

LC44 - Capacités thermiques : description, interprétations microscopiques

Clément (de la Salle et Colléaux)

15 juin 2020

Niveau : L3

Bibliographie

- ✦ Thermodynamique, *DGLR*
- ✦ Thermodynamique, *BFR*
- ✦ Physique statistique, *DGLR*

Prérequis

- Physique statistique (fonction de partition, ensemble canonique) ☹
- Chaîne d'atomes infinie ☹

Expériences

Table des matières

Table des matières	1
1 Description thermodynamique	2
1.1 Description classique	2
1.2 Propriétés et OdG	3
1.3 Les apports de la thermodynamique statistique	5
2 Capacité calorifique d'un gaz parfait	7
2.1 Gaz parfait mono-atomique	7
2.2 Dominique le gaz parfait diatomique	7
3 Capacité calorifique d'un solide non conducteur	9
3.1 Observations de DULONG-PETIT (1819)	9
3.2 Modèle d'EINSTEIN (1907)	10
3.3 Modèle de DEBYE (1912)	12

Introduction

La capacité thermique d'un corps est une grandeur qui permet de quantifier la possibilité qu'a un corps de stocker ou de restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. Cette notion s'illustre de bien des manières dans la vie courante. Une bouillote remplie d'eau chaude doit son pouvoir réconfortant à la grande capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_{v,m}(H_2O_{(l)}) = 4,185 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il y a donc des intérêts pratiques à savoir définir et mesurer une capacité thermique. La grande capacité calorifique de l'eau 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. Plus précisément, il s'agit de se doter de modèles permettant de comprendre comment la matière stocke l'énergie thermique microscopiquement. Pour comprendre ce phénomène on doit d'abord s'attacher à décrire les systèmes de manière globale pour finir par en donner des descriptions microscopiques qui permettent de retrouver les comportements observés expérimentalement.

1 Description thermodynamique

▲ DGLR, Thermo, p.78

1.1 Description classique

La chaleur absorbée par un système dans une transformation infinitésimale *réversible* δQ^{rev} est égale à :

$$\delta Q^{rev} = T dS$$

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

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

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

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

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

ces coefficients sont des fonctions d'état dépendant de T et des $\{x_j\}$. Il est intéressant de remarquer que $C_{\{x_j\}}$ est une grandeur *extensive*, car S l'est et pas T , et les l_k sont des variables intensives car S et les x_j sont extensives.

On peut ainsi réécrire l'expression de δQ^{rev} :

$$\delta Q^{rev} = C_{\{x_j\}} dT + \sum_j l_j dx_j$$

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

- $C_{\{x_j\}} dT$ représente la quantité de chaleur qu'il faut fournir au système pour augmenter sa température de dT avec tous les x_j maintenus constants

- $l_j dx_j$ est la chaleur qu'il faut fournir au système pour maintenir sa température constante lors d'un accroissement réversible de x_j , les autres paramètres restant constants. Exemple avec $V : l_V dV$ est la quantité de chaleur qu'il faut fournir au système pour maintenir sa température constante lors d'un accroissement réversible dV du volume, les autres variables restant constantes.

Pour les fluides et solides simples à nombre de moles n fixés, on se restreint aux variables (T, V, n) , T n'est pas un x_j . On définit donc notamment C_v la capacité calorifique à volume constant ainsi que l la chaleur latente à volume constant. Pour un système à n moles, on définit souvent la capacité calorifique molaire c_V telle que $C_v = nc_V$

Capacité calorifique liée à une grandeur conjuguée

Il est possible de définir la capacité calorifique d'un système où est maintenue constante la grandeur conjuguée X d'une variable x . Exemple avec (p, V) : il arrive que la seule contribution au travail soit celui que fournit, par variation de volume, un milieu extérieur de pression constante (un réservoir de volume comme l'atmosphère) ce qui est le cas des nombreuses expériences se déroulant à pression atmosphérique. Dans ce cas, on définit alors la capacité calorifique à pression constante C_p qui est alors mieux adaptée :

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

Dans $dU = T dS - p dV$, remplaçons TdS par δQ^{rev} :

$$dU = C_V dT + (l - p)dV$$

d'où on tire directement $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{(V,n)}$. $C_V dT$ s'identifie donc à l'augmentation d'énergie interne du système dans une transition qui fait croître de dT sa température à V fixé.

