

Titre : Capacité thermique : Description & interprétation microscopique

Présentée par : Guilhem Mariette

Rapport écrit par : Izia Pétillon

Correcteur : Gwendal Feve

Date : 02/03/2021

Bibliographie		
Titre	Auteurs	Éditeur
Physique des solides	Neil W. Ashcroft & N. David Mermin	EDP Sciences, pp. 550-552
https://lewebpedagogique.com/mpmlj/files/2017/08/phys-stat.pdf		
http://ilm-perso.univ-lyon1.fr/~cadessi/CM_phys-solide.pdf		
http://www.lerepairedessciences.fr/sciences/agregation_fichiers/LECONS/PHYSIQUE/lp_51.pdf		

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon :

L3

Pré-requis :

- Théorème d'équipartition de l'énergie
- Théorème de Bloch
- Statistique de Bose-Einstein

Plan :

Intro (1')

I/ Capacité thermique d'un gaz

Définition de la capacité thermique

Gaz parfait au 19ème siècle

(2')

1) Relation de Mayer :

Définition de l'enthalpie $H = U + PV$

On en déduit la Relation de Mayer : (dérivation et équation du gaz parfait)

$C_p = C_v + nR$ On a besoin de connaître seulement l'énergie interne du gaz

(6')

2) Quantification des degrés de liberté (ddl):

(Courbes expérimentales)

Théorème d'équipartition de l'énergie :

$$U = N * d d l * k_b \frac{T}{2}$$

Monoatomique : 3 degrés de liberté de translation

$$C_V = \frac{3}{2} nR$$

$$C_P = \frac{5}{2} nR \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} = 1.66$$

Observation : On ne peut exciter des énergies $k_b T_{dégel} = \hbar \omega$ sinon les degrés de liberté sont gelés.

Diatomique : 7 degré de liberté au maximum, à température ambiante, $\gamma = 1.44$

À haute température, $\gamma = 1.29$

Exemple du CO₂ et explication de la propriété de gaz à effet de serre.

(12')

II/ Capacité thermique d'un solide

Courbes expérimentales

Isolants $C_V \propto T^3$ pour $T \rightarrow 0$ et Conducteurs : $C_V = A*T + B*T^3$

Phases condensées $C_P \simeq C_V = C$

(14')

1) Loi de Dulong-Petit :

À haute température :

Théorème de l'équipartition de l'énergie :

Degré de liberté : 3 (positions) + 3 (impulsions) = 6

$$U = 3Nk_b T \rightarrow C_V = 3Nk_B \text{ Loi de Dulong Petit}$$

Loi non valable à faible température, d'autres modèles ont ensuite été proposés : Einstein (origine quantique du phénomène), mais ne permet pas d'expliquer l'allure en T^3 .

2) Modèle de Debye : Capacité thermique du réseau (17')

a) Relation de dispersion :

Observation : $C_V \propto T^3$ pour $T \rightarrow 0$

Modèle du réseau à 1D avec atomes reliés par des ressorts

$$V_n = \frac{1}{2} K * (U_n - U_{n-1})^2 + \frac{1}{2} K (U_n - U_{n+1})^2 \text{ plus proches voisins}$$

$$\text{Dynamique : } m \frac{d^2 U_n}{dt^2} = -K(2U_n - U_{n-1} - U_{n+1})$$

$$U_n = U_n e^{i\omega t}$$

Théorème de Bloch (conditions aux limites périodiques) : $U_n = U_{n-1} e^{ika} = U_0 e^{ikna}$, avec a le paramètre de maille

$$m\omega^2 = 2K(1 - \cos(ka))$$

$$\omega = 2\omega_0 \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \text{ Relation de dispersion généralisable à 3D, où } \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Phonon : mode de vibration, boson de spin 0

Approximation des grandes longueurs d'ondes : $\lambda > \frac{hc}{k_B T}$

Dispersion : $\omega = kc$ où $c = \omega_0 a$

b) Densité d'états : (24')

N atomes \rightarrow 3N modes de vibration (=phonons)

$3N = \int (g(\omega)d\omega) = \int \left(\frac{Vd^3k}{(2\pi)^3}\right) = \int \left(\frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3}\right) = \int \left(\frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3}\right)$ Bornes d'intégration de ω à ω_D pulsation de coupure ou pulsation de Debye : $\hbar\omega_D = k_B T_D$ température de Debye. Ordre de grandeur : $T_D : 10^2 \text{ à } 10^3 K$

