

# LP 44 : Capacités thermiques. Description, interprétations microscopiques

Patrick Banon, Charles Goulas

2020-2021

## Contents

<b>1</b>	<b>Description thermodynamique</b>	<b>2</b>
1.1	Définition . . . . .	2
1.2	Propriétés . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Capacité thermique du gaz parfait</b>	<b>3</b>
2.1	Gaz parfait monoatomique . . . . .	3
2.2	Gaz parfait diatomique . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Capacité thermique des solides</b>	<b>8</b>
3.1	Modèle d'Einstein . . . . .	8
3.2	Observations expérimentales . . . . .	8

# Introduction générale de la leçon

**Niveau :** L3

**Pré-requis :** Thermodynamique, Ensemble canonique, Théorème d'équipartition de l'énergie

**Introduction :**

Au 18e siècle, Joseph Black compare la variation de température de différents composés soumis au même échauffement. Il trouve des valeurs qui diffèrent selon la nature du composé. Ses expériences permettent d'introduire la notion de chaleur spécifique d'un système, qu'on nomme aujourd'hui capacité thermique. Ce paramètre cherche à décrire la réponse d'un système (modification de sa température) à la réception d'énergie sous forme de chaleur. On va commencer par introduire cette notion à partir de la thermodynamique, puis on va chercher à déterminer l'évolution de la capacité thermique de gaz et solides avec la température en s'appuyant sur une étude de physique statistique.

## 1 Description thermodynamique

### 1.1 Définition

On considère un système fermé décrit par les variables d'état (T,P,V) liées par une équation d'état  $f(T, P, V) = 0$

En représentation (T,V) :

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (1)$$

On définit alors la capacité thermique à volume constant

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (2)$$

Pour une transformation isochore en ne considérant que les forces de pression on a

$$\delta Q = C_V dT \quad (3)$$

On peut alors interpréter  $C_V$  comme la quantité de chaleur qu'il faut fournir au système (à volume constant) pour augmenter la température du système de 1 Kelvin.

En utilisant la représentation (T,P) on définit de même la capacité thermique à pression constante

$$C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (4)$$

On peut aussi définir les capacités thermiques comme étant les variations avec

la température de l'énergie interne  $U$  pour  $C_V$  et de l'enthalpie pour  $C_P$ . J'ai choisi ici de donner leur lien avec l'entropie car cette dernière est la grandeur phare de la physique statistique que l'on utilise dans les parties qui suivent. Cependant par la suite je cherche une expression de l'énergie interne pour en déduire  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ , à voir pour les mettre sur slide pour rappeler ce lien.

## 1.2 Propriétés

L'entropie augmente avec la température (c'est une mesure du désordre du système)  $\Rightarrow C_V, C_P > 0$

Les deux capacités thermiques sont reliées par la loi de Mayer, qui se traduit par :

$$C_P - C_V = nR \quad (5)$$

pour les gaz parfaits,

$$C_P = C_V = C \quad (6)$$

pour les phases condensées.

Expérimentalement, il est plus facile de travailler à pression constante qu'à volume constant, il est ainsi plus aisé de mesurer  $C_P$ .

$C_P$  et  $C_V$  sont des grandeurs extensives, on peut ainsi définir des capacités thermiques molaires ou massiques.

Cette sous partie fait un peu fourre-tout des propriétés, pour la rendre plus intéressante peut être expliquer sur slide la mesure expérimentale de  $C_P$  ou alors passer plus vite dessus en mettant tout sur slide. La partie sur la thermo dans cette leçon fais plus office d'introduction à base de rappel de propriétés et de généralités sur les capacités thermiques. La partie phy stat qui vient après est à mon sens la partie la plus importante, qui va définir des modèles pour obtenir des expressions de  $C_V$  et  $C_P$ .

**Transition :** A l'aide des outils de la physique statistique, nous allons maintenant déterminer des expressions pour les capacités thermiques des gazs parfaits et des solides.

## 2 Capacité thermique du gaz parfait

### 2.1 Gaz parfait monoatomique

Dans toute la suite (2.1-2 et 3.1-2) on va se placer dans le formalisme **canonique**.

On considère un **volume V** comportant **N particules indiscernables, indépendantes, identiques**. Les seuls échanges avec l'extérieur sont des **échanges d'énergie** et le système de N particules est en contact avec un thermostat à une **température T**.

On considère le GP dans l'**approximation de Maxwell-Boltzmann** (ce qui nous permet de déterminer la fonction de partition du système de manière approchée dans le cas de molécules indiscernables).

Cette approximation est valable si la longueur thermique de de Broglie  $\Lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^{1/2}$  vérifie :

$$\Lambda_T^3 \ll \frac{V}{N} \quad (7)$$

On note  $\langle E \rangle = U$  l'énergie interne du système.  
Le Hamiltonien d'un atome peut s'écrire:

$$H_{atome} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad (8)$$

car on considère des atomes dans le modèle du gaz parfait donc sans interaction : le hamiltonien est celui d'une particule libre.