Avec $dH = T dS + V dp$, il vient de la même manière $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{(p,n)}$

■ *Maintenant qu'on les a bien définies voyons un peu leurs propriétés !*

1.2 Propriétés et OdG

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

On a :

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

On multiplie alors par T :

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

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

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \leftrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.1)$$

d'où la relation de Mayer générale :

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

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

OdG (expérimentaux)

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

Heat capacity for diatomic molecules

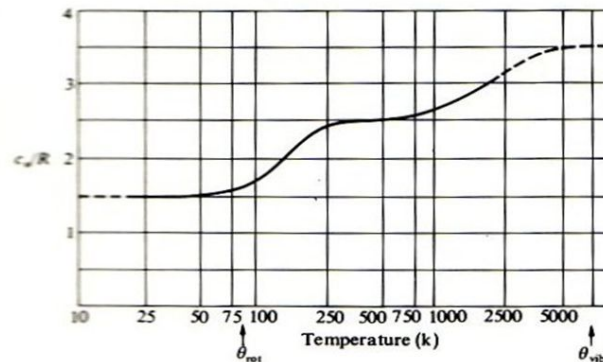


Fig. 12-16 Experimental values of c_v/R for hydrogen as a function of temperature plotted on a logarithmic scale.

FIGURE 1.1 – Diatomique

On va essayer de justifier ces observations à l'aide de considérations microscopiques et de modèles de physique statistique.

Mesure expérimentale des capacités calorifiques

↪ DGLR, Thermo, p.88 , ↪ Perez, p.375

Partons de $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{(V,n)}$, la mesure de C_V se fonde sur la possibilité de délivrer du travail à un système sans modifier V . Il suffit, en principe, d'imposer au système

une transformation *adiabatique* qui maintient constant V tout en mesurant à la fois l'élévation de température dT et le travail fourni par l'extérieur dW . Comme la transformation est adiabatique, on a

$$C_V dT = \delta W \quad (1.2)$$

Expérimentalement, utiliser un générateur électrique permet de fournir un travail connu et ce sans faire varier le volume.

▮ *Ça c'était les résultats de la thermodynamique classique. Penchons-nous maintenant sur les apports de la thermodynamique **quantique** statistique.*

1.3 Les apports de la thermodynamique statistique

Rappels de statistique des petites classes

Soit un système de N particules indépendantes et localisées donc discernables. À l'équilibre, la population de chaque niveau état i est donné par la statistique de Boltzmann : $N_i = N_0 \exp -\beta\epsilon_i$ où on a pris tous les niveaux de dégénérescence 1 pour simplifier. 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 $F = -Nk_B T \ln Z$ avec $Z = \sum_i \exp -\beta\epsilon_i$. L'énergie interne du système s'écrit elle $U = -N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$

On peut alors exprimer la capacité calorifique à volume constante $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{(V,N)}$ grâce à une habile règle de la chaîne :

$$C_V = \frac{N}{k_B \beta^2} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V$$

Adoptons cette description pour décrire un système simple : un **système à deux niveaux d'énergie** de dégénérescence égale à 1. Cela comprend notamment les systèmes de spin 1/2 dans un champ \vec{B} isolé thermiquement.

