein Le modèle proposé par Einstein suppose, comme dans la preuve de la loi de Dulong et Petit, que chaque atome du réseau vibre autour de sa position d'équilibre indépendamment des autres. *C'est une approche de champ moyen, commune en physique statistique : on se ramène à l'étude de particules indépendantes, qui ressentent chacun une énergie potentielle moyenne effective, somme (et non la moyenne!) des forces exercées sur lui par ses voisins, pris à leur position moyenne A l'ordre le plus bas, on le prend harmonique.* Chaque atome aura donc la même pulsation de vibration ω_E .

Température d'Einstein On définit la température d'Einstein associée $T_E = \hbar\omega_E/k_B$. [On donne un tableau d'ordre de grandeur](#) Alors, on sait déjà qu'à haute température $T \gg T_E$, on va retrouver le résultat classique de la loi de Dulong et Petit. Le but du calcul quantique suivant est d'obtenir la dépendance basse température $T \ll T_E$. On peut déjà remarquer que pour le diamant, qui est très dur, donc avec une valeur de k élevée. Avec le modèle on a trouvé $T_E \sim 1320\text{K}$ pour le diamant, donc $T_{\text{ambient}} \ll T_{\text{Einstein}}$ donc cela explique déjà pourquoi la loi de Dulong et Petit n'est pas valide pour le diamant à température ambiante.

Hamiltonien Le hamiltonien du système se ramène finalement, à un choix de constante près :

$$H(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{p}_i\}) = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \frac{m\omega_E^2 \vec{r}_i^2}{2} \quad (13)$$

Factorisation de la fonction de partition Les N atomes du réseau, bien qu'identiques, sont discernables puisqu'ils occupent des sites différents. Puisqu'on les a supposés indépendants, la fonction de partition de l'ensemble se factorise [insister!](#) donc $Z = z^{3N}$ où z est la fonction de partition à un atome degré de liberté pour un atome.

Niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique Les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique quantique à une dimension sont données par

$$E_n = \hbar\omega_E(n + \frac{1}{2}) \quad (14)$$

Résolution : calcul de z , E et C_v On calcule alors z , puis E , puis C_v . *En fait, c'est le calcul qu'on aurait dû faire pour les vibrations du gaz parfait, mais qu'on a esquivé puisque les degrés de liberté ne sont pas activés.* [☛ fiche.](#)

Victoires du modèle d'Einstein [On montre un graphe.](#)

- A haute température $T \gg T_E$, on obtient la loi de Dulong et Petit
- Lorsque $T \ll T_E$, on obtient une décroissance exponentielle vers 0, c'est en accord qualitatif avec les données. La décroissance à basse température est bien d'origine quantique, avec une allure semblable à celle vue en première partie. *En fait, une décroissance exponentielle est caractéristique de l'existence d'un quantum d'excitation $\hbar\omega_E$ non nul. Pour passer en décroissance algébrique, il faut avoir un spectre continu au voisinage du fondamental.* [☛ Diu p382.](#)
- On comprend pourquoi la capacité calorifique du diamant a son allure. Puisque les liaisons sont très solides, la raideur k donc ω est plus grand que les autres solides. Sa température d'Einstein est bien supérieure à la température ambiante. C'est pour ça que dans notre domaine de température, la capacité calorifique du diamant n'est pas constante.

Limites du modèle d'Einstein

- Mais quantitativement, la dépendance est plutôt algébrique en T^3 , contrairement à la décroissance exponentielle du modèle de Einstein. On voit que cela colle moins à basse température. *Cela fait penser au rayonnement du corps noir et au gaz de photons, ce n'est pas une coïncidence, on peut tous les deux décrire par des gaz de bosons avec la même forme de relation de dispersion.*
- La pulsation d'Einstein est un paramètre libre dans le modèle d'Einstein.

3.3 Raffinement : modèle de Debye (1912)

Démarche En réalité, il est difficile d'imaginer que les vibrations d'un atome soient découplées de celles des autres atomes du réseau. Les vibrations du cristal sont en fait des vibrations collectives, se propageant sous la forme d'ondes puisque chaque atome transmet le mouvement à ses voisins.

Chaîne harmonique 1D On a déjà étudié la chaîne d'oscillateurs harmoniques 1D, dont on rappelle les principaux résultats [on projette la relation de dispersion](#).