Les atomes étant indépendants on peut exprimer le hamiltonien total du système de  $N$  particules comme la somme de  $3N$  oscillateurs harmoniques indépendants:

$$H_{total} = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{p_i^2}{2m} \right) \quad (9)$$

Si on applique le théorème d'équipartition de l'énergie, on obtient

$$\langle E \rangle = 3N * \frac{1}{2} k_B T \quad (10)$$

On en déduit alors  $C_V = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V$

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B \quad (11)$$

On retrouve bien ici la propriété d'extensivité de la capacité thermique avec  $C_V \propto N$

L'ensemble canonique est le plus simple à utiliser ici, on peut parler de l'équivalence des ensembles à la limite thermodynamique  $N \gg 1$  si on nous demande de commenter le choix de l'ensemble. Faire un schéma pour décrire l'ensemble permet de mieux visualiser le cadre. L'approximation de Maxwell-Boltzmann ne sert pas tout de suite, on peut ne l'introduire que dans la sous-partie suivante dans laquelle elle sera nécessaire pour déterminer la fonction de partition des particules (à voir pour donner des valeurs numériques pour vérifier l'hypothèse). Le théorème d'équipartition de l'énergie est mis en pré-requis mais il faut savoir le redémontrer (démonstration dans le Diu de phy stat), je l'ai mis sur slide pour un rappel avant de l'appliquer au GP monoatomique. Attention le théorème d'équipartition s'applique dans une description classique.

**Transition :** Maintenant que l'on a traité le cas monoatomique, on va étudier le cas diatomique, qui donne un bon aperçu des modifications à faire quand on passe du mono au polyatomique.

## 2.2 Gaz parfait diatomique

On s'intéresse de nouveau au Hamiltonien d'une particule de gaz parfait (donc sans interaction avec d'autres particules). Ce Hamiltonien se décompose en 4 termes indépendants:

$$H_{particule} = H_{translation} + H_{électronique} + H_{vibration} + H_{rotation} \quad (12)$$

- Le terme de **translation** correspond au hamiltonien déterminé précédemment pour la molécule monoatomique. Sa contribution à  $C_V$  sera de  $\frac{3}{2}Nk_B$ .
- Le terme **électronique** est le Hamiltonien du cortège électronique de la molécule. Si on fait un rapide calcul d'ordre de grandeur pour des énergies d'activation électronique de l'ordre de quelques eV:

$$kT_e = 1eV \Leftrightarrow T_e \approx 12000K \quad (13)$$

Ce n'est qu'à très haute température  $T_e$  que le cortège électronique entre en jeu pour le calcul de  $C_V$ . On dit que les degrés de liberté électroniques sont **gelés**. On choisit de ne pas les considérer dans cette étude.

- On va faire ici une étude complète du terme de **vibration**. On considère l'interaction entre les deux atomes qui composent la même molécule dans l'approximation de l'oscillateur harmonique. En choisissant une approche quantique on peut alors exprimer les énergies de vibration sous la forme:

$$E_n^{vib} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (14)$$

On s'intéresse à la fonction de partition d'une molécule notée  $z_{vib}$ :

$$z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (15)$$

Les particules étant indiscernables et indépendantes on a pour expression pour la fonction de partition du gaz de N particules:

$$Z_{vib} = \frac{1}{N!} z_{vib}^N \quad (16)$$

Ici on utilise le fait que les particules sont indiscernables (pré facteur N!), l'approximation de Maxwell-Boltzmann (on peut exprimer la fonction de partition du gaz comme le produit des fonction de partition de chaque particule), le fait que les particules soient identiques (même fonction de partition  $z_{vib}$  pour toutes les particules).

En utilisant l'expression de l'énergie moyenne  $\langle E_{vib} \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z_{vib})$  il vient:

$$C_V^{vib} = Nk_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^2} \quad (17)$$

On pose:  $k_B T_v = \hbar\omega$

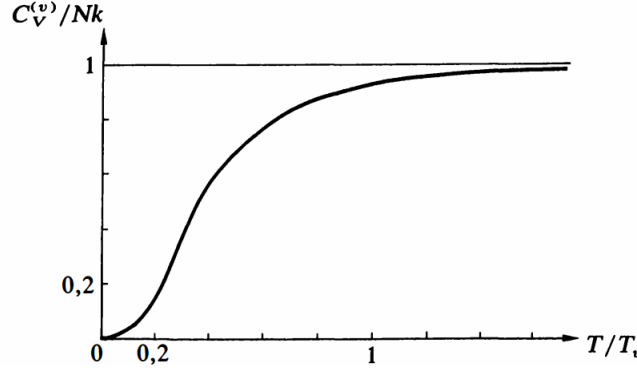


FIGURE 2

Variation avec la température  $T$  de la capacité calorifique vibrationnelle d'un gaz parfait diatomique, dans l'approximation harmonique. On note que  $C_v^{(v)}$  a pratiquement atteint sa limite de haute température dès que  $T$  dépasse  $T_v$  ( $C_v^{(v)} \approx 0,92Nk$  pour  $T = T_v$ ), et qu'elle reste pratiquement nulle tant que  $T$  est inférieure à  $T_v/10$ .