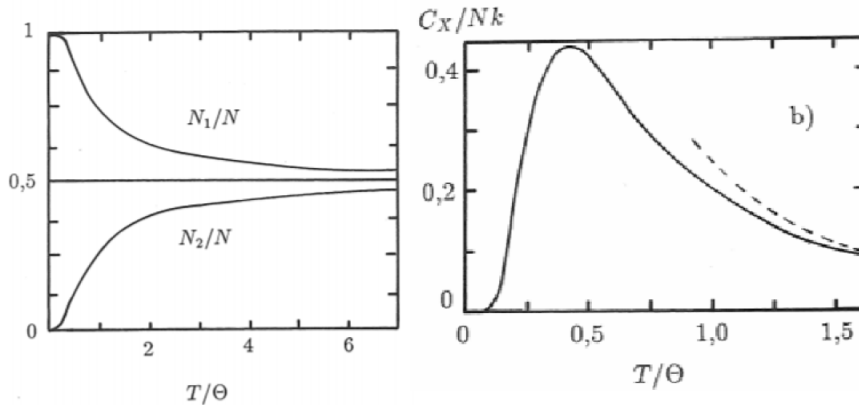


FIGURE 1.2 – Loi de répartition et capacité calorifique pour un système à deux niveaux d'énergie en fonction de $T/T_c = k_B T/\theta$ (dans la source [Zitoun, pp.53-54] $\theta \equiv T_c$)

On travaille avec les énergies $\epsilon_1 = 0$ et $\epsilon_2 = \epsilon$. La fonction de partition Z vaut donc $Z = (1 + \exp -\beta\epsilon)$ ce qui nous permet d'exprimer les populations des états 1 et 2 :

$$N_1 = \frac{N}{1 + \exp -\beta\epsilon} \quad \text{et} \quad N_2 = N - N_1 = \frac{N}{1 + \exp +\beta\epsilon}$$

On retrouve bien les variations de la courbe présentée :

- quand $T \rightarrow 0$, $N_1 = N_2 = N/2$
- quand $T \rightarrow +\infty$, $N_1 = N, N_2 = 0$

Le système passe alors d'un état symétrique en 1 et 2 à un état asymétrique. On introduit alors une température caractéristique autour de laquelle s'effectue le changement d'état. Appelons T_c la température telle que $k_B T_c = \epsilon$, il vient alors $\beta\epsilon = \frac{T}{T_c}$, on retrouve l'idée de température caractéristique : dans l'exponentielle, les limites $T \rightarrow 0, +\infty$ deviennent $T \rightarrow \gg T_c, \ll T_c$. Voyons alors les conséquences de cette température sur la capacité calorifique du système.

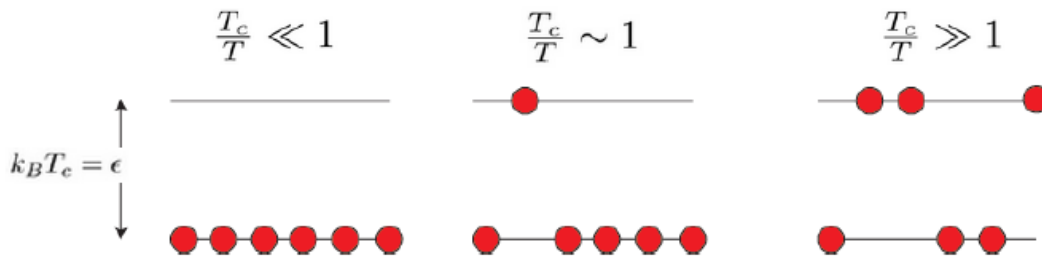


FIGURE 1.3 – Répartition pour un système à deux niveaux

Pour calculer C_V , on a vu qu'on avait besoin de U , eh bien calculons U , de toute façon on a que ça à faire pendant le confinement ! Comme un seul état est d'énergie non-nulle, on a $U = \frac{N\epsilon}{1 + \exp(-\beta\epsilon)}$. On peut alors déterminer C_V par simple dérivation :

$$C_V = Nk_B \frac{\beta^2 \epsilon^2 e^{\beta\epsilon}}{(1 + \exp(\beta\epsilon))^2} = Nk_B \left(\frac{\beta\epsilon/2}{\cosh\left(\frac{\beta\epsilon}{2}\right)} \right)^2 = Nk_B \left(\frac{\frac{T_c}{2T}}{\cosh\left(\frac{T_c}{2T}\right)} \right)^2$$