- Une solution progressive de pulsation ω et de vecteur d'onde k se propageant dans cette chaîne doit vérifier la relation de dispersion suivante : $\omega = \omega_0 |\sin(kl/2)|$, où ω_0 est la pulsation propre d'un oscillateur seul et l la distance entre deux atomes
- Pour une chaîne de N atomes où l'on a choisi des conditions limites périodiques, seuls N modes peuvent se propager, quantifiés par $k_n = 2\pi n/Nl, n \in [0, N - 1]$.
- Les équations du mouvement pour chaque atome, bien que couplées, conduisent à trouver des combinaisons linéaires des positions des atomes qui obéissent à des équations d'oscillateurs harmoniques découplés. Ce sont les N modes "normaux" de vibration du système, obéissant à la relation de dispersion précédente.
- A faible nombre d'onde, la relation de dispersion est linéaire : $\omega(k) \sim ck$. On appelle branche acoustique cette branche de la relation de dispersion. Ces notions peuvent se généraliser à un réseau 3D, en supposant toujours toutefois que le potentiel vu par chaque atome est harmonique.

Interprétation physique Physiquement, ce sont les vibrations collectives du réseau, appelés phonons, qui à la fois stockent l'énergie et contribuent à la capacité calorifique) et qui propagent le son dans un solide. 🚫 **Les vitesses du son sont différentes selon la polarisation cependant !**

Hypothèse : indépendance des phonons Les phonons sont indépendant entre eux et sont les excitations du réseau à considérer dans une approche statistique.

Hypothèse : approximation de Debye Approximation de Debye : On étend à tous les modes normaux la relation de dispersion acoustique linéaire. Cela permet une interpolation entre les hautes températures, où la relation de dispersion n'a pas d'importance (on retrouve Dulong-Petit), et les basses températures, où la relation de dispersion est effectivement linéaire.

Retour sur le calcul d'Einstein On peut alors réutiliser les résultats du modèle d'Einstein en considérant les oscillateurs harmoniques indépendants que sont les phonons.

$$\langle E \rangle = 3 \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega(\mathbf{k}) \left(n_B(\beta \hbar \omega(\mathbf{k})) + \frac{1}{2} \right)$$

Each excitation mode is a boson of frequency $\omega(\mathbf{k})$ and is occupied on average $n_B(\beta \hbar \omega(\mathbf{k}))$ times.

Limite continue On suppose que si N est très grand, les nombres d'ondes k sont assez rapprochés pour pouvoir faire une approximation continue. C'est notamment justifié à basse température où les bas vecteurs d'ondes k sont excités, ce qui correspond à de grandes longueurs d'ondes, qui ne "voient" plus la structure discrète du cristal.

$$\langle E \rangle = 3 \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int \mathbf{dk} \hbar \omega(\mathbf{k}) \left(n_B(\beta \hbar \omega(\mathbf{k})) + \frac{1}{2} \right) \quad (15)$$

By spherical symmetry, we may convert the three-dimensional integral to a one-dimensional integral

$$\int \mathbf{dk} \rightarrow 4\pi \int_0^\infty k^2 dk$$

(recall that $4\pi k^2$ is the area of the surface of a sphere ¹⁵ of radius k) and we also use $k = \omega/v$ to obtain

$$\langle E \rangle = 3 \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \omega^2 d\omega (1/v^3) (\hbar \omega) \left(n_B(\beta \hbar \omega) + \frac{1}{2} \right)$$

Calcul : densité de modes On fait un calcul de densité de modes dans l'espace des k . On sait de plus qu'il n'existe, de par les conditions limites, que $3N$ modes normaux. Cela impose la relation de normalisation :

$$3N = \int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) \quad (16)$$

ω_D étant une pulsation limite dite "pulsation de Debye". Pour $\omega > \omega_D$, on suppose que la densité de modes normaux est nulle. En réinjectant la densité de modes calculée, on trouve une expression pour ω_D . Finalement, l'énergie moyenne du système vaut :

$$\langle E \rangle = k_B T \int_0^{\omega_{cutoff}} d\omega g(\omega) = 3k_B T N \quad (17)$$

La capacité calorifique en découle :

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = N k_B \frac{(k_B T)^3}{(\hbar \omega_D)^3} \frac{12\pi^4}{5} \sim T^3 \quad (18)$$

On introduit la température de Debye :

$$k_B T_{Debye} = \hbar \omega_D \quad (19)$$

et finalement

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = N k_B \frac{(T)^3}{(T_{Debye})^3} \frac{12\pi^4}{5} \quad (20)$$

ODG: On donne des ordres de grandeur sur diaporama

Comportement haute et basse température A température, on retrouve encore une fois la loi de Dulong et Petit. A basse température, en revanche, l'approximation de Debye est quasiment exacte : la contribution des modes normaux pour lesquels la relation de dispersion n'est pas linéaire décroît exponentiellement quand T diminue. Ainsi, la borne supérieure de l'intégrale tend vers l'infini. Cette dépendance est très bien observée pour l'argon solide par exemple ou le diamant. (cf. courbe du Kittel).