Pour  $T \ll T_v$  on a "gel" des degrés de liberté de vibration.

Pour  $T \gg T_v$  on retrouve l'équipartition de l'énergie.

En effet dans le cas de l'oscillateur harmonique le théorème d'équipartition prévoit une contribution de  $\frac{1}{2}k_B T$  pour le terme d'énergie cinétique ET pour le terme d'énergie potentielle (voir la discussion p.306 du Diu de phy stat).

- Pour décrire le terme de **rotation** on utilise le modèle du rotateur rigide. On a alors 2 degrés de liberté de rotation et un Hamiltonien de la forme:

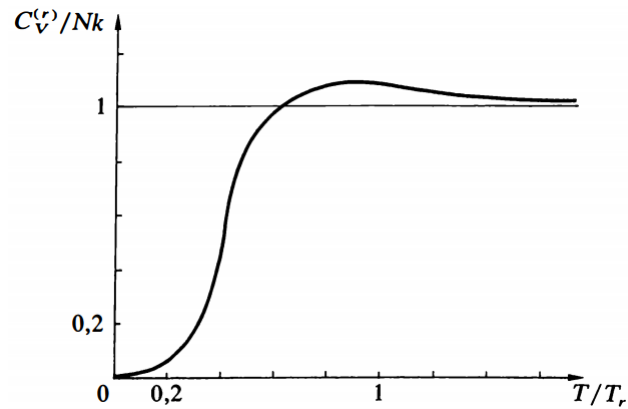
$$H_r = \frac{L^2}{2I} \quad (18)$$

ayant pour valeurs propres:  $\frac{\hbar^2}{2I}j(j+1)$ .

On peut de même que précédemment poser une température caractéristique de rotation:

$$k_B T_r = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (19)$$

avec les mêmes interprétations pour les degrés de liberté de rotation que précédemment avec les degrés de liberté de vibration.



On peut ensuite tout rassembler sur un même graphique et en donnant (sur slide) les ordres de grandeurs pour  $T_v$  et  $T_r$  et discuter de quelle situation expérimentale correspondrait à quelle valeur de  $C_V$ .

Molécule	$T_v$ (K)	$T_r$ (K)
H <sub>2</sub>	6 215	85,3
D <sub>2</sub>	4 394	42,7
HD	5 382	64
Cl <sub>2</sub>	808	0,35
Br <sub>2</sub>	463	0,12
O <sub>2</sub> <sup>(*)</sup>	2 256	2,1
N <sub>2</sub>	3 374	2,9
CO	3 103	2,8
NO <sup>(*)</sup>	2 719	2,5
HCl	4 227	15,0
HBr	3 787	12,0

Dans cette partie j'ai choisi de développer un calcul faisant intervenir une fonction de partition pour le terme de vibration. Il me semble important dans une leçon de phy stat qu'un tel calcul apparaisse. Le correcteur a conseillé de donner un ordre de grandeur pour la température électronique comme j'ai fais ici plutôt que de l'occulter (ce que j'ai fait dans ma présentation). Le Diu présente beaucoup d'informations concernant les molécules polyatomiques mais cela semble trop compliqué et il faut selon moi justifier de s'arrêter au diatomique en disant que le modèle diatomique donne une bonne idée de ce qu'il se passe dans un gaz polyatomique, même si c'est plus complexe.

**Transition :** On va maintenant s'intéresser au cas des solides (manque flagrant d'inspiration pour celle là).

### 3 Capacité thermique des solides

#### 3.1 Modèle d'Einstein

On considère un cristal de  $N$  atomes discernables indépendants les uns des autres et oscillant autour de leur position d'équilibre dans la maille cristalline.

En effectuant une approximation de champ moyen, on peut considérer le problème comme  $N$  oscillateurs harmoniques 3D indépendant de même pulsation  $\omega_E$ .

On peut réutiliser les résultats obtenus eu (2.2). Le seul changement est la pulsation  $\omega_E$  qui est caractéristique du cristal et le fait que les atomes sont discernables. Ce dernier point se traduit par l'absence du terme en  $\frac{1}{N!}$  ce qui ne modifie pas l'expression de  $C_V$  car cette factorielle disparaît lors de la dérivation par  $\beta$ .