- Si $T \gg T_c$ alors la capacité calorifique s'annule rapidement en $C_V \sim Nk_B (T/T_c)^2$
- Si $T \ll T_c$ alors la capacité calorifique s'annule en $C_V \sim \frac{Nk_B}{4} (T/T_c)^2$

La fonction passe donc par un maximum à T_{max} proche de T_c : montrer le graphe. Cela correspond à la notion de capacité calorifique on comprend ici que la capacité thermique du système est maximale quand le système est en mesure de pouvoir stocker le plus d'énergie, soit ici lorsqu'une certaine partie de la population du niveau 1 peut peupler le niveau 2 lorsqu'on augmente la température. Ce résultat est généralisable : la capacité calorifique représente la capacité du système à stocker de l'énergie dans des degrés de liberté différents. On obtient alors la notion de **température de gel** : autour d'une certaine température on débloque des degrés de liberté qui vont permettre de stocker de l'énergie sous forme microscopique et donc d'augmenter la capacité calorifique.

On commence à parler de stocker de l'énergie dans des degrés de liberté, c'est l'heure du théorème de l'équipartition.

On considère un système décrit de façon classique et régit par la statistique de Maxwell-Boltzmann. On peut décrire un tel système en contact avec un thermostat par des degrés de liberté **continus** et **classiques**. Le Hamiltonien du système est lui aussi considéré **classique**. Cette dernière hypothèse est vérifiée si l'énergie caractéristique du thermostat $k_B T$ est très grande devant les intervalles entre niveaux d'énergie quantifiés du système.

Théorème de l'équipartition

La valeur moyenne de chaque degré de liberté **classique, quadratique et indépendant** contribue pour $k_B T/2$ à la valeur moyenne de l'énergie du système.

On va appliquer directement ce raisonnement afin de modéliser les capacités calorifiques de gaz et de solides. Il convient de retenir que **la capacité thermique, c'est la capacité qu'ont les systèmes thermo à stocker de l'énergie dans les degrés de liberté microscopiques.**

2 Capacité calorifique d'un gaz parfait

2.1 Gaz parfait mono-atomique

♣ *Physique Statistique, Diu, p.294*

Prenons l'exemple d'un gaz parfait monoatomique. Ce modèle considère que chaque atome est indépendant, et ne subit aucune interaction de la part des autres. Ainsi le Hamiltonien d'un atome s'écrit purement cinétique :

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

On reconnaît alors 3 degrés de liberté donc l'énergie moyenne pour un atome est

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

Et ainsi pour tout le gaz

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

On reconnaît au passage la première loi de JOULE qui énonce que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.

┌ *Mais pour l'air à température ambiante, on mesure plutôt $5/2 N k_B$ voire $7/2 N k_B$ lorsque la température augmente (cf. courbe)...*

2.2 Dominique le gaz parfait diatomique

♣ *Physique statistique, p.332*

Et bien oui Jamy, ça c'est parce que le gaz est diatomique, tout le monde le sait ! (dioxygène et diazote)... Mais qu'est-ce que ça peut bien changer qu'il y ait un ou deux atomes ?...

Et bien c'est très simple Fred, ça change que de nouveaux degrés de liberté apparaissent dans le Hamiltonien ! Maintenant, la particule ne fait pas que translater, elle peut aussi vibrer ou tourner !

Bonus

En vrai il y a aussi des degrés de liberté dus aux mouvements des cortèges électroniques, mais il ne se manifestent qu'à des températures vraiment hautes ! Vers 12 000 K !

