

Capacités thermiques

I. Définitions

La *capacité thermique* correspond à l'énergie qu'il faut apporter à un système thermodynamique pour élever sa température de 1K.

Définition issue du dictionnaire de physique de R.TAILLET :

La capacité calorifique est la caractéristique d'un corps reliant ses variations de température dT aux transferts thermiques δQ échangés avec l'extérieur, au cours d'une transformation, selon :

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Par application du premier principe de la thermodynamique, on trouve que :

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

Remarque : Pour rappel, le premier principe stipule qu'il existe une fonction d'état, appelée énergie interne et notée U telle que : $dU = \delta W + \delta Q$.

II. Capacités thermiques des gaz

1) Relation de Mayer et coefficient adiabatique

Par définition de l'enthalpie, $H = U + PV$, on a à pression constante :

$$dU = -PdV + \delta Q \Rightarrow dH = \delta Q$$

Ainsi, la capacité thermique à pression constante est donnée par :

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$$

Pour un gaz parfait, on a les deux lois de Joule qui donnent :

$$dU = C_v dT \text{ et } dH = C_p dT$$

La relation de Mayer stipule que : $C_p - C_v = nR$.

Démonstration :

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV)$$

$$\text{Or, d'après la loi des gaz parfaits, } PV = nRT$$

$$\text{Donc, } dH - dU = nRdT \Leftrightarrow (C_p - C_v)dT = nRdT$$

$$\text{En simplifiant par } dT \text{ on trouve } C_p - C_v = nR$$

Qed

2) Retour sur les lois de Joule

La démonstration de la première loi de Joule repose sur l'utilisation du théorème d'équipartition de l'énergie pour un gaz parfait. Ainsi, une fois admis que $dU = C_v dT$, il est facile d'admettre que $dH = C_p dT$.

En effet, $H = U + PV$, donc $dH = dU + d(PV) = C_v dT + nR dT = (C_v + nR) dT$ en utilisant la loi des gaz parfaits.

3) Capacité thermique pour un gaz parfait

Pour déterminer l'expression de la capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait, nous allons utiliser le théorème d'équipartition de l'énergie qui stipule que chaque degré de liberté quadratique contribue pour $\frac{1}{2}k_B T$ à l'énergie interne du système.

a. Cas d'un gaz parfait monoatomique

Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, il existe uniquement 3 degrés de liberté quadratique indépendant (liés à la translation).

Ainsi, pour un gaz parfait monoatomique,

$$U = \frac{3}{2}k_B T \Rightarrow C_v = \frac{3}{2}k_B$$

b. Cas d'un gaz parfait diatomique

Le cas de ce type de gaz est plus complexe. En effet, le nombre de degré de liberté quadratique dépend de la température à laquelle on le considère.

En effet, 7 degrés de libertés sont nécessaires pour décrire un gaz parfait diatomique :

- 3 degrés de liberté de translation,
- 2 degrés de liberté de rotation,
- 2 degrés de liberté de vibration

Ainsi, si on considère la gaz à une température :

- inférieure à $T_{rotation} < T_{vibration}$ alors $U = \frac{3}{2}k_B T \Rightarrow \frac{3}{2}k_B$,
- comprise entre $T_{rotation}$ et $T_{vibration}$ alors $U = \frac{5}{2}k_B T \Rightarrow \frac{5}{2}k_B$,
- supérieure à $T_{vibration}$ alors $U = \frac{7}{2}k_B T \Rightarrow \frac{7}{2}k_B$,

On définit la température rotationnelle à partir de :

$$k_B T_{rotation} = \frac{\hbar^2}{2I} \text{ où } I \text{ est le moment d'inertie moléculaire}$$

On définit la température vibrationnelle à partir de :

$$k_B T_{vibration} = h\nu = h\sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ où } \mu \text{ est la masse réduite}$$

Ainsi, on peut observer jusqu'à trois paliers en traçant l'évolution de la capacité thermique à volume constant d'un gaz parfait diatomique en fonction de la température.

c. Coefficient adiabatique

On définit le coefficient adiabatique comme :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Pour un gaz parfait diatomique, on s'attend donc à haute température pour le dihydrogène à :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{9}{7}$$

Cependant à température ambiante, on mesure expérimentalement pour le dihydrogène $\gamma \approx 1,4 \approx \frac{7}{5}$. Il y a donc des états gelés.

