
LP44 : CAPACITÉ THERMIQUE : DESCRIPTION INTERPRÉTATION MICROSCOPIQUE

Niveau

Commentaires du jury

- 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

Bibliographie

—

pré-requis

Expériences

—

Table des matières

1	Coefficients calorimétriques	2
1.1	Définitions et ordres de grandeur	2
1.2	Comportement des capacités calorifiques	2
1.2.1	Capacité thermique à température nulle	2
1.2.2	Signe	3
1.2.3	Relation de Mayer	3
1.3	Apport de la physique statistique (si le temps le permet)	4
2	Capacité thermique des gaz parfaits	4
2.1	Théorème d'équipartition	4
2.2	Le gaz parfait monoatomique	5
2.3	Gaz diatomique	5
3	Capacité thermique des solides	5
3.1	Loi de Dulong et Petit	5
3.2	Modèle d'Einstein de la capacité thermique	7
3.3	Bonus1 : modèle de Debye	8
3.4	bonus2 : prise en compte des électrons	9

Corps	C_V
Eau	$4180 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Fer	$4600 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Gaz monoatomique	$12 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

FIGURE 1 – Tableau de capacités thermiques massiques à volume fixés, dans les CNTP.

Introduction

La capacité thermique d'un corps se définit physiquement par la quantité d'énergie stockée dans ce corps, par Kelvin : autrement dit, combien d'énergie me donne ce solide si je lui prends l'énergie nécessaire pour descendre sa température d'un degré.

C'est important en thermodynamique, car elle intervient dès que l'on réalise un transfert thermique. On verra par ailleurs que des mesures de capacités thermiques nous donnent des renseignements sur la nature des corps que l'on observe.

1 Coefficients calorimétriques

1.1 Définitions et ordres de grandeur

On considère un système Σ , échangeant une chaleur infinitésimale δQ_{rev} lors d'une transformation réversible à la température T : $\delta Q_{rev} = TdS$.

La chaleur reçue par le système est liée à sa variation d'entropie. Si on veut regarder la capacité du système à recevoir de l'énergie, on s'intéresse donc à l'entropie. On définit alors la capacité calorifique à X fixé de la manière suivante :

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

C'est une grandeur extensive qui s'exprime en $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$. On ne mesure pas facilement l'entropie aussi on l'exprime le plus souvent en fonction de U On a également : $dU = TdS - PdV = C_V dT - PdV$, donc :

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

Couramment, on utilise les capacités thermiques à volume ou pression fixées :

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \text{ et } C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

La capacité calorifique est donc la capacité d'un corps à stocker de l'énergie thermique en élevant sa température. Cela permet d'écrire, pour un solide à volume fixé, $\Delta U = C_V \Delta T$. Cette relation est bien pratique lorsqu'on effectue un bilan thermique, à condition de connaître C_V . La mesure d'une capacité thermique n'est pas très compliquée, on peut se référer aux tables :

Cependant, il est intéressant d'avoir un modèle prédictif des capacités calorifiques, pour notre compréhension de la matière. Notons que l'on a donné les capacités thermiques massiques : on rencontre aussi les capacités thermiques molaires, qui sont des grandeurs intensives plus simples pour comparer.

1.2 Comportement des capacités calorifiques

1.2.1 Capacité thermique à température nulle

Le troisième principe de la thermodynamique stipule que l'entropie d'un corps sous forme cristallisée tend vers 0 lorsque sa température tend vers 0. On en déduit d'après la relation $dS = \frac{C_V}{T} dT$ que C_V tend aussi vers 0 à température nulle.

1.2.2 Signe

On sait que $-S$ est un potentiel thermodynamique pour un système isolé. En particulier, $-S$ est minimale à l'équilibre :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V &\leq 0 \\ \implies \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T}\right)_V &\leq 0 \\ \implies \frac{-1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V &\leq 0 \\ \implies C_V &\geq 0 \end{aligned}$$

Le raisonnement est analogue pour C_P . Cette idée est intuitive : la température d'un corps augmente lorsqu'on lui apporte de l'énergie.

Apparemment, on modélise des étoiles avec des capacités thermiques négatives à cause de la gravité. Cela permet à l'étoile de fournir plus d'énergie par fusion que ce qu'elle peut rayonner.

