

# LP 44 Capacités thermiques : description, interprétations microscopiques.

Maria Ubero Gonzalez

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Première approche</b>	<b>2</b>
1.1	Approche en thermodynamique classique . . . . .	2
1.2	Approche statistique . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Systèmes sans interactions : capacité thermique du gaz parfait</b>	<b>6</b>
2.1	Théorème d'équipartition . . . . .	6
2.2	Capacités thermiques molaires des gaz parfaits . . . . .	8
2.3	Données expérimentales . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Systèmes de particules en interaction : capacité thermique des solides</b>	<b>11</b>
3.1	Loi de Dulong et Petit . . . . .	11
3.2	Modèle d'Einstein . . . . .	12

# Rapport du jury

## Rapports du jury

**2017** : Le jury invite les candidats à réfléchir aux conditions d'utilisation du théorème d'équipartition de l'énergie. Des explications rigoureuses de l'évolution expérimentale des capacités thermiques en fonction de la température sont attendues.

**2015** : Le lien entre capacité thermique et fluctuations thermiques peut être développé et doit, dans tous les cas, être maîtrisé.

**2006, 2007, 2008** : Cette leçon ne doit pas se limiter à un long exposé de méthodes calorimétriques mais laisser une place importante aux modèles microscopiques. Les capacités thermiques sont définies à partir des dérivées partielles de l'entropie ou de l'énergie interne.

### Bibliographie :

- Thermodynamique PCSI Précis.
- Thermodynamique - Diu.
- Physique statistique - Diu.
- Physique statistique (Tome 5) - Berkeley.

### Pré-requis :

- Thermodynamique : premier et deuxième principes, détente de Joule Thomson et de Joule Gay-Lussac, calorimétrie.
- Leçon sur évolution et équilibre d'un système thermodynamique.
- Physique statistique : ensemble canonique.
- Bases de mécanique quantique (quantification de l'énergie).

**Objectif.** Comprendre les origines microscopiques de la capacité thermique.

## Introduction

Nous avons déjà mesuré la capacité thermique d'un matériau grâce à la méthode dite de calorimétrie, et nous l'avons traitée jusqu'à maintenant, comme une grandeur macroscopique sans connaître plus profondément toutes les informations que cette grandeur contient. Grâce à sa connaissance, nous pouvons remonter à des grandeurs microscopiques comme par exemple le caractère mono ou diatomique d'une molécule.

Nous allons essayer d'expliquer tout au long de cette leçon la notion de capacité thermique au niveau microscopique dans le cas des gaz et des solides.

## 1 Première approche

### 1.1 Approche en thermodynamique classique

La **capacité thermique d'un corps** est une grandeur qui mesure l'énergie qu'il faut lui transférer pour augmenter sa température d'un Kelvin. Inversement, elle permet de quantifier la

possibilité qu'a ce corps d'absorber ou de restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie.

**La capacité thermique à volume constante** s'écrit :  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ .

**La capacité thermique à pression constante** s'écrit :  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ .

La capacité thermique s'exprime en  $J.K^{-1}$ . C'est une **grandeur extensive** : plus la quantité de matière est importante, plus la capacité thermique est grande. On peut alors définir des grandeurs intensives : la capacité thermique molaire (exprimée en  $J.K^{-1}.mol^{-1}$ ) et la capacité thermique massique (exprimée en  $J.K^{-1}.kg^{-1}$ ).  $C_V$  et  $C_p$  sont **positives** (conséquence des conditions de stabilité). Pour les liquides et les solides :  $C_V \approx C_p = C$  car on peut négliger les variations de volume et  $dH = dU + d(pV) \approx dU$ .

Il est possible d'exprimer une variation d'énergie interne et d'enthalpie sous la forme :

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

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (2)$$

L'étude de la détente de Joule Gay-Lussac et de la détente de Joule-Thomson montrent que l'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température. On en déduit :

$$dU = C_V dT \quad dH = C_p dT \quad (3)$$

Quelques valeurs de capacités thermiques massiques à pression constante. Pris de Wikipedia.

Substance	Phase	$c_p (J.K^{-1}.kg^{-1})$
Air sec	gaz	1005
$N_2$	gaz	1042
$He$	gaz	5193
$H_2$	gaz	14300
Eau	gaz	1850
Eau	liquide	4184
Ethanol	liquide	2460
Huile	liquide	2000
Mercure	liquide	139
Eau	solide	2060
Diamant	solide	502
$Fe$	solide	444
Graphite	solide	720

On voit que **la valeur de l'eau** à l'état liquide est étonnamment grande (à cause des liaisons hydrogène). Sa grande valeur calorifique explique que les océans se comportent comme des gigantesques thermostats dans lesquels l'énergie thermique peut être transportée par des courants - comme le Gulf Stream - des régions chaudes aux régions froides.