d. Ordre de grandeur et évolution

Le tableau suivant présente les ordres de grandeur de températures rotationnelle et vibrationnelle. Ces valeurs sont issues du livre de physique statistique de C.TEXTIER.

| Molécule | $T_{rotation}$ | $T_{vibration}$ | Molécule | $T_{rotation}$ | $T_{vibration}$ |
|----------|----------------|-----------------|----------|----------------|-----------------|
| H_2 | 85,3 K | 6215 K | HD | 64,0 K | 5382 K |
| O_2 | 2,1K | 2256 K | N_2 | 2,9 K | 33374 K |
| CO | 2,8K | 3103K | CL_2 | 0,35 K | 808K |

TABLE 1 – Températures caractéristiques de gaz diatomiques

Ainsi, on constate qu'à températures ambiantes, le degré de vibration est en général gelé tandis que la rotation se comporte classiquement et contribue pleinement.

On peut tracer des courbes permettant de mettre en évidence le dégel du degré de liberté vibrationnel.

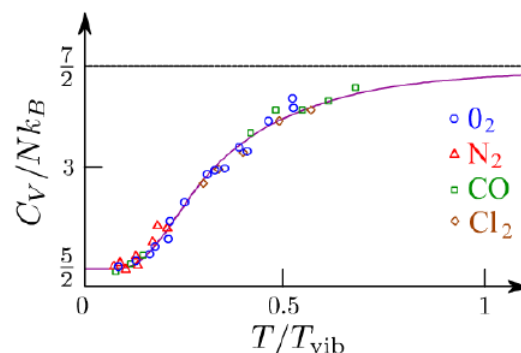


FIGURE 1 – Contribution vibrationnelle à la capacité thermique de divers gaz diatomiques

Source : *Physique statistique. C.TEXTIER. Dunod*

En général le gel du degré de liberté de rotation s'observe à trop basses températures pour être facilement observé car la liquéfaction du gaz se produit au-dessus de $T_{rotation}$. Cependant, le dihydrogène est suffisamment léger pour que le phénomène soit observé.

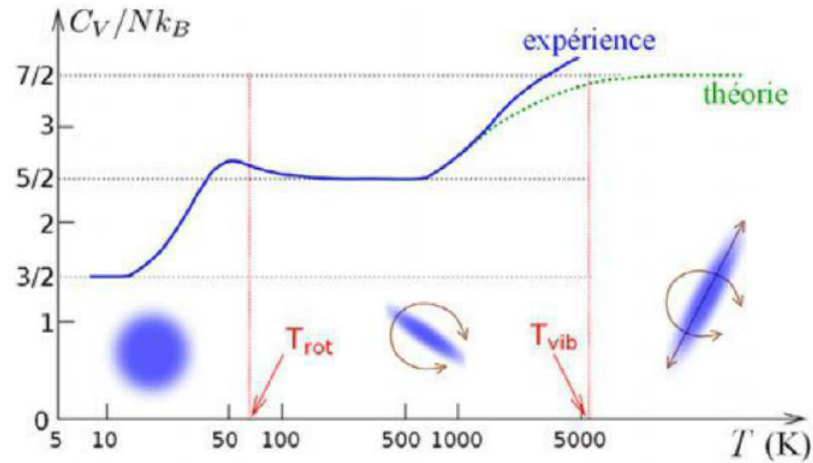


FIGURE 2 – Capacité thermique du dihydrogène deutéré

Source : *Physique statistique. C.TEXTIER. Dunod*

Sur cette courbe, on voit clairement l'apparition des plateaux correspondant au seul degré de liberté de translation et un second plateau correspondant à la translation et à la rotation. Cependant, une structure plus riche semble apparaître à haute température.

e. Les limites du modèle

Dans le modèle développé jusqu'à maintenant, les degrés de liberté électronique étaient laissés de côté. En effet, si la température est suffisante ces derniers degrés de liberté peuvent être excités grâce aux fluctuations thermiques.

En pratique, les énergies liées à ces degrés de liberté sont de l'ordre de 1 à 10 eV, soit des températures proches de 11 600 K. Cependant, ceci peut expliquer l'écart entre la courbe expérimentale et les prévisions théoriques sur la figure précédente.

Il est également à noter que les interactions (pas prises en compte dans le modèle développé précédemment) peuvent elles aussi contribuer aux capacités thermiques.