Vibration

Si on note d la distance qui sépare les deux atomes, on montre qu'elle peut prendre une certaine valeur à l'équilibre (cf. potentiel ci-dessous). Dans le cadre des petites oscillations, on assimile le puits à un puits harmonique. On modélise donc la molécule par un oscillateur harmonique, ce qui ajoute deux degrés de liberté : d et \dot{d} .

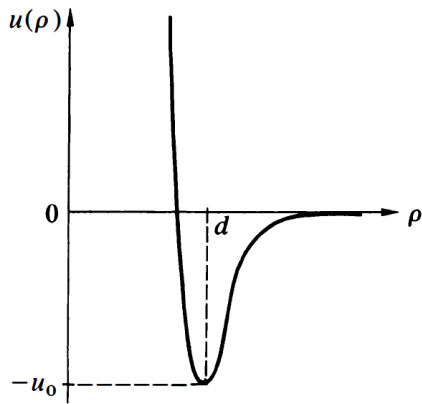


FIGURE 1
Énergie potentielle d'une molécule diatomique en fonction de la distance ρ entre les deux noyaux, dans l'approximation de Born-Oppenheimer (la répulsion électrostatique entre les noyaux est incluse dans l'énergie potentielle; c'est elle qui est responsable de la remontée rapide de la courbe aux courtes distances).

FIGURE 2.1 – Issu du DGLR aka Diu

Par contre ces degrés ne sont excités que lorsque la température devient suffisamment élevée! D'où l'allure la deuxième bosse sur la courbe $C_V = f(T)$. En notant ω_v la pulsation propre associée au puits, on pose

$$k_B T_v = \hbar \omega_v$$

Ainsi T_v apparaît comme la température à partir de laquelle la vibration se fait sentir.

Rotation

L'énergie cinétique de rotation d'une molécule linéaire s'écrit

$$H_r = \frac{\mathbf{L}^2}{2I} = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right)$$

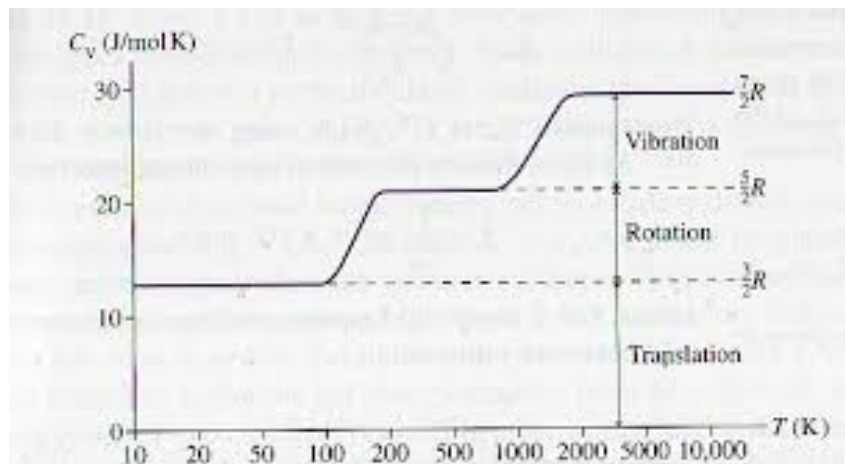
On a donc bien deux termes quadratiques qui s'ajoutent au Hamiltonien. D'où un saut de $3/2 N k_B$ dans la courbe. De même, on peut définir une température à partir de laquelle, cet effet se fait sentir :

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

Ces températures sont appelés température de gel... En dessous d'elles, les degrés de liberté sont gelés donc n'interviennent plus dans la capacité calorifique.

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 2.2 – Températures de gel pour différents gaz diatomiques. On remarque par exemple déjà qu'à température ambiante, c'est juste la rotation qui est excitée. La comparaison des T_v nous renseigne sur la force relative des liaisons et la comparaison des T_r nous renseigne sur les moments d'inertie des molécules... Par exemple la liaison D-D est moins forte que la liaison H-H (T_v plus faible) et la molécule D₂ étant plus grosse, on retrouve que son moment d'inertie est supérieur, donc T_r plus faible.