Vision avec les phonons comme gaz de bosons On peut voir le cristal comme un gaz de phonons, de spectre d'énergie borné par le nombre de degrés de liberté et de statistique de Bose-Einstein. L'énergie est en T^4 comme le gaz de photons et la capacité calorifique en T^3 . Les phonons sont des quasi-particules et ne sont pas des particules à part entière dans la mesure où elles n'existent que parce que le solide leur fournit son support matériel. La différence est entre l'ordre de grandeur des célérités, ainsi que le nombre de polarisations : 3 pour les phonons contre 2 pour les ondes électromagnétiques.

Limites : températures intermédiaires et solides conducteurs La loi de Debye n'est pas exacte aux températures intermédiaires et ne prend pas en compte la contribution des électrons à basse température, pour les solides conducteurs. On montre le graphe C_V/T^2 en fonction de T pour l'argent. L'ordonnée à l'origine non-nulle unique un terme sous-cubique.

Bonus : vers la maille polyatomique

Dans un cristal polyatomique, dans la relation de dispersion, il y a des branches optiques qui apparaissent. Au premier ordre, ils ne changent pas le comportement haute température classique, donné par la loi de Dulong et Petit, ni le comportement basse température car la branche optique a une énergie minimal non nulle et sera donc gelée. Au second ordre, pour corriger aux températures intermédiaires, on approximer la branche acoustique par une constante ω_{opt} . La capacité thermique associée est alors celle du modèle de Einstein avec la pulsation ω_{opt} .

Conclusion

On a pu finalement à la fois décrire les mécanismes de stockage de l'énergie dans différents matériaux et justifier microscopiquement la forme des courbes expérimentales pour la capacité calorifique. **Rappeler les conclusion du système à deux niveaux.**

Ouverture : Il reste un mystère que nous n'avons pas élucidé : la légère différence, proche de la température nulle, pour la capacité calorifique des métaux. Ce résultat est décrit en considérant le "gaz d'électrons libres" de Fermi qui modélise la conduction dans les métaux. A basse température, les électrons contribuent à la capacité calorifique proportionnellement à la température. 🍷 **Savoir donner l'argument qualitatif pour les fermions.**

Compléments/Questions

Plan

I/ Approche de la thermodynamique phénoménologique et de la thermodynamique statistique. 1) Définition thermodynamique des coefficients calorimétriques. Relations de Mayer. [Diu] Expérience de calorimétrie. 2) Apports de la physique statistique. Expression $C_X = N/k_b\beta^2(\partial^2 \ln Z/\partial\beta^2)_X$. 3) Application : système à deux niveaux, température de gel. 4) Théorème d'équipartition de l'énergie.

II/ Gaz parfait. 1) Gaz parfait monoatomique. On utilise le théorème d'équipartition pour établir $U = 3/2NkT$ puis avoir C_V puis la relation de Mayer pour avoir C_p . 2) Gaz parfait diatomique. Degrés de liberté de rotation, de vibration : calcul avec les niveaux quantifiés.

OU

I/ Approche thermodynamique : description et intérêt 1) Définitions thermodynamiques. $C_X = T\partial S/\partial T)_X = \partial U/\partial T)_X$. Exemple du gaz parfait. 2) Mesures expérimentales 3) Données expérimentales et ordres de grandeur

II/ Capacité calorifique des gaz parfait. 1) Théorème d'équipartition. 2) Prise en compte des degrés de liberté interne : rotation et vibration.

III/ Cas des solides. Préciser qu'on travaille avec un cristal (pas de polymères, matériaux amorphes), potentiel harmonique. 1) Loi de Dulong et Petit (expérimentale). 2) Modèle de Einstein. 3) Modèle de Debye.

Ouverture : métaux, dépendance $\alpha T + \beta T^3$ à basse température.