III. Capacités thermiques des solides

1) La loi de Dulong et Petit

En 1819, le physicien et chimiste français Pierre Louis Dulong et un physicien français Alexis Thérèse Petit mesurent la capacité thermique de divers éléments chimiques solides.

On applique le théorème d'équipartition de l'énergie à un solide. Celui-ci possède six degrés de liberté quadratique (3 de position et 3 d'impulsion). Ainsi,

$$U = 3k_B T \Rightarrow C_v = 3k_B$$

La dernière égalité constitue la loi de Dulong et Petit.

Cette loi donne une capacité thermique indépendante de la température pour les solides. Cependant, expérimentalement, on observe que la capacité thermique varie avec la température. De plus, à basse température cette capacité thermique est en T^3 . Comment expliquer ce désaccord ?

2) Modèle d'Einstein

Ce modèle est proposé en 1907 par A.EINSTEIN. Ce modèle permet de décrire la contribution des vibrations du réseau à la capacité thermique d'un solide cristallin. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- chaque atome de la structure est un oscillateur harmonique quantique 3D,
- les atomes vibrent à la même fréquence, contrairement au modèle suivant : modèle de Debye

En mécanique quantique, l'énergie associée à un oscillateur harmonique est :

$$\forall m \in \mathbb{N}^* E_m = \hbar\omega \left(m + \frac{1}{2} \right)$$

La fonction de partition pour un unique oscillateur est donc donnée par :

$$z = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\beta E_m} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_m \left(e^{-\beta\hbar\omega} \right)^m = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right)}$$

Ainsi, pour N oscillateurs tridimensionnels,

$$Z = z^{3N}$$

De plus, l'expression de l'énergie est donnée par :

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z) = -3N \frac{\partial \ln(z)}{\partial \beta} = \frac{3N\hbar\omega}{2} \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) = \frac{3N\hbar\omega}{2} \coth \left(\frac{T_E}{2T} \right)$$

Dans l'expression précédente, T_E est la température d'Einstein qui vaut par définition :

$$T_E = \frac{\hbar\omega}{k_B}$$

Ainsi, on peut calculer la capacité thermique à volume constant comme :

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial T}$$

Pour détailler les calculs, on pose :

$$u = \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial T} = -\frac{\hbar\omega}{2k_B T^2}$$

De plus,

$$E = \frac{3N\hbar\omega}{2} \frac{\cosh(u)}{\sinh(u)} = \frac{3N\hbar\omega}{2} \frac{\sinh^2(u) - \cosh^2(u)}{\sinh^2(u)} = -\frac{3N\hbar\omega}{2} \frac{1}{\sinh^2(u)}$$

Ainsi,

$$C_v = \frac{3N}{4} \times \frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \times \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)} = \frac{3Nk_B}{4} \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \times \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{T_E}{2T} \right)}$$

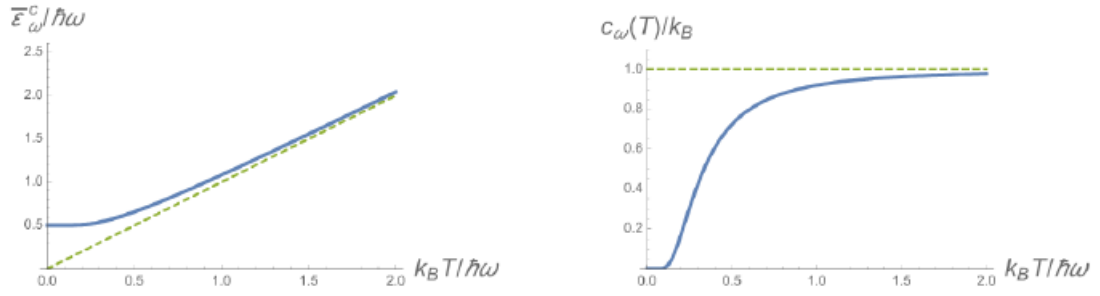


FIGURE 3 – Énergie moyenne (à gauche) et capacité thermique (à droite) dans le modèle d'Einstein. Les résultats classiques sont en tirets.