1.2.3 Relation de Mayer

La relation de Mayer est une relation liant C_V et C_P : on écrit les 2 expressions de δQ , en variables (T, V) et (T, P) :

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

Or, $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$, donc :

$$\begin{aligned} C_V dT + l dV &= C_V dT + l \left(\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right) \\ &= \underbrace{\left(C_V + l \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right)}_{C_P} dT + l \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \end{aligned}$$

On a identifié C_P ; par ailleurs, $dU = C_V dT + (l - P)dV$ et $dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV$ car ce sont des fonctions d'état. D'après le théorème de Schwarz, il y a égalité des dérivées croisées :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(l - P)}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{C_V}{T}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{l}{T}\right)_V$$

De ces équations, on déduit : $l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, d'où la relation de Mayer :

$$\boxed{C_P = C_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \quad (1)$$

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

On a développé les outils de thermodynamique classique vis à vis des capacités thermiques. On est toutefois forcé.e de se ramener à des mesures, car on n'a aucun modèle prédictif. Afin de contourner cela et d'obtenir une interprétation microscopique de ces grandeurs, on va utiliser la thermodynamique statistique.

1.3 Apport de la physique statistique (si le temps le permet)

Rappel :

Soit un système de N particules indépendantes et discernables. A l'équilibre, la population de chaque état i est donné par la statistique de Boltzmann : $P_i = P_0 \exp(-\beta\epsilon_i)$ (on a pris tous les niveaux de dégénérescence 1). Le potentiel thermodynamique adapté à la description d'un système en contact avec un thermostat (distribution canonique) est l'énergie libre $F(T, V, N) = U - TS$ qui s'exprime comme $F = -k_B T \ln(Z)$ avec $Z = \sum_i \exp(-\beta\epsilon_i)$. L'énergie interne du système s'écrit alors $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z)$

Fin des rappels : A partir de l'expression de U en physique statistique on peut écrire C_V :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2}$$

On considère pour commencer un système à deux niveau (par exemple un système de spin 1/2 dans un champ magnétique) d'énergie 0 et ϵ .

$$Z = (1 + \exp(-\beta\epsilon))^N$$

Qualitativement :

- Si la température est faible, toutes les spins sont dans l'état fondamentale (aligné avec B) et faire varier la température ne va pas faire varier les états occupés et donc $C_v \simeq 0$
- Il faut attendre une température critique à partir de laquelle, il y a déjà pas mal de particule dans l'état excité. En effet si il y en a autant dans les deux alors on va pouvoir facilement faire passer un spin de l'état fondamentale à excité. De ce fait C_V va être grand (ou au moins non nul). La température critique est telle que on compare β et ϵ :

$$k_B T_c \simeq \epsilon$$

- A haute température il y a autant de spin dans les deux états et changer la température ne change rien. Donc $C_V = 0$. Ici c'est une anomalie (dite de Schottky) en effet dans la plupart des systèmes que l'on va voir après il n'y a pas que deux niveaux mais un nombre "infini" de niveaux ce qui fait que la capacité thermique n'est pas décroissante en générale

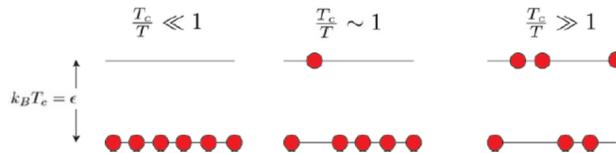


FIGURE 2 – Source les éléments

Avec des calculs :

$$U = \frac{N\epsilon \exp(-\beta\epsilon)}{1 + \exp(-\beta\epsilon)}$$

$$C_v = \frac{N\epsilon^2 k_B}{T^2} \frac{\epsilon \exp(-\beta\epsilon)}{(1 + \exp(-\beta\epsilon))^2}$$

Ce qu'il faut retenir c'est que la physique statistique nous donne des outils pour calculer C_v et qu'il y a une température de gèle en dessous de laquelle on ne peut pas exciter certains modes

2 Capacité thermique des gaz parfaits

2.1 Théorème d'équipartition

Théorème :

Soit un système classique possédant n degrés de liberté quadratiques indépendants à l'équilibre thermodynamique à la température T . Alors chacun de ses degrés de liberté contribue pour $\frac{1}{2}k_B T$ à l'énergie moyenne :

$$\langle E \rangle = \frac{n}{2} k_B T$$

2.2 Le gaz parfait monoatomique

Un gaz parfait monoatomique est constitué de N molécules considéré ponctuelles sans interaction (sauf chocs aux parois). Le hamiltonien décrivant une particules du système est donc le hamiltonien d'une particule libre :