3 Capacité calorifique d'un solide non conducteur

↪ *Diu, Thermostat p.378*

Solides conducteurs

Dans le cas des solides conducteurs, on a un terme en T dans la capacité calorifique dû aux électrons.

3.1 Observations de DULONG-PETIT (1819)

L'étude des solides est étudié et une relation particulièrement intéressante est mesurée par DULONG et PETIT début XIX^e.

DULONG et PETIT remarquent que la capacité calorifique des solides est universelle et égale à $3Nk_B$. Universelle ça veut dire en particulier indépendante de la température et du solide considéré.

La capacité calorifique des solides provient des vibrations des atomes autour de leurs positions d'équilibre. BOLTZMANN avait déjà compris ça en 1896, il choisit de modéliser chaque atome du cristal par un oscillateur harmonique. Chaque atome a alors 6 degrés de liberté (3 pour l'espace et 3 pour la vitesse), le théorème d'équipartition nous donne alors directement la loi expérimentale de DULONG et PETIT

$$C = 6 \times \frac{1}{2} N k_B T = 3 N k_B$$

Mais des mesures plus tard viennent nous embêter :

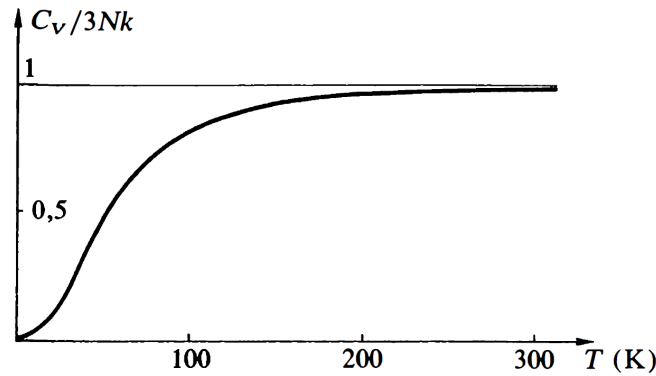


FIGURE 3.1 – Schématisation de l'évolution de la capacité calorifique d'un solide avec la température. À basse température, on a une évolution en T^3 et à haute température, on retrouve la loi de DULONG et PETIT. On remarque qu'à température ambiante, on est dans le régime de saturation.

Cette décroissance de la capacité calorifique n'est pas expliquée et il faudra attendre EINSTEIN et les tout début de la mécanique quantique pour la modéliser...

3.2 Modèle d'EINSTEIN (1907)

Ce que propose EINSTEIN, c'est de reprendre le modèle de BOLTZMANN en y ajoutant un zeste de mécanique quantique.

Champ moyen

Le modèle de BOLTZMANN est une approximation de champ moyen... En effet, il est évident que les interactions entre atomes dans un solide ne sont pas négligeables. Cependant on considère bel et bien que les atomes vibrent indépendamment les uns des autres. On modélise l'actions du cristal sur un atome comme un potentiel harmonique, ce qui est acceptable dans le cadre de petits mouvements autour d'une position d'équilibre.

On peut alors écrire le hamiltonien pour un atome, sachant que les états propres sont quantifiés par des entiers (n_x, n_y, n_z) :

$$h = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} k \mathbf{r}^2$$

$$h = \hbar \omega_E \left(\left(n_x + \frac{1}{2} \right) + \left(n_y + \frac{1}{2} \right) + \left(n_z + \frac{1}{2} \right) \right) \quad \text{avec} \quad \omega_E = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Ainsi la fonction de partition pour un seul atome est :

$$z = \sum_{n_x, n_y, n_z=0}^{+\infty} e^{-\beta(n_x+n_y+n_z+3/2)\hbar\omega_E}$$