Source : *Physique statistique. C.TEXTIER. Dunod*

a. Limites à hautes températures

Pour des hautes températures, on peut écrire :

$$C_v \approx \frac{3Nk_B}{4} \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{1}{\left(\frac{T_E}{2T} \right)^2} \approx 3Nk_B$$

On retrouve, à hautes températures, la loi de Dulong et Petit pour N oscillateurs.

b. Limites à basses températures

Dans ce cas, on peut écrire :

$$C_v \approx \frac{3Nk_B}{4} \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \exp \left(-\frac{T_E}{2T} \right) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

Cependant, avec ce modèle, on ne retrouve pas une décroissance de la capacité thermique à basses températures en T^3 . Il faut donc revoir une hypothèse du modèle : à savoir le fait que tous les oscillateurs vibrent à la même fréquence.

3) Le modèle de Debye

Ce modèle est développé en 1912 par Peter Debye, physicien et chimiste néerlandais, afin d'expliquer le comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit, les phonons.

Cette fois, on considère toujours des oscillateurs harmoniques mais vibrant à différentes fréquences, donc :

$$z_i = \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega_i}{2} \right)} \text{ et } Z = \prod_{i=1}^{3N} z_i$$

Ainsi,

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{2} \coth \left(\frac{\hbar \omega_i}{2k_B T} \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar \omega_i}{2} + \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} \right)$$

Démonstration :

$$E = \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}\right) = \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{2} \frac{e^{\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}} + e^{-\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}}}{e^{\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}}} = \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{2} \left(1 + \frac{2e^{-\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}}}{e^{\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}}}\right)$$

$$\Leftrightarrow E = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1}\right)$$

Qed

De plus, on peut également calculer l'énergie par passage au continu comme :

$$E = \int_{\omega=0}^{\omega_{max}} d\omega \rho(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right)$$

Le premier terme correspond à ce que l'on appelle communément l'énergie *du vide*.

Ainsi, la capacité thermique est donnée par :

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \int_0^{\omega_{max}} d\omega \rho(\omega) c_\omega(T) = k_B \int_0^{\omega_{max}} d\omega \rho(\omega) \left(\frac{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}\right)^2$$

a. Limite de hautes températures

Ce cadre est défini par $T \gg \frac{\hbar\omega_{max}}{k_B}$.

Dans cette limite, la fonction $c_\omega(T)$ est très large à l'échelle de la densité de modes et on peut simplement la remplacer par k_B .

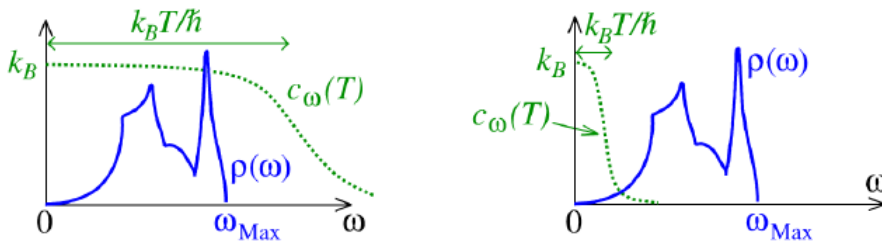


FIGURE 4 – Les deux fonctions intervenant dans l'intégrale

Source : Physique statistique. C.TEXTIER. Dunod

Ainsi,

$$C_v \approx k_B \int_0^{\omega_{max}} d\omega \rho(\omega) \approx 3Nk_B$$

On retrouve la loi de Dulong et Petit.

b. Densité de modes

Dans les solides il existe 3 modes de propagation différents : deux transverses et un longitudinal, donc $\rho(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \times 3$.

De plus, dans la limite des basses fréquences $\omega = kc_s$.

$$\rho(\vec{k})d^3\vec{k} = \rho(\omega)d\omega = \frac{V}{8\pi^3} \times 3 \times 4\pi \frac{\omega^2}{c_s^2} \times \frac{d\omega}{c_s}$$

Ainsi,

$$\rho(\omega) \approx \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2$$

c. Limite à basses températures

Ainsi,

$$C_{ev}(T) \approx k_B \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^\Lambda d\omega \omega^2 \left(\frac{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \right)^2$$

Dans cette intégrale, Λ correspond à la pulsation maximale pour laquelle le comportement $\rho(\omega) \propto \omega^2$ est encore valable.

