

Titre : Capacités thermiques : descriptions, interprétations microscopiques

Présentée par : Loïs Dufour

Rapport écrit par : Nathan Vaudry

Correcteur : Gwendal Fève

Date : 19/02/20

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Éditeur	Année
La matière à l'état solide, des supraconducteurs aux superalliages	A.Guinier R.Jullien	Hachette	1987
TD Jules Fillette (thermodynamique)			
TD Jean-Noël Aqua (physique des solides)			

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : L3

Pré-requis : -Théorème de l'équipartition de l'énergie ;

-statistiques de Bose-Einstein et Maxwell-Boltzmann ;

-oscillateur harmonique quantique ;

-fonction de partition canonique ;

L'on définit la capacité thermique comme l'énergie qu'il faut apporter à un système thermodynamique pour élever sa température de 1 K. $C=dU/dT$ en J/K. Etude des capacités thermiques liées à l'étude du comportement de la matière dans l'infiniment petit. Intérêt d'appliquer pour cela la physique statistique et la mécanique quantique.

Commençons par les gaz.

I Capacité thermique d'un gaz

1)Relation de Mayer

Pour un gaz. 2 manières, travail ou énergie thermique (d'après le premier principe de la thermodynamique). Donc existence de 2 capacités thermiques notées $C_v=(dU/dT)_v$ et $C_p=(dH/dT)_p$. Pour un gaz parfait on a après calculs $C_p=C_v+Nk_B$. C'est la relation de Mayer des gaz parfaits.

Déterminons les capacités thermiques dans le cas du dihydrogène.

2)Cas du dihydrogène

Théorème utile : équipartition de l'énergie. Pour un système $E=N \times \text{degrés quadratiques indépendants} \times k_B T/2$. L'on cherche la capacité thermique du dihydrogène. Axe (Ox), les 2 atomes sont distants de a . Degrés de liberté de translation (3), de rotation (2), de vibration (2). Il y a donc 7 degrés de liberté quadratiques donc $C_v=3,5Nk_B$. Oui mais à température ambiante $C_p/C_v=7/5=1,4$ au lieu de $9/7$ en théorie. Ainsi il faut prendre en compte le fait qu'à plus basse température les niveaux d'énergie sont quantifiés. Ce que l'on fait c'est que l'on peuple les niveaux d'énergie selon la température. Et à basse température certains degrés de liberté sont gelés car l'agitation thermique ne suffit pas à activer certains degrés de liberté, ils n'apparaissent donc pas dans le théorème de l'équipartition de l'énergie. Dans le cas du dihydrogène 2 températures de dégel de degrés de liberté (175 K pour la rotation, 6570K pour la vibration).

Nous avons étudié l'évolution des capacités thermiques à l'aide des gaz. C'est ce qui fut fait en premier. Autre problème : celui des solides. Beaucoup plus difficile à expliquer, et plusieurs modèles vont être développés.

II Capacités thermiques des solides

1)Loi de Dulong et Petit

Application du théorème de l'équipartition de l'énergie. Pour un solide on a $E=N(k_B T/2)(3+3)$. Car 3 degrés de liberté liés à l'impulsion et 3 à la position. D'où $E=3Nk_B T$. D'où $C=3Nk_B$. C'est la loi de Dulong et Petit.

Elle indique que la capacité thermique ne dépend pas de la température. Pour 1 mol de cuivre la loi de Dulong et Petit donne $C_m=3R=24,9$ J/K/mol

A 300 K l'expérience donne 24,2 J/K/mol. A 500 K 26,1 J/K/mol. La capacité thermique varie très peu avec la température donc plutôt bon accord.

Les choses se compliquent à des températures plus basses. En effet la capacité thermique tend vers 0 comme T^3 quand T tend vers 0. Pour cela prise en compte d'effets quantiques. Il faut donc considérer des modèles quantiques.

2) Modèle d'Einstein

Dans ce modèle : le solide est constitué d'atomes indépendants les uns des autres. Chaque atome : 3 oscillateurs harmoniques (oscillations selon les 3 axes de l'espace). Or $E_m = \hbar\omega(m+1/2)$ avec m entier. Calcul de la fonction de partition canonique (température T fixée). Z s'exprime comme une somme géométrique et l'on obtient pour une seule particule $z = \frac{1}{2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega/2}}$. $Z = z^{3N}$ (indépendance des degrés de liberté). Et $E = -d \ln Z / d\beta = -3N d \ln z / d\beta = 1,5 N \hbar \omega / \tanh(\hbar\omega / 2k_B T)$. D'où C avec $T_E = \hbar\omega / k_B$ dans le cas du modèle d'Einstein. Que se passe-t-il à basse température c'est-à-dire $T \ll T_E$? On a $C = 3N \hbar \omega \exp(-T_E/T) / T^2$ qui tend vers 0 mais pas en T^3 .