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

$$z = \left(\frac{1}{2\text{sh } 1/2\beta\hbar\omega_E} \right)^3$$

Ensuite on fait l'hypothèse d'un cristal parfait (c'est-à-dire infini et périodique) et monoatomique... Ceci nous permet d'écrire que tous les atomes sont équivalents, ils sont tous soumis à la même forme de potentiel. De plus, avec l'hypothèse de champ moyen, et puisque les particules sont discernables (on peut assigner à chaque atome une position précise), la fonction de partition totale du système s'écrit :

$$Z = z^N = \left(\frac{1}{2\text{sh } 1/2\beta\hbar\omega_E} \right)^{3N} = y^{3N}$$

On en déduit dès lors une énergie moyenne (ensemble canonique) :

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z$$

$$\langle E \rangle = -3N \frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial\beta}$$

$$\langle E \rangle = -3N \frac{1}{y} \left(-\frac{\hbar\omega_E}{2} y \coth 1/2\beta\omega_E \right)$$

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

Puis il vient l'expression de la capacité calorifique, selon sa définition statistique :

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle$$

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\text{sh } 2\beta\hbar\omega_E}$$

On est amenés à définir la température d'EINSTEIN T_E telle que

$$\hbar\omega_E = k_B T_E$$

De façon à écrire

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{2T} \right)^2 \frac{1}{\text{sh } T_E/2T}$$

On retrouve bien quelques observations expérimentales :

$$C_V \xrightarrow{T \ll T_E} 0$$

$$C_V \xrightarrow{T \gg T_E} 3Nk_B$$

Attention

Je me fais souvent avoir : T est au dénominateur dans le sh ! C'est donc à la limite $T \gg T_E$ qu'on peut faire le développement limité de sh !

Remarque

La décroissance vers 0 est bien d'origine quantique mais sa forme exponentielle est directement liée au fait que le quantum d'énergie $\hbar\omega_E$ est non nul... *⚡ Physique Statistique, Diu, p.382*

| Par contre on ne retrouve pas la loi en T^3 à basse température...

3.3 Modèle de DEBYE (1912)

En fait l'hypothèse selon laquelle les atomes sont indépendant est trop grossière... On sait que si un atome s'écarte de sa position d'équilibre, il va exercer une force sur ses voisins et ainsi de suite. On observe même la propagation d'ondes qui ne peuvent évidemment pas être expliquées sans prendre ce type d'interaction en compte.

Le calcul de la relation de dispersion nous donne alors

$$\omega(k) = 2\omega_0 |\sin^{1/2}ka|$$

Choix dans la leçon

J'ai mis en pré-requis le calcul de la relation de dispersion pour une chaîne d'atomes, mais au besoin c'est bien fait ici *⚡ Physique Statistique, Diu, p.383*.

Rappel : Les atomes sont reliés à leurs deux voisins par des ressorts de raideur $m\omega_0^2$.

Remarque

Pour de faible vecteur d'onde k , on retrouve une relation non-dispersive, on parle de mode acoustique

On peut alors faire les remarques suivantes :

- Dans les conditions périodiques, le vecteur d'onde est quantifié : $k_n = \frac{2\pi n}{Na}$. Il y en a donc N dans la première zone de BRILLOUIN
- On peut définir des combinaisons linéaires des positions x_q des atomes qui vérifient des équations d'oscillateur harmonique de pulsation $\omega(k_n)$. Ces combinaisons sont appelées **modes normaux** ou **modes propres** et sont au nombre de N .

Calcul

En gros on pose ces N nouvelles variables :

$$\xi(k, t) = \sum_{q=1}^N e^{iqka} x_q(t) \implies \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -\omega(k)^2 \xi$$

Le problème revient donc (par changement de base $x_q \rightarrow \xi(k_n)$) au même problème qu'EINSTEIN, mais avec N oscillateurs chacun avec une pulsation différente!