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

En d'autre terme seul le terme cinétique caractérise les particules et chaque particules possède alors 3 degrés de liberté classique, quadratique, indépendant. Le théorème d'équipartition de l'énergie nous permet donc d'écrire :

$$\langle E \rangle = \frac{3N}{2} k_B T$$

D'après la définition de la capacité thermique on a donc :

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \Big|_V = \frac{3N}{2} k_B = \frac{3}{2} nR \text{ et ainsi } C_P = \frac{5}{2} nR$$

$\frac{3}{2}R = 12.6 \text{ J/mol/K}$ Si on regarde la capacité calorifique de l'air par exemple, on ne trouve pas cette valeur (on trouve plutôt $\frac{5}{2}Nk_B$ et $\frac{7}{2}Nk_B$ à plus haute température . C'est parce que l'on peut considérer que l'aire est diatomique, mais qu'est ce que ça change concrètement ?

2.3 Gaz diatomique

On considère le gaz diatomique. Il y a alors plus de degrés de liberté à prendre en compte. En effet on peut écrire le hamiltonien comme :

$$H = H_{cin} + H_{vib} + H_{rot}$$

— La rotation : On peut écrire le hamiltonien :

$$H_r = \frac{L^2}{2I} = \frac{I}{2} \left(\dot{\theta}^2 + \left(\dot{\phi} \sin(\theta) \right)^2 \right)$$

On va donc ajouter deux termes quadratique pour le théorème d'équipartition. De plus on peut définir la température à partir de laquelle on va sentir les effets de la rotation :

$$\frac{\hbar^2}{2I} = k_B T_r$$

T_r est appelé température de gel : en dessous de cette température on n'excite pas les modes de rotation des molécules. On peut estimer sa valeur ($I = md^2$ avec $m = 10^{-27}$ et $d = 10^{-10}$) ou se référer au tableau.

— La vibration : On peut modéliser la liaison intermoléculaire par un potentiel en puits. On peut assimiler le puits comme harmonique aux petites oscillations. Ceci ajoute deux degrés de libertés : d et \dot{d} . De la même manière la condition pour excité ses modes est :

$$\hbar\omega = k_B T_v$$

. Le ω peut être estimer en considérant la courbure du potentiel (Ry/a_0^2) "dans l'approximation de Born Oppenheimer des noyaux fixes" : $\hbar\omega = 0.1 \text{ eV}$. Ou on se réfère au tableau.

On voit qu'à température ambiante seul les degrés de liberté de rotation sont activés.

En vrai il y a des couplages entre les différents degrés de liberté et il existe en plus d'autre degrés de liberté du cortège électronique mais qui n'apparaissent qu'à plus haute température

3 Capacité thermique des solides

3.1 Loi de Dulong et Petit

Dulong et Petit (1819) remarque que la capacité calorifique des solides est universelle. Il la trouve égale à $3Nk_B$. Il trouve qu'elle est indépendante de la température et du solide considéré.

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 3 – Température de Gel DIU

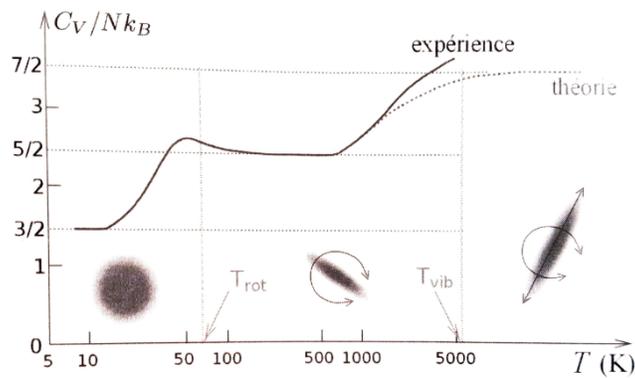


FIGURE 4 – capacité thermique des gaz en fonction de la température.

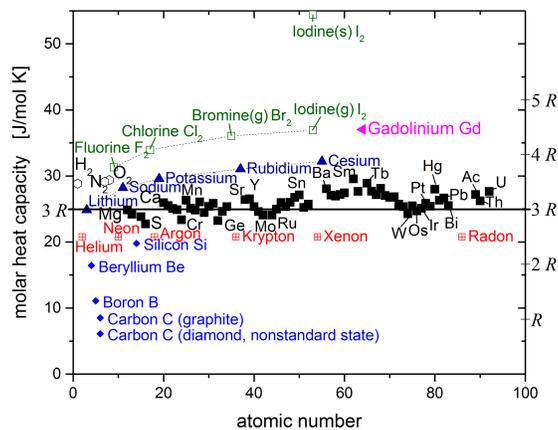


FIGURE 5 – Capacité thermique des solides à température ambiante (source Wikipedia)

On remarque qu'il y a une exception pour le diamant qui semble particulièrement s'éloigner du modèle.