On obtient alors:

$$C_V^{Einstein} = Nk_B \left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1)^2} \quad (20)$$

avec  $k_B T_E = \hbar\omega_E$ .

**Transition :** On peut comparer ce modèle aux observations expérimentales et discuter de sa validité.

#### 3.2 Observations expérimentales

L'allure des courbes expérimentales de  $C_V$  est la suivante:

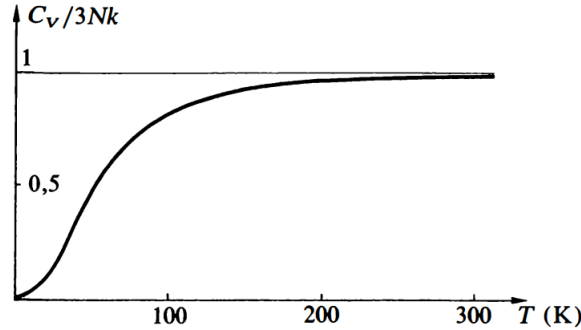


FIGURE 1

Allure des variations de la capacité calorifique d'un solide avec la température (exemple de l'argent).

Pour les hautes températures on obtient la loi de Dulong et Petit  $C_V = 3Nk_B$  qui n'est rien d'autre qu'une manifestation du théorème d'équipartition. Dans le modèle d'Einstein, quand on se place à haute température  $T \gg T_E$  on retrouve bien la loi de Dulong et Petit.

Pour les faibles températures cependant, l'expérience donne un comportement de la forme  $C_V \propto \frac{1}{T^3}$  tandis que le modèle de Einstein prévoit un comportement du type  $C_V \propto \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}}{T^2}$ .



## Conclusion

Le modèle d'Einstein ne permet pas d'expliquer le comportement à basse température de la capacité calorifique des solides. Il y a nécessité d'introduire un autre modèle. C'est le modèle de Debye qui va permettre de décrire de manière plus complète l'évolution de  $C_V$  avec la température pour les solides.

## Questions

### Ordre de grandeur de capacité thermiques ?

Capacité thermique massique de l'eau:  $C_{eau} = 4 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

### Capacités thermiques négatives?

A priori impossible pour des raisons de stabilité proche de l'équilibre.

### Autre façon de montrer que $C_V$ tend vers 0 proche du zéro absolu?

Le troisième principe de la thermo stipule : proche du zéro absolu, S et toutes ses dérivées s'annulent. Ce résultat qui est corroboré par les résultats de phys stat

### Interprétation qualitative de $C_P, C_V$ extensives?

Un système 2 fois plus gros doit recevoir 2 fois plus d'énergie pour atteindre une élévation de température donnée.

### Pourquoi on n'a que 2 degrés de liberté de rotation et pas 3 dans le cas du gaz diatomique?

Le moment cinétique associé à la rotation autour de l'axe de la molécule diatomique est très faible, la température d'activation de ce degré de liberté est très grande. Ce 3e degré de liberté de rotation est alors figé.

### Relation de Mayer généralisée?

$$C_P - C_V = TV \frac{\alpha^2}{\chi T}$$

### Évolution de $\gamma$ avec le nombre de degrés de liberté?

On peut montrer que  $\gamma = 1 + \frac{2}{df}$ .

### Comment se comporte $C_V$ lors d'une transition de phase?

Elle diverge car c'est une dérivée de S qui est discontinue.

### $C_V$ dans un métal?

Les électrons ont une contribution en  $T$  et les phonons en  $T^3$ :  $C_V = \alpha T^3 + \beta T$

### Dans un métal (gaz d'électrons), si on considère les interactions (faibles) que se passe-t-il pour $C_V$ ?

Le comportement  $C_V \propto T$  n'est pas modifié, mais le coefficient devant T change. On modifie la masse des électrons qui devient une masse effective (théorie du liquide de Landau-Fermi).

## Commentaires

Cette leçon existe depuis longtemps, et avant il y avait le temps de traiter bien Debye. Ici j'ai choisi de ne pas présenter ce modèle car je n'étais pas à l'aise,

mais en réduisant un peu la partie thermo il y a moyen de faire une esquisse de Debye, mais dans tout els cas il faut s'attendre à ce qu'on nous demande de le présenter dans les questions.

La leçon manquait d'ordres de grandeur, penser à donner des ordres de grandeur pour les capacités thermiques.

Prendre bien soin de définir toutes les grandeurs introduites, même si on le fait vite fait à l'oral, j'ai parfois oublié de le faire en voulant aller plus vite.

Définir  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$  pour retrouver les valeurs données généralement en thermo.

## Bibliographie

- Diu, Physique statistique
- Diu, Thermodynamique
- BFR, Thermodynamique
- Ashcroft et Mermin, Physique des solides
- Christophe Texier et Guillaume Roux, Physique statistique