Densité d'états $g(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 c^3}$

c) Capacité thermique de réseau : (28')

Statistique de Bose-Einstein

Calcul de l'énergie interne et de la capacité thermique :

$$U = \int (\hbar\omega g(\omega) f^{BE}(\omega, T) d\omega)$$

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 * \int \left(\frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}\right) dx \text{ avec } x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} = \frac{T_D}{T}$$

$$C_V \propto (T/T_D)^3$$

$T \gg T_D$: $C_V = 3Nk_B$: on retrouve la loi de Dulong-Petit

$T \ll T_D \propto (T/T_D)^3$: conforme aux observations

(34')

3) Capacité thermique électronique :

Effet provenant des électrons

Expérimentalement : $C_V = A*T + B*T^3$

métaux, conducteurs : $T_{\text{fermi}} \sim 10^4 \text{ à } 10^5 K$

Compétition : C_V

$T \ll T_{\text{fermi}}$: $C_V \propto T / T_{\text{fermi}}$

$$C_V \text{ électronique} = A * T \text{ où } A = \frac{N\pi^2 k_B}{2E_{\text{fermi}}}$$

Selon T, c'est la courbe en T ou T³ qui l'emporte

(38')

Conclusion : On ne peut pas exciter des énergies inférieures à $k_B T$

Capacité thermique liquide : l'eau a une capacité thermique élevée, intérêt environnemental

CO₂ : degré de liberté qui absorbent dans l'infrarouge donc effet de serre, comprendre problèmes environnementaux

(39')

Questions posées par l'enseignant (avec réponses)

(l'étudiant liste les questions posées, ainsi que les réponses données par l'enseignant. Si certaines réponses manquent, l'enseignant pourra compléter le document)

L'eau peut-être utilisée pour stocker de l'énergie, précisez ?

Capacité thermique importante de l'eau, chaleur émise par le centre de la Terre, géothermie.

Applications actuelles ?

Procédé géothermiques pour capter la chaleur

Applications plus triviales de la capacité thermique de l'eau ?

Refroidissement des centrales, radiateurs

On peut augmenter l'énergie par la chaleur et le travail donc ça amène à deux définitions ?

(suite à une phrase durant la leçon)

Il vaut mieux le présenter de cette manière :

Il y a deux définitions parce qu'il y a volume constant et pression constante

Comment on mesure C_p ou C_v ?

Avec une résistance on chauffe dans un vase Dewar en connaissant l'énergie électrique fournie, on fait un suivi de température qui nous permet de mesurer la capacité thermique

Relation de Mayer pour le gaz parfait, dans le cas général on a toujours une relation ?

Oui j'ai commencé le calcul sans simplifier avec le cas du Gaz Parfait, et on aurait pu continuer sans faire d'approximation.

Oui, il aurait fallu mentionner les phases condensées pour $C_p = C_v = C$. Attention, pour les liquides c'est plus compliqué, pour l'eau ça marche bien, mais pour d'autres liquides il y a des différences assez notables. Pour les solides c'est absolument exact.

Qu'est-ce que vous appelez un degré de liberté exactement ?

Degré de liberté quadratique : $E_m = \frac{mv^2}{2}$ (3 degrés de translation $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$) auxquels on ajoute : $\frac{J\omega^2}{2}$ (2 degrés de rotations, 2 angles de rotations : $\omega^2 = (\dot{\theta})^2 + (\dot{\phi})^2 \sin^2(\theta)$) et $\frac{k d^2}{2}$ (2 degré de liberté : d, la distance du ressort peut varier)

Et le deuxième degré de liberté sur les déformations ?

C'est la vitesse (\dot{d})

Degré de liberté des atomes dans le solide, vous disiez 6 ddl ?

Oui, 3 pour la vitesse, et le ressort $kx^2 / 2$ en donne aussi 3

Atome dans un cristal a 6 ddl et 3 dans le vide, donc il est plus libre dans l'espace ?

Un atome dans le vide a autant de ddl dans le vide que dans l'espace, c'est juste qu'ils ne sont pas quadratiques. Revoir la définition des degrés de liberté.