Questions

- Comment démontrer une relation de Maxwell ? On utilise les propriétés de fonction d'état (théorème de Schwarz) de $U, F, G...$ Ce sont les égalités entre dérivées croisées.
- Utilité de la relation de Mayer ? Expérimentalement on mesure C_p ou C_V ? On mesure C_p car on impose la pression généralement. On calcule théoriquement C_V le plus souvent. La relation de Mayer permet de
- Que devient la relation de Mayer pour une phase condensée ? $C_p - C_v$ est généralement négligeable devant C_p et C_V , on a alors $C_p \approx C_V$.
- Quel est l'intérêt de l'étude des capacités thermiques ? En connaissant une équation d'état et un coefficient calorimétrique on peut remonter à la relation fondamentale $S(E, V, N)$.
- Le théorème d'équipartition s'applique aux photons ? Pourquoi ? La relation de dispersion est linéaire et pas quadratique.
- Pourquoi pas d'impuretés dans le cristal est une hypothèse importante ? Les impuretés peuvent avoir des degrés de liberté internes et influencer sur la température de transition ferro/para par exemple.
- Pourquoi ne pas prendre en compte la contribution à la capacité calorifique des électrons d'un gaz parfait ? La différence entre les niveaux d'énergie est de l'ordre de l'énergie de Rydberg 13,6 eV or la température ambiante correspond à 25 meV donc ces degrés de liberté sont gelés.
- Pourquoi il y a une bosse qui dépasse 1 dans C_V/Nk_B en fonction de T ? Couplage entre degrés de liberté rotationnels/vibrationnels.
- Peut-on expliquer la dilatation thermique des matériaux avec un modèle de potentiel harmonique ? Non, il faut prendre en compte l'anharmonicité du potentiel pour que $\langle x \rangle$ augmente avec la température.
- Dans le modèle d'Einstein, pourquoi on peut factoriser la fonction de partition ? Les atomes sont indépendants et discernables.
- Quelle est donc la capacité thermique d'un condensat de Bose-Einstein ? Dans le cas de la condensation de Bose-Einstein, les bosons condensés dans l'état fondamental ne participent plus à la capacité thermique, cependant lorsqu'il y a condensation d'un gaz d'atomes froids il reste une fraction d'atomes qui ne sont pas condensés pour $T \ll T_B$ et ceux-ci sont responsables de la capacité thermique du gaz. [voir le DGLR Physique Statistique]
- Quand a été découverte la loi de Dulong et Petit ? Il serait souhaitable de connaître au moins la période de découverte des différents modèles. La loi de Dulong et Petit a été énoncé en 1819.
- Contribution des électrons à la capacité calorifique ?
- Soit un système à deux niveaux d'énergie, peux-tu donner l'allure de la capacité thermique ainsi que ses cas limites en fonction de la température ? Peux-tu interpréter cette courbe en termes de fluctuations thermiques ? La capacité tend vers 0 en 0 (gel des degrés de liberté, croissance exponentielle) et en ∞ (décroissance algébrique comme la susceptibilité dans le paramagnétisme, les deux niveaux sont peuplés de manière équitable). Elle a un maximum proche de $\epsilon_1 - \epsilon_2/k_B T$ la température caractéristique. Cette analyse est faite dans le livre de Physique Statistique de Couture et Zitoun.

