

# LPOB39 - Notion de chaleur spécifique : du solide au gaz

## Bibliographie

[1] Diu, Thermo

[2] Diu, Physique Statistique

- complément III.B pour les gaz, p.329
- complément III.E pour les solides, p. 378

[3] BFR Thermo

- chap 5 : coefficients calorimétriques, calorimétrie, chaleurs massiques
- propriétés énergétiques des GP

[4] Texier, Physique Statistique

- chap 8 : GP moléculaires
- chap 9 : cas des solides (thermo des OH et description du modèle de Debye)

[5] Callen, Thermodynamics

- appendice D p.324 pour les gaz
- appendice E p.343 pour les solides
- Pas mal de données expérimentales !

[6] Aschcroft et Mermin, Physique des solides

- chap 22
- chap 23 : chaleur spécifique d'un cristal harmonique

# Plan

J'ai globalement repris ce que Charles Grenier avait proposé dans la correction de la LP44 de Patrick, sans parler toutefois du cas des conducteurs. Pour pouvoir avoir le temps de bien développer le cas des solides, ne pas hésiter à restreindre un peu plus la partie thermo (typiquement sous forme de rappels sur diapo).

## 1. Cas des gaz parfaits

### (a) Approche thermodynamique [3]

- Définition/rappels : liens de  $C_V$  et  $C_P$  avec énergie et entropie
- Relation de Mayer, expression de  $C_V$  et  $C_P$  en fonction de  $\gamma$  et  $R$

### (b) Cas des gaz parfaits monoatomiques

- Formalisme canonique, hamiltonien d'une particule libre
- Théorème d'équipartition : on en déduit  $\langle E \rangle$  puis  $C_v$
- Lien avec approche thermo en déterminant  $\gamma_{monoatomique}$ , AN pour l'argon

### (c) Cas des gaz parfaits diatomiques [4]

- Détail des différents termes du hamiltonien, en expliquant pourquoi on néglige le terme électronique
- Terme de translation identique au GP monoatomique
- Traitement au tableau pour le terme de vibration
- Terme de rotation sur slide
- ODG de  $T_{vib}$  et  $T_{rot}$ , calcul de  $\gamma_{diatomique}$  à  $T_{amb}$

## 2. Cas de solides

### (a) Modèle d'Einstein [2]

- Hypothèses du modèle
- Calcul de  $C_V$  par analogie avec le terme de vibration du GP

### (b) Limites du modèle, modèle de Debye [4]

- Comparaison aux données expérimentales : OK à HT (Dulong et Petit), mais pas la bonne allure à BT
- Présentation du modèle de Debye (hypothèses et résultat pour  $C_V$ , montrer que ça corrobore mieux l'allure à BT)

## Questions / Remarques

### Questions :

- Quelles différences fondamentale entre capacité calorifique à volume constant et chaleur spécifique (qu'elle soit molaire ou massique) ? La première est extensive et l'autre est intensive
- Est ce qu'il est possible de généraliser la relation de Mayer ( $C_p - C_v = nR$ ) à un gaz non idéal ? Oui avec les coefficient de dilatation isobare et compression isochore
- Est ce qu'on peut faire le calcul de l'hamiltonien de rotation analytiquement ? Non, on a une somme de  $j(j+1)$  qui va bloquer. Mais on peut l'approximer par une intégrale dans la limite thermodynamique (ie. dans le cas où  $T \gg T_{rot}$ )
- Quelle est la relation qui donne l'entropie d'un GP monoatomique et quelles sont ces limites ? C'est Sackur-Tetrode, qui repose sur une distribution de Maxwell-Boltzmann pas très valable à haute température.
- Variation des capacités calorifiques aux changements d'état ?
- Détails techniques d'un calorimètre (Dewar vs Berthelot) ?

### Remarques :

- Bien d'avoir donné des ODG/fait des A.N., et montré des courbes (notamment pour les gaz avec les contributions des différents termes à  $C_V$ , et l'ajustement Debye/Einstein des données exp pour les solides). Il peut être intéressant de donner des valeurs expérimentales de  $\gamma$  pour les gaz réels aussi.
- S'attendre à des questions sur le cas des liquides (traité dans [5] je crois), mais ne pas le mentionner dans la leçon !