Attention à ne pas mélanger ddl et ddl quadratique.

Est-ce qu'on aurait pu estimer l'échelle des énergies de rotation données dans les tables ?

On compare $J\omega^2$ à $k_B T$

On prend une pulsation par exemple dans les infrarouges et J liaison à une distance a

$\omega = c \sigma$ avec σ à 1000cm^{-1}

$$J = 2ma^2$$

$$T \sim (ma^2c^2 \sigma^2 / k_B)$$

Attention, les énergies caractéristiques des degrés de liberté de rotation ne sont pas dans l'infrarouge mais plutôt dans le domaine micro-onde (GHz).

Rotation en infrarouge ?

Non en infrarouge c'est plutôt pour la vibration

Oui, vibration dans l'infrarouge (CO₂ gaz à effet de serre, cela provient des modes de vibration de CO₂), rotation dans le domaine micro-onde

Quantification de L moment cinétique ?

C'est \hbar donc $T \sim \hbar^2 / (J k_B)$

Avec $J \sim ma^2$, m masse d'un atome et a distance entre atomes donc T diminue lorsque la masse des atomes augmente. On a $T \sim 80$ K pour H₂ mais de l'ordre de 1K pour O₂, N₂, CO.

Même argument pour les ddl de vibration... On suppose que les raideurs ne changent pas beaucoup, les énergies baissent lorsqu'on augmente la masse des constituants de départ.

Debye, approximation des grandes longueurs d'ondes ?

Degré de libertés bloqués à cause de la température, on ne peut pas exciter des phonons à des longueurs d'ondes trop petites.

Mais c c'est quoi ici ?

J'ai utilisé la vitesse de la lumière, mais il aurait en fait fallu prendre la vitesse de la relation de dispersion

Oui, vous trouvez une contradiction à température ambiante avec Dulong-Petit parce que vous avez pris c comme la vitesse de la lumière. La vitesse intervenant dans la relation de dispersion est la vitesse du son (les phonons représentent la propagation des vibrations du cristal, elles se propagent à la vitesse du son). L'approximation des grandes longueurs d'ondes est valable pour les longueurs d'onde $\ll a$ (distance entre atomes). A basse température elle décrit correctement les modes de phonons thermiquement peuplés, à haute température tous les modes sont peuplés (de petite et grande longueur d'onde) c'est ainsi que l'on retrouve Dulong et Petit.

Vous pouvez tracer la relation de dispersion ?

$$\omega = 2 \omega_0 |\sin(ka/2)|$$

Pour ne pas compter deux fois les modes, on se limite à la première zone de Brillouin, donc on s'arrête à $+k$ - k en s'arrêtant au max des sinus (PZB = $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$).

Retour sur la question précédente : à température ambiante tous les modes sont peuplés (toutes les valeurs de k dans la PZB). A basse température, seuls les modes tels que $ka \ll 1$ sont peuplés et on peut linéariser la relation de dispersion.

Calculs de la densité d'états ?

$$g(\omega)d\omega = g(k)dk$$

On peut soit compter le nombre de modes contenus dans une sphère, soit compter le nombre de modes compris dans une coquille :

$$g(k)dk \text{ c'est la coquille donc } g(k)dk = 4\pi k^2 dk$$

Qu'est-ce que vous représentez sur votre dessin ?

C'est k_x, k_y, k_z

À 3D, il faut bien dessiner les sphères.

Apparition du terme $(2\pi)^3/V$?

Conditions aux limites périodiques, chaque mode utilise le même volume élémentaire..

Oui, à expliquer pendant la leçon.

Pour chaque valeur de k donnée, est-ce que vous avez plusieurs modes ?

Il y en a 3 pour chacun. Donc il faudrait rajouter un 3 devant l'intégrale pour la polarisation.

Vous imaginez que chaque atome d'un cristal oscille dans 3 directions, d'où chaque atome qui a $3Nk_B T$ en énergie : le $3N$ vient du fait que chaque atome est un oscillateur harmonique dans 3 directions.

Maintenant, on considère des phonons : il y a un mode longitudinal et 2 modes transverses dans chaque cas, donc le bon dénombrement, c'est $3N$ pour lesquels on a 3 chacun.