Cependant pour $T \gg T_E$ $C = 0,75 N \hbar \omega (T_E/T^2) (2T/T_E)^2 = 3N \hbar \omega / T_E = 3N k_B$ l'on retrouve donc la loi de Dulong et Petit.

Mais les particules sont solidaires les unes des autres. Il faut en tenir compte. Nouveau modèle.

3) Modèle de Debye

Les particules ne sont pas indépendantes. A 1D. Particules reliées entre elles par des ressorts identiques de longueur au repos a et de constante de raideur $m\omega_0^2$. Indexation des particules. L'on note x_n, x_{n-1}, x_{n+1} écart par rapport à l'équilibre.

2^{ème} loi de Newton appliquée au point n et l'on suppose que l'on étudie des solutions oscillantes et propagatives. Nous obtenons ainsi une relation de dispersion de la forme (après calculs) $\omega = 2\omega_0 |\sin(ka/2)|$. On obtient une relation de dispersion périodique donc l'on peut se restreindre à la première zone de Brillouin. On considère de plus des conditions aux limites périodiques ce qui fait apparaître une quantification du vecteur d'onde k . N atomes impliquent N solutions appelées phonons séparés de $2\pi/Na$. A 3D vecteurs d'onde \mathbf{k} de coordonnées toutes discrètes. Quelle densité d'états de phonons $g(k)$? L'on a $g(k)dk = \text{nombre d'états à } dk \text{ près} = f(\omega)d\omega$. De plus la relation de dispersion peut être linéarisée pour des grandes longueurs d'onde. On obtient $f(\omega) = 9N\omega^2/\omega_D^3$ avec ω_D la pulsation de Debye telle que l'on peut dire que le nombre de modes est fini. En effet $3N = \int_0^{\omega_D} f(\omega)d\omega$. Maintenant déterminons l'énergie correspondante.

On admet que l'on considère la statistique de Bose-Einstein (phonons : bosons). Ce qui donne E puis $C = 9Nk_B (T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$ quelconque.

A basse température $T/\theta_D \ll 1$ donc la capacité thermique est proportionnelle à T^3 donc bon modèle. Pour $T/\theta_D \gg 1$ l'on retrouve également la loi de Dulong et Petit.

L'on retrouve la bonne évolution à basse température.

Questions posées par l'enseignant

Comment justifier la linéarisation de la relation de dispersion (obtention d'un milieu continu donc obtention d'ondes acoustiques se propageant dans le solide) ?

Vous avez parlé des solides et des gaz mais pas des liquides. Quid de l'eau par exemple ? (prise en compte des interactions entre les différentes molécules et écriture du hamiltonien correspondant)

Exemple du cuivre. Est-ce qu'à basse température C décroît en T^3 ? (non décroît en T car il faut prendre en compte les contributions des électrons. Pour les isolants c'est bien en T^3)

Ordres de grandeurs des températures critiques pour les solides ? (de l'ordre de quelques centaines de kelvin pour celle d'Einstein, quelques kelvins pour Debye)

Justifiez votre comptage des degrés de liberté dans la molécule de dihydrogène (les électrons ne contribuent pas au modèle en effet il faut comparer l'écart des niveaux d'énergies des électrons avec celui des autres degrés de liberté. Les premiers sont gelés (10 eV qui est très élevé car $T=300K$ équivalent à 25 meV)).

Et dans le cas du CO_2 ? (mêmes degrés de liberté de translation (3) et de rotation que H_2 (2 car linéaire) mais prise en compte des degrés de libertés de torsion et de plus de degrés de vibration. Ce qui donne 9 degrés de libertés).

Quelle est la fréquence associée aux modes de vibration (2000 cm^{-1} car visible en spectroscopie infrarouge donc rayonnement infrarouge) ?

Est-ce que le modèle décrit pour les solides en 1D est valable tout le temps dans le cas des solides 1D ? (si non monoatomique pas forcément, modes de vibration peuvent être différents.

Apparition de phonons optiques pour un solide à 2 atomes par maille)

Commentaires donnés par l'enseignant

Il manque des choses (principalement la présentation et la discussion de mesures expérimentales). La partie consacrée à Debye me paraît trop longue mais il n'est pas possible de présenter autant de choses (sur le modèle de Debye) en moins de temps (ce n'est pas possible de le présenter plus rapidement que ce qui a été fait). Il faut donc retirer certains éléments de la discussion du modèle de Debye.