- Lien entre $C_{V,vibration}$ et $C_{V,einstein}$? C'est la même en ajoutant un facteur 3 car on passe à 3D. La pulsation ω est différente.
- Quelle est donc la capacité thermique d'un condensat de Bose-Einstein ? Dans le cas de la condensation de Bose-Einstein, les bosons condensés dans l'état fondamental ne participent plus à la capacité thermique, cependant lorsqu'il y a condensation d'un gaz d'atomes froids il reste une fraction d'atomes qui ne sont pas condensés pour $T \ll T_B$ et ceux-ci sont responsables de la capacité thermique du gaz. [voir le DGLR Physique Statistique].
- Influence de l'anharmonicité du potentiel, du couplage rotation-vibration sur la capacité thermique ? Voir le Diu, page 348-349.
- Quel a été l'apport majeur du modèle d'Einstein ?
- **limites quantiques du théorème d'équipartition**
- **Questions sur les degrés de libertés dans les gaz parfaits polyatomiques : par exemple pourquoi deux degrés de liberté de rotation et seulement un seul de vibration ?**
- **Dans les descriptions microscopiques, tu as toujours modélisé le comportement de C_v , pourquoi définit-on C_p ? Quel est le lien entre C_p et C_v ?** C_p est facile à mesurer dans le cas de solides puisqu'on est à pression atmosphérique. Lien C_v , C_p = relation de Mayer
- **Tu as dit que la connaissance des capacités calorifiques permettait de quantifier les fluctuations dans l'ensemble canonique. Peux-tu préciser et redéfinir l'ensemble canonique ?**
- **Comment se comporte la capacité calorifique du gaz parfait monoatomique lorsque la température tend vers 0 ?** On a $C_v = C_{ste}$, cependant on se place sous une approximation classique pour écrire ceci, approximation non valable quand T tend vers 0.
- **Quelle est donc la capacité thermique d'un condensat de Bose-Einstein ?** Dans le cas de la condensation de Bose-Einstein, les bosons condensés dans l'état fondamental ne participent plus à la capacité thermique, cependant lorsqu'il y a condensation d'un gaz d'atomes froids il reste une fraction d'atomes qui ne sont pas condensés pour $T \ll T_B$ et ceux-ci sont responsables de la capacité thermique du gaz. [voir le DGLR Physique Statistique]
- **Quand a été découverte la loi de Dulong et Petit ?** La loi de Dulong et Petit a été énoncée en 1819.
- **Peux-tu ré-expliquer les hypothèses faites dans le modèle de Debye ?**
- **Soit un système à deux niveaux d'énergie, peux-tu donner l'allure de la capacité thermique ainsi que ses cas limites en fonction de la température ? Peux-tu interpréter cette courbe en termes de fluctuations thermiques ?** Cette analyse est faite dans le livre de Physique Statistique de Couture et Zitoun.
- **Comment mesure-t-on expérimentalement les capacités thermiques ?** Calorimétrie. On connaît la capacité calorifique de l'eau, suivi de température.
- **Est-ce qu'on peut faire de la calorimétrie à basse température ? Comment fait-on en pratique ?** On est limité par la température de fusion de l'eau, on ne peut pas aller en dessous de 0 degrés Celsius.
- **Degré de liberté interne GP monoatomique ? Limite haute et basse température ?** Etats électroniques,
- **Qu'est-ce que tu entends quand tu dis que la capacité thermique de l'eau est anormalement élevée ?**
- **Qu'est-ce que l'approximation de Born-Oppenheimer ?** Noyaux très lourds par rapport aux électrons donc fixes.
- **Haute température, GP diatomique avec $C_V = 3/2 nR$, combien de degré de liberté de vibration**
Deux (position, vitesse)
- **Vibration : différence diatomique/polyatomique ?** quenching, bending, nouvelle température de gel.
- **Comment obtenir la relation de dispersion pour un réseau cristallin ?** Réseau 1D = chaîne d'atomes, interactions : atomes liés par des ressorts.
- **Est-ce qu'on oublie le modèle d'Einstein maintenant qu'on a le modèle de Debye ?** Phonons : modèle de Debye pour branche acoustique, modèle d'Einstein pour branche optique.