Contribution des électrons.. Aussi dans les gaz et les molécules ?

Oui, contribution aussi pour les gaz, mais ça contribue faiblement.

Pourquoi ?

Contribue à faible température

Non au contraire, il faut chauffer beaucoup pour voir apparaître la contribution électronique.

Les niveaux électroniques sont quantifiés, pour l'hydrogène, c'est de l'ordre de 10eV, ça correspond à des températures très élevées.

C'est l'argument déployé dans votre leçon : quantification des ddl, un ddl ne contribue pas si $k_B T$ est inférieur à l'écart entre niveaux d'énergie, le degré de liberté est dit gelé.

Estimer la température de Debye ?

Expérimentalement.

En effet, mais au-delà des données expérimentales, on peut le déterminer à partir d'un modèle. On retrace l'équation de dispersion linéaire. $\omega_d = kc = \pi c / a$ et $c = a \omega_0$

a et ω_0 ne sont pas connus, mais c est la vitesse du son, on peut donc estimer la fréquence de Debye en connaissant la vitesse du son.

Vitesse du son dans un solide ? 1000m/s

Pourquoi le diamant il est beaucoup plus épaté ? Chaque fois c'est la même courbe mais qui se dilate ?

On observe que le diamant a une température de Debye très élevée.

Structure tétraédrique... Diamant très rigide, cristal covalent donc la vitesse du son va être beaucoup plus grande d'où la température de Debye 10fois plus grande.

Commentaires lors de la correction de la leçon

(l'étudiant note les commentaires relatifs au contenu de la leçon : niveau, sujets abordés, enchaînement, réponses aux questions, etc. **L'enseignant** relit, et rectifie si besoin)

Vous avez traité énormément de choses, c'est un bon point, mais peut-être au détriment du contenu pédagogique et c'est dommage. Ça fait des ellipses sur pas mal de parties, et quand on revient dessus dans l'entretien c'est pas sûr, il faudrait faire moins de choses mais passer plus de temps à les expliquer.

Cette leçon a le mérite d'avoir attaqué tous les problèmes, mais du coup ça a amené à quelques erreurs.

Globalement, ça allait un peu trop vite.

Précisions sur le modèle de Debye : on suppose qu'on a une relation de dispersion linéaire, on calcule la densité d'état valable uniquement à basse énergie. On recherche ensuite une fréquence max (pulsation de Debye), et on suppose que lorsque l'on somme tous les modes jusqu'à cette fréquence, on retombe sur le bon nombre de modes, sur le théorème de l'équipartition de l'énergie. La définition de la température de Debye garantit que l'on retrouve le bon comportement à haute température.

On peut éventuellement utiliser des transparents si ça assure de faire quelque chose de rigoureux. Par contre, toujours prendre le temps de décrire un transparent.

C'est très bien d'avoir discuté le cas électronique, à nouveau ça allait assez vite.

Le calcul utilisé (issu d'un cours de l'ens Lyon) est surprenant :

il est peut-être correct, on comprend qu'il faut dériver par la température pour obtenir C_v , mais le potentiel chimique dépend de la température. Le calcul se fait normalement avec le modèle de Sommerfeld.

À vérifier.

Trop de sujets ont été traités, et donc été traités trop rapidement, ce qui rendait parfois la leçon difficile à suivre, et des définitions trop imprécises.

Pour remédier à ça, il faut malheureusement retirer des choses : par exemple la capacité thermique électronique. On peut la mentionner en conclusion ou autre, pour que le jury nous pose des questions auxquelles on sait répondre.

Vous avez choisi de ne pas traiter le modèle d'Einstein, pourquoi pas.

Il faut bien expliquer pour la loi de Dulong-Petit que l'on a des oscillateurs harmoniques à 3 directions.

La différence entre Einstein et Debye (Einstein oscillateurs indépendants, Debye, couplés entre eux) était bien traitée, de même que le modèle de Debye à 1D.

« Théorème de Bloch » n'est pas la bonne terminologie, il vaut mieux expliquer qu'on cherche des solutions sous formes d'ondes planes.

On parle plus de théorème de Bloch pour le traitement quantique d'électrons dans un potentiel périodique.

Il faut plus creuser pendant la leçon les points abordés dans l'entretien : degré de liberté quadratiques, calcul des densités d'états.