Introduire la densité d'états dans le modèle 1D en discutant son lien avec la quantification des valeurs de k (inutile de présenter le calcul de la densité d'états à 3D).

Ecrire l'énergie totale comme une intégrale sur les modes de phonon en introduisant la densité d'états et donner directement la valeur de la densité d'états à 3D sans justifier sa valeur.

En déduire la capacité thermique dans la limite de basse température uniquement (évolution en T^3). Il n'est pas nécessaire de retrouver la limite haute température, elle a déjà été traitée dans le cadre du modèle d'Einstein. L'intérêt du modèle de Debye est de fournir la bonne dépendance en T à basse température. On obtient ce résultat car les énergies des modes de phonons ont un spectre continu, il n'y a donc pas de gap en énergie pour créer un phonon (contrairement au modèle d'Einstein pour lequel il y a un gap conduisant à une variation exponentielle de la capacité thermique à basse température).

Utiliser le temps dégagé par la présentation plus succincte du modèle de Debye pour présenter des résultats expérimentaux.

Pour les gaz parfaits des comparaisons entre courbes expérimentales et courbes calculées sont présentées en p256 du Livre Thermodynamique DGLR (cas de H_2 et O_2 , CO_2 et NH_3 sont également discutés). On peut le présenter sur diapositive (on pourrait également discuter le cas d'un gaz parfait monoatomique).

Pour des solides mêmes choses : essayer de montrer des traces expérimentales des résultats obtenus, l'exemple de l'Argon est présenté dans le Kittel, et comparer les modèles d'Einstein et de Debye (distribution continue des fréquences de modes de phonons vs une seule valeur discrète chez Einstein).

Capacités thermiques des solides mesurées par calorimétrie (à éventuellement mentionner).

Pour l'eau $C_m = 9R$ (liaisons hydrogène rendent difficile la modélisation des degrés de liberté).

On peut considérer que l'eau c'est $3 \times$ la loi de Dulong et Petit (3 car 3 atomes dans la molécule).

Dire dès le début que la mesure des capacités thermiques permet d'illustrer différentes interactions dans le monde microscopique. Interactions faibles ou nulles : gaz. Interactions fortes : solides.

Dans l'étude des solides bien dire qu'en phase condensée C_p et C_v sont très similaires.

Partie réservée au correcteur

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

Bonne leçon, le plan est adapté. Comme pour d'autres leçons, mon principal reproche est que la leçon ne s'appuie pas assez sur la discussion de mesures expérimentales. Je pense qu'il est important/indispensable de présenter des mesures notamment parce qu'aucune expérience n'est réalisée dans cette leçon. En conséquence, il faut dégager du temps pour présenter les résultats expérimentaux. Je pense que ce temps peut être gagné en réduisant la discussion du modèle de Debye (notamment la partie 3D, cf commentaires plus haut). En particulier, il faut montrer des résultats expérimentaux sur la capacité thermique des solides (isolants) variant en T^3 à basse température. En effet, c'est la justification pour introduire le modèle de Debye, le modèle d'Einstein prédit bien une capacité thermique tendant vers 0 à basse température mais pas avec la bonne dépendance en T (exponentielle au lieu d'algébrique).

Donner des valeurs numériques des températures caractéristiques des degrés de liberté de rotation et translation (cela a été bien fait dans la leçon) mais aussi des températures d'Einstein et de Debye dans le cas des solides (pas discuté dans la leçon).

Ne pas faire trop de calculs de physique statistique. Un calcul mené à bien est suffisant, faire celui du modèle d'Einstein (comme dans la leçon présentée). Le calcul du modèle de Debye est ensuite très semblable en remplaçant la somme discrète par une intégrale sur les modes avec la densité d'états. Comme discuté plus haut, pour simplifier la discussion, donner sans calcul la densité de modes à 3D.

Attention à la rigueur sur les dérivées partielles et les différences entre capacité thermique à volume constant ou pression constante (bien indiquer quelle quantité est maintenue constante dans la dérivée partielle). En particulier dans la démonstration de la relation de Mayer :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

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

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

Pour un gaz parfait : $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ et $P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = NR$ on a donc $C_P = C_V + NR$

Pour une phase condensée, on a

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \approx 0$$

Et

$$C_P \approx C_V$$

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).

Notions secondaires :

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

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

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

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)

Expérience non nécessaire pour cette leçon.

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).