- **Qu'est-ce qui change quand on étudie quand on étudie un solide conducteur?** Il faut prendre en compte les électrons libres.
- **Capacités thermiques des liquides?** Difficile à cause des interactions (peut-être quelque chose avec VdW)
- **A quoi est due la super Cp de l'eau liquide?** Interactions hydrogène (du coup difficile d'avoir une équation d'état sympa) donc structure interne, un peu comme un solide (mais on est quand même très loin d'un cristal)
- Quelle est donc la capacité thermique d'un condensat de Bose-Einstein? Dans le cas de la condensation de Bose-Einstein, les bosons condensés dans l'état fondamental ne participent plus à la capacité thermique, cependant lorsqu'il y a condensation d'un gaz d'atomes froids il reste une fraction d'atomes qui ne sont pas condensés pour $T \ll T_B$ et ceux-ci sont responsables de la capacité thermique du gaz. [voir le DGLR Physique Statistique]
- Quelle différence fondamentale y a-t-il entre phonon et photon? (indication : c'est lié à la relation énergie-quantité de mouvement)
- La 3e section s'applique-t-elle à tous les solides? Uniquement aux solides cristallins.
- L'hypothèse d'un potentiel harmonique est-elle cohérente avec l'existence de la dilatation thermique? Non, puisque $\langle x \rangle$ ne varie pas avec T si le potentiel est symétrique autour de x_{eq} .
- Qu'est ce que l'approximation de champ moyen? Elle consiste à remplacer le potentiel réel $V_i(r)$ vue par l'atome i par un potentiel moyen $V(r)$ identique pour tout i . Elle n'est pas spécifique au modèle d'Einstein (Van der Waals, Ising).
- À quoi correspond le gel des DdL de translation? À un effet de taille finie.
- Que vaut C_V pour un condensat de Bose-Einstein? $C_V \sim T^{3/2}$ mais seuls les états excités (non condensés) contribuent.
- Pourquoi $Z = z^N$? indépendance des degrés de liberté.
- Lien entre le gel des ddl et la cinétique chimique? Dégel exponentiel sous forme de facteur de Boltzmann, comme la loi d'Arrhénius. À chaque fois cela vient d'une barrière énergétique à franchir. cf la condition classique.
- Comment obtenir une relation de Maxwell? A partir des dérivées croisées appliquées à une fonction d'état (S, U, F , etc.) oue signifie unde rayons? Rayon r petit devant distance inter-atomique $d = n^{-1/3}$ Que vaut k ? Il s'agit de la dérivée seconde du potentiel $V(r)$ au point d d'équilibre. Pourquoi parle-t-on de gel des DdL? Parce qu'il est très difficile d'atteindre les états ex. cites à basse température, suite à la discrétisation des niveaux. Quelle est la température caractéristique au delà de laquelle les DdL électroniques sont gelés? $T_{elec} \sim 1eV/k_B \sim 12000K$. L'énergie de Rydberg vaut $Ry = 13,6eV$ La 3e section s'applique-t-elle à tous les solides? Uniquement aux solides cristallins. L'hypothèse d'un potentiel harmonique estelle cohérente avec l'existence de la dilatation thermique? Non, puisque $\langle x \rangle$ ne varie pas avec T si le potentiel est symétrique autour de x_{eq} Qu'est ce que l'approximation de champ moyen? Elle consiste à remplacer le potentiel réel $V_i(r)$ vue par l'atome i par un potentiel moyen $V(r)$ identique pour tout i . Elle n'est pas spécifique au modèle d'Einstein (Van der Waals, Ising. comment évolue C_V avec T dans metal? $C_V = \gamma T + \alpha T^3$ où αT^3 est la contribution du réseau (Debye) et γT celle des électrons de conduction, assimilés à un gaz de fermions libres. Quelle est l'allure de C_V pour un système quantique à deux états? Avec $T_0 = \Delta E/k_B$ la température caractéristique, on a gel de DdL et donc décroissance en $e^{-T_0/T}$ pour $T \ll T_0$, et saturation de l'état excité et donc décroissance algébrique (T^{-2}) pour $T \gg T_0$ La décroissance C_V à haute T s'appelle anomalie de Schottky et provient du nombre fini de niveaux à peupler. a quoi correspond le gel des DdL de translation? À un effet de taille finie.

•

Commentaires

- Jury 2015 : Le lien entre capacité thermique et fluctuations thermiques peut être développé et doit, dans tous les cas, être maîtrisé.
- Pour le réseau cristallin, préciser que $Z = z^N$ parce que les sites sont discernables.
- Motiver l'étude des capacités thermiques dans le I). Mayer n'est pas essentiel.
- Pour le modèle de Debye, on peut donner les résultats sans développer tous les calculs, sprinter vers la dépendance x^3 .
- Détailler les hypothèses et faire un schéma dans la partie solide cristallin.
- - Que vaut C_V pour un condensat de Bose-Einstein? $C_V \sim T^{3/2}$ mais seuls les états excités contribuent.

Compléments Laura

- Enfin, j'insiste sur le fait que le modèle d'Einstein peut dans certains cas se révéler exact (ou presque). C'est le cas des édifices atomiques dans lesquelles on piège des atomes interagissant faiblement avec la structure cristalline. La description en terme d'oscillateurs harmoniques indépendants n'est alors plus le résultat d'une théorie de champ moyen. On pourra consulter la référence : R.P. Hermann, F. Grandjean and G.J. Long, Einstein oscillators that impede thermal transport, Am. J. Phys. 73, 110-118 (2005).
- Ceux d'entre vous qui ne présentent pas en détail le modèle d'Einstein pourront s'appuyer sur les résultats du modèle à deux niveaux, qui capte bien la décroissance de la capacité avec la température. Ensuite, pour présenter le modèle de Debye, deux approches s'offrent à vous. Je vous déconseille (fortement) la première : elle consiste à regarder les modes propres du solide considéré (vous disposez, disons, de N oscillateurs couplés, donc d'autant de modes propres) comme une assemblée de quasi-particules : des phonons, auxquels on peut appliquer une statistique de Bose. Réservez cet aspect pour les questions, ou pour une digression de fin de leçon Diu Kittel
-