C'était très bien d'avoir montré des courbes et des valeurs pour enrichir la leçon.

Partie réservée au correcteur

Avis général sur la leçon (plan, contenu, etc.) :

La leçon était trop ambitieuse par le choix du nombre de sujets traités. Cela a conduit certains sujets à être traités trop rapidement avec certaines erreurs ou imprécisions. Par exemple dans le traitement classique il faut préciser que l'énergie moyenne $k_B T/2$ est associée à chaque degré de liberté intervenant quadratiquement dans l'énergie (c'est cette dernière partie qui manquait dans l'exposé). Dans la présentation du modèle de Debye, le calcul de la densité d'états n'était pas clair (schéma sans axes, sans que l'on puisse comprendre ce qui était représenté), il a aussi des confusions entre la vitesse du son (pente de la relation de dispersion linéaire à basse énergie des phonons) et la vitesse de la lumière aboutissant à la conclusion fausse que la limite de grandes longueurs d'ondes était toujours valable. Ce n'est pas correct, à haute température, tous les modes de phonons sont peuplés et on ne peut pas se limiter seulement aux modes de basse énergie. A basse température, seuls les modes de basse énergie sont peuplés et on peut considérer que pour ces modes $\omega \sim kc$ avec c la vitesse du son !

Je conseille donc de retirer des choses de la leçon, je suggère en particulier de retirer la capacité thermique des électrons dans un métal pour traiter mieux les cas des gaz et des solides isolants. Le cas des métaux pourra alors être abordé dans les questions (il est alors important d'avoir quelques notions sur le sujet, notamment que la contribution des électrons est linéaire en température, elle devient dominante pour des températures en dessous du Kelvin).

La leçon ne se prête pas à la réalisation d'expériences, il faut donc montrer des courbes expérimentales durant la leçon (pour la capacité thermique des solides par exemple et/ou pour les gaz polyatomiques). Cela a été bien fait durant la leçon.

Notions fondamentales à aborder, secondaires, délicates :

Notions fondamentales :

La capacité thermique est reliée aux degrés de liberté qui ne sont pas gelés. Pour chaque degré de liberté, il faut identifier l'énergie caractéristique E_0 des niveaux d'énergie associés. On peut appliquer le théorème d'équipartition pour $k_B T \gg E_0$. Ces degrés de liberté ne contribuent pas pour $k_B T \ll E_0$ (la capacité thermique tend vers 0 pour le degré de liberté associé).

Dans le régime $k_B T \ll E_0$, deux cas sont à considérer, soit il y a un gap en énergie pour exciter ces degrés de liberté. Dans ce cas la capacité thermique a une dépendance exponentielle. C'est le cas du modèle d'Einstein par exemple.

S'il n'y pas de gap en énergie pour exciter ces degrés de liberté alors la dépendance est algébrique en T . C'est le cas des phonons dans le modèle de Debye par exemple (loi en T^3). C'est d'ailleurs le mérite du modèle de Debye par rapport au modèles d'Einstein. Einstein a pu expliquer pourquoi la capacité thermique des solides décroît lorsque la température diminue mais la loi en température

n'était pas correcte. Le modèle de Debye permet d'obtenir la bonne loi en température.

Notions secondaires :

Modes propres d'une chaîne d'oscillateurs couplés (modes collectifs qui impliquent un déplacement de chacun des atomes : phonons)

Notions secondaires moins importantes (peut être abordé dans les questions):

Contribution des électrons à la capacité thermique des solides dans les métaux est proportionnelle à T (elle domine à très basse température $< K$).

Cas du gaz réel (peut être traité dans le cadre du développement du viriel). On obtient une capacité thermique à volume constant par particule C_V/N qui dépend de la densité (ou de la pression) alors qu'elle est constante pour le gaz parfait. C_V/N croît linéairement avec P à T fixée avec une pente de plus en plus forte quand T diminue

Expériences possibles (en particulier pour l'agrégation docteur) :

Bibliographie conseillée :

En plus de la bibliographie indiquée au début de la leçon : Thermodynamique DGLR (capacité thermique des gaz), Kittel ou Diu capacité thermique des gaz et solides (le Kittel présente des mesures de capacité thermiques des solides).