Si on prend la même approche que pour le gaz parfait, on identifie les degrés de liberté qui sont ici les vibrations des atomes autour de leurs position d'équilibre selon les trois directions (x vibration et \dot{x} cinétique selon les 3 direction). On a donc un totale de 6 degrés de liberté quadratique indépendant classique par atome.

$$C = \frac{6N}{2} k_B = 3Nk_B$$

Cependant des mesures ultérieur mettent à défaut ce résultat :

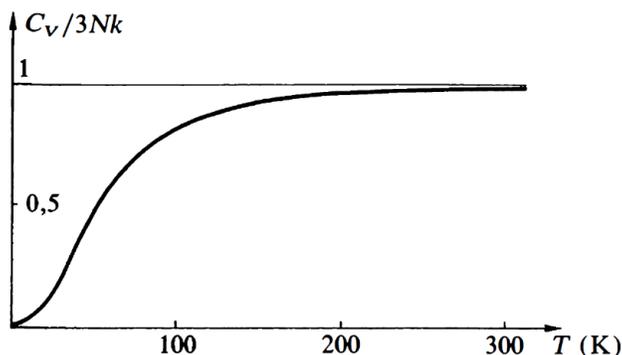


FIGURE 6 – Capacité thermique des solides en fonction de la température (source les Cléments) C'est une représentation schématique. On observe une dépendance en T^3 à basse température et on retrouve Dulong Petit à haute température.

3.2 Modèle d'Einstein de la capacité thermique

Le modèle d'Einstein, établi en 1907, permet de calculer la capacité thermique d'un cristal. C'est un modèle qui utilise une quantification des niveaux d'énergie des atomes. A noter qu'au moment de sa première modélisation, l'oscillateur harmonique quantique est non résolu : on ne connaît notamment pas l'énergie de point 0 des OH.

Hypothèses :

- Les atomes d'un cristal vibrent indépendamment les uns des autres autour de leur position d'équilibre (faire un schéma).
- On considère les vibrations comme étant celles d'oscillateurs harmoniques quantiques de pulsation ω .

Tous les atomes sont supposés identiques et indépendants : on va écrire la fonction de partition pour un atome, et la fonction de partition du système de N atomes sera le produit des fonctions de partition.

Niveaux d'énergie : $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ pour chaque atome, dans chaque direction.

Alors la fonction de partition à un atome s'écrit :

$$\begin{aligned} z_1 &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} \\ &= e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n \\ &= \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \\ &= \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} (e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}})} \\ &= \frac{1}{\sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} \end{aligned}$$

Energie moyenne :

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{E} \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln z_1) \\
&= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln (1 - e^{-\beta\hbar\omega})) \\
&= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})} \\
&= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}
\end{aligned}$$

Capacité thermique :

$$\begin{aligned}
C_V &= \frac{d\langle \mathcal{E} \rangle}{dT} \\
&= \frac{d\beta}{dT} \times \frac{d\langle \mathcal{E} \rangle}{d\beta} \\
&= \frac{-1}{k_B T^2} \hbar\omega \left(\frac{-\hbar\omega e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \right) \\
\Rightarrow C_V &= k_B \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}
\end{aligned}$$

Ainsi, pour N atomes à 3 dimensions,

$$C_V = 3Nk_B \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

A haute température, on retrouve la loi de Dulong-Petit. A basse température, la capacité thermique tend vers 0.