Ainsi,

$$C_v(T) \approx k_B \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \left(\frac{2k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\frac{\hbar\Lambda}{2k_B T}} \frac{dx x^4}{\sinh^2 x} \approx k_B \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \left(\frac{2k_B T}{\hbar} \right)^3 \underbrace{\int_0^\infty \frac{dx x^4}{\sinh^2 x}}_{\frac{\pi^4}{30}}$$

Dans cette formule on a fait le changement de variable $x = \frac{\hbar\omega}{2k_B T}$.

Ainsi,

$$C_v(T) \approx k_B \frac{2\pi^2 V}{5} \left(\frac{k_B T}{\hbar c_s} \right)^3$$

On retrouve le comportement expérimental en T^3 à basses températures.

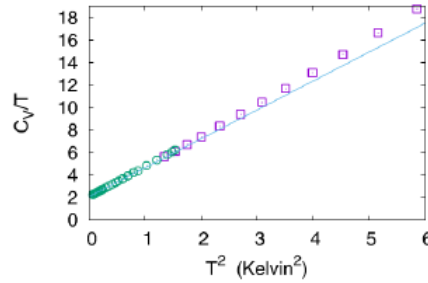


FIGURE 5 – Capacité thermique du potassium

Source : *Physique statistique. C.TEXTIER. Dunod*

d. Retour sur le modèle de Debye

Ce que nous avons présenté est une variante du modèle de Debye. En effet, en 1912, Debye proposait de prendre le modèle suivant :

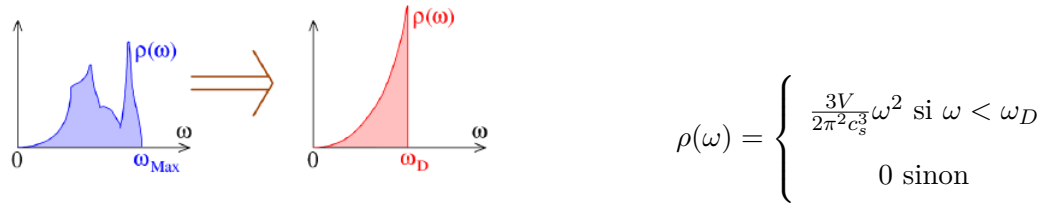


FIGURE 6 – Modèle de Debye
Physique Statistique. C.TEXTIER. Dunod

ω_D étant la *pulsation de Debye* définie à partir de la règle de la somme :

$$\int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 = 3N \Rightarrow \omega_D = c_s (6\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$$

On définit également une *température de Debye* comme :

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$$

On trouve alors :

$$C_v(T) \approx \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

Les solides sont donc souvent caractérisés par leur température de Debye.

e. Bilan : comparaison des différents modèles

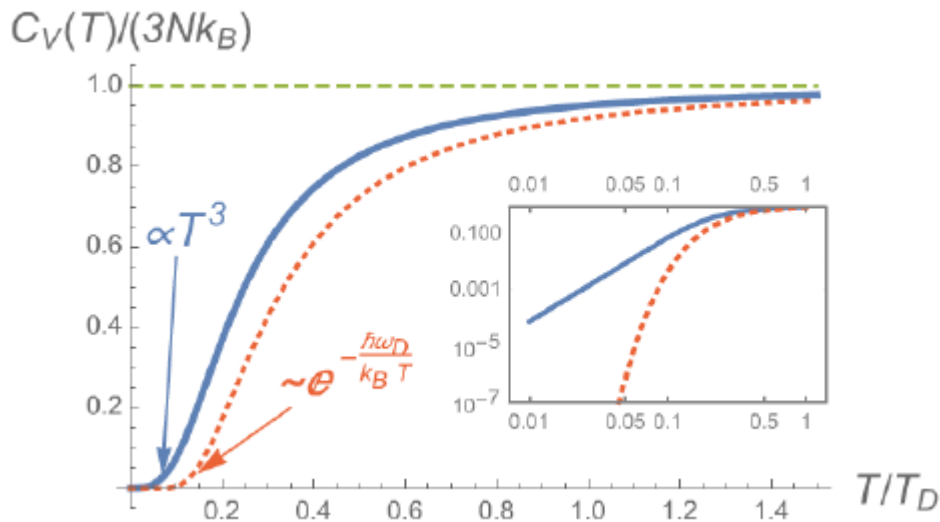


FIGURE 7 – Comparaison des différents modèles

Source : Physique statistique. C.TEXTIER. Dunod