Pour EINSTEIN, tous les oscillateurs ont les même pulsations propres :

$$\begin{pmatrix} \omega_E \\ \omega_E \\ \omega_E \\ \vdots \\ \omega_E \end{pmatrix}$$

Pour DEBYE, les oscillateurs ont des pulsations propres différentes :

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 2\omega_0 \sin \pi/N \\ 2\omega_0 \sin 2\pi/N \\ \vdots \\ 2\omega_0 \sin (N-1)\pi/N \end{pmatrix}$$

On généralise ce résultat en 3D en introduisant la polarisation des modes normaux $\lambda = 1, 2, 3$, ce qui permet de reprendre le hamiltonien d'EINSTEIN : un micro-état est caractérisé par un jeu de $3N$ entiers $\{n_{\mathbf{k},\lambda}\}$ des sorte que le hamiltonien soit :

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

En fait ça sert à rien de poser ça je crois... L'idée c'est qu'on suppose que N est très grand donc on peut passer à la limite continue en notant $\rho(\omega)$ la densité de modes normaux (c'est-à-dire que $\rho(\omega)d\omega$ est le nombre de mode normaux entre ω et $\omega + d\omega$) et en considérant ces modes normaux comme des Bosons (phonons = modes de vibration = bosons) :

$$\langle E \rangle = \int \rho(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

Approximation de DEBYE

L'idée est de considérer que la relation de dispersion est linéaire pour tous les modes normaux, on en déduit

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

Où c est la vitesse des moyenne des phonons :

$$c = a\omega_0$$

Et la valeur limite de $3N$ modes normaux se traduit par l'existence d'une pulsation limite ω_D appelée **pulsation de DEBYE** telle que

$$\int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega = 3N \quad \omega_D = c \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

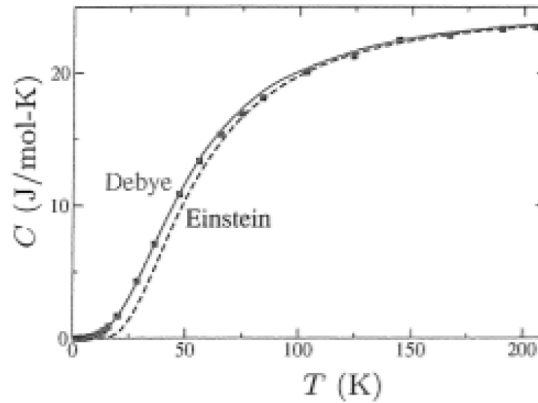
On a alors

$$\langle E \rangle = 9Nk_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)^2} dx$$

Puis

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

On retrouve alors DULONG-PETIT à haute température ainsi que l'évolution en T^3 à basse température! GG



Conclusion

On peut allègrement oublier des étapes dans le calcul précédent et en parler en conclusion afin de lancer les questions.

Questions

Unité de C_v ? Unité de S ?

Pourquoi au premier ordre C_v est linéaire en T ? (modèle de DEBYE)

Nombre d'électrons excités en T et il gagne une énergie en T , donc l'énergie monte en T^2

questions sur le modèle du gaz parfait, la notion de particules ponctuelles, le passage à Van der Waals et le covolume.

De plus, les aller-retours entre les modèles théoriques et les valeurs expérimentales ont été appréciés.

Cette section sur la détermination des capacités thermiques dans les gaz et les liquides n'est pas exigible, voire facultative compte tenu du rapport du jury. C'est sans doute ici que l'on peut gagner un peu de temps. La dernière sous-partie sur l'intérêt de la connaissance du comportement des capacités calorifiques était très intéressante et permettait de faire une jolie transition vers les modèles microscopiques utilisant le formalisme de la physique statistique.

Dans la partie sur les solides, il faut bien noter que la loi de Dulong et Petit est une loi expérimentale.

limites quantiques du théorème d'équipartition

Questions sur les degrés de liberté 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 C_p 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)