3.3 Bonus1 : modèle de Debye

Aller voir le Diu p. 383... On considère un cristal 1D (atomes reliés par des ressorts) périodique. On trouve avec $\omega_0^2 = k/m$:

$$\omega(\vec{q}) = 2\omega_0 \|\sin(kl/2)\|$$

On peut la tracer et on approxime la relation de dispersion par $\omega = ck$ (hypothèse 1 de Debye). On élargit cela à 3D. Ensuite on reprend le calcul de Einstein et on passe en continu. Quand on passe en continu et que l'on intègre sur ω on a fait intervenir une densité d'état qui dépend de la relation de dispersion approximée par Debye. Le problème c'est que ça ne marche pas... Un problème plus gros encore c'est que quand on intègre uniquement la densité d'état ça ne nous donne pas le nombre d'état... Pour régler ce problème Debye considère qu'il ne faut considérer l'intégrale que pour de faible valeur de ω de sorte que l'intégrale de la densité d'état nous donne $3N$, le nombre d'état (Hypothèse de Debye 2). On peut donc calculer $\langle \mathcal{E} \rangle$ et on déduit $C_V \propto T^3$

Prendre en compte le couplage et écrire une relation de dispersion. Calcul de l'énergie en moyennant sur toute la chaîne atomique, avec :

$$\frac{L}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \rightarrow \int g(\omega) d\omega$$

Debye prend : $g(\omega) = \frac{\omega^2}{\omega_{Debye}^3}$. En vrai, c'est plus compliqué. Une hypothèse forte (en fait c'est plus que si on met pas ça ça diverge...) de Debye est de tronquer l'intégrale jusqu'à ω_{Debye} . Cette troncature est justifiée par le fait que l'intégrale de la densité d'état doit donner $3N$. Or comme il l'a simplifié en disant $\omega \simeq c\|\mathbf{k}\|$, l'intégrale ne converge pas bien. Il la coupe pour retrouver $3N$. Le calcul de $\langle \mathcal{E} \rangle$ met en évidence que $\langle \mathcal{E} \rangle \propto T^4$ et ainsi $C_V \propto T^3$. Ici on explique pourquoi le diamant était hors catégorie, en fait $\hbar\omega_{max} > T_{ambient}$

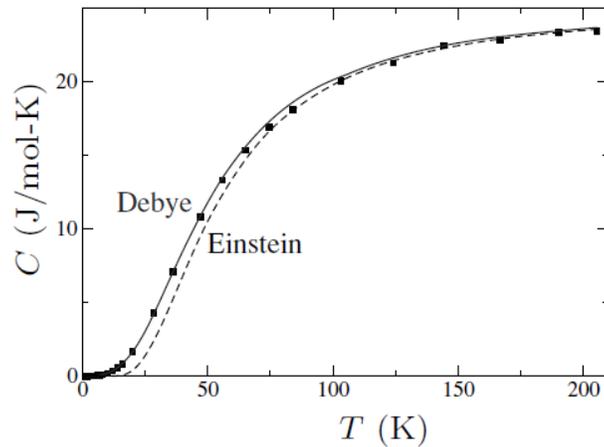


FIGURE 7 – Comparaison Debye Einstein pour l'argent (source oxford solidstate)

3.4 bonus2 : prise en compte des électrons

Nouvelle relation de dispersion en prenant en compte les interactions électroniques entre plus proches voisins, et avec l'approche tight binding : les électrons sont délocalisés. Avec la relation de dispersion, on calcule l'énergie totale des électrons, avec la distribution de Fermi-Dirac. A basse température, on a $C_V^e \propto T$, qui prédomine à basse température. La capacité thermique est celle d'un gaz d'électrons, mais avec un facteur correctif (développement de Sommerfeld).

Conclusion

En conclusion, on a vu que si la thermodynamique classique est une approche suffisante pour des raisonnements et des mesures de capacités thermiques, l'approche statistique (voire quantique) est indispensable pour comprendre l'origine physique des capacités thermiques. Grâce aux modèles développés, on peut estimer les capacités thermiques de gaz en les reliant à des degrés de liberté. Ces modèles ne donnent pas de valeur exactes, car ils sont toujours approximatifs, mais donnent les bonnes tendances et des ordres de grandeur corrects. *Il faut être plus enthousiaste je pense :) genre on peut avec une approche statistique expliquer l'évolution de la capacité thermique. Même plus finalement, les évolution de C_v nous renseigne sur les détaille microscopique des degrés de liberté de nos système (c'est qui est pas évident de prime abord). Il faut cependant garder à l'esprit que le cadre de degrés de liberté indépendant quadratique est très limité et que pour pouvoir mieux rendre compte des système il faut prendre en compte des interactions possible, ce qui complexifie l'étude statistique. Cependant nous pouvons remarquer que, malgré les hypothèse forte de Debye il arrive à très bien rendre compte du comportement de la capacité calorifique des solide à basse température*

En ouverture, on peut parler du modèle de Debye et des électrons si on en n'a pas parlé.