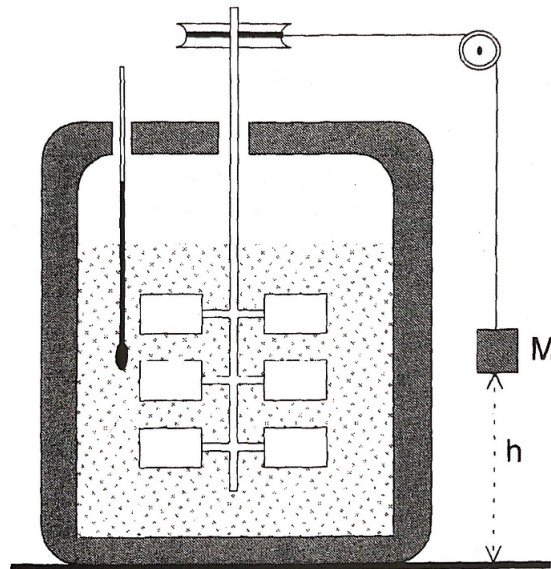
**Expérimentalement**, il est généralement plus facile de travailler à pression constante qu'à volume constant car il est plus difficile de maintenir constant le volume d'un corps lorsque la température augmente (c'est aussi plus dangereux). Ainsi,  $C_p$  va se déduire expérimentalement et  $C_v$  est déduit par la relation de Mayer (dans le cas d'un gaz parfait) :

$$C_p - C_v = nR \quad (4)$$

Nous pouvons citer une expérience qui a une importance historique et qui permet de mesurer la capacité thermique à pression constante d'un fluide, c'est **l'expérience de Joule**, réalisée en 1842. A l'époque de Joule, la notion de chaleur s'introduisait indépendamment de celle de travail. Il montre qu'on peut aboutir au même effet en élevant la température d'un objet ou en lui fournissant exclusivement du travail.

### Expérience de Joule (expérience historique)

Pag 89 Diu thermo



Système constitué par de l'eau et un jeu de pales qui y sont immergées. Le tout est enfermé dans un récipient calorifugé. Grâce à un dispositif de poulies et d'engrenages, la chute d'un corps de masse  $M$  met les pales en mouvement. Lorsque ce corps est descendu d'une hauteur  $h$ , le système a reçu le travail  $Mgh$ . Le poids du corps est choisi pour que l'énergie cinétique macroscopique reste négligeable. Le travail est donc entièrement transmis au système. Dans les conditions de l'expérience, la pression reste égale à la pression atmosphérique et le nombre de moles ne varie pas ; seule la température et, corrélativement, le volume du système ont augmenté : tout comme en cas du chauffage. Il est donc possible d'ammener le système au même état final, soit en lui apportant de la chaleur, soit en lui apportant du travail. L'expérience de Joule apparaît maintenant comme une mesure de la capacité thermique de l'eau à pression constante.

Le corps considéré est placé en contact permanent avec un réservoir de volume à la pression  $p_0$ . On impose une transformation adiabatique infinitésimale qui laisse inchangées toutes les variables

d'état primitives autres que l'énergie et le volume. On mesure le travail  $dW'$  produit par effet Joule, ainsi que la différence de température.

$$dU = dW' - p_0 dV \quad dU = T dS - p_0 dV \quad \text{donc} \quad dW' = T dS \quad (5)$$

avec

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p_0} dT \quad C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p_0} \quad (6)$$

On obtient finalement :

$$C_p dT = dW' \quad (7)$$

### Mesure de $C_p$ (méthode électrique en régime stationnaire)

On réalise l'écoulement stationnaire d'un liquide, dans un cylindre muni d'un conducteur ohmique parcouru par un courant d'intensité  $I$ . Le cylindre est isolé du milieu extérieur par une première enceinte dans laquelle on a fait le vide et par une seconde enceinte, maintenue à température convenable, afin de réduire les fuites thermiques.

Le premier principe, appliqué au système "ouvert" constitué par le conducteur ohmique et le fluide contenus dans la surface de contrôle  $S$ , donne, le régime étant stationnaire ( $dU = 0$ ) et le système thermiquement isolé ( $\delta Q = 0$ )

$$q_m(h_B - h_A)dt = RI^2 dt \quad (8)$$

$q_m$  étant le débit massique,  $h$  l'enthalpie massique et  $R$  la résistance du conducteur. Les points  $A$  et  $B$  sont les points situés au début et à la fin du cylindre. La différence des enthalpies massiques du liquide aux points  $A$  et  $B$ , est reliée à la différence de température, mesurée à l'aide d'un thermocouple, et à la capacité thermique par l'équation :

$$h_B - h_A = C_p(T_B - T_A) \quad \text{d'où} \quad C_p = \frac{RI^2}{q_m(T_B - T_A)} \quad (9)$$

## 1.2 Approche statistique

En physique statistique, l'énergie interne est définie comme la moyenne macroscopique de l'ensemble des énergies microscopiques  $E_i$ .

$$U = \langle E \rangle \quad (10)$$

Ensemble canonique (on l'a pris en pré-requis donc faire vite...)

$$Z = \sum_{\nu=0} e^{-\beta E_\nu} \quad (11)$$

$$\langle E \rangle = \sum_{\nu=0} P_\nu E_\nu = \frac{1}{Z} \sum_{\nu=0} E_\nu e^{-\beta E_\nu} = \frac{1}{Z} \left( -\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{N,V} = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N,V} \quad (12)$$

Fluctuations d'énergie :

$$\langle \delta E^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (13)$$

$$= \sum P_\nu E_\nu^2 - \left( \sum P_\nu E_\nu \right)^2 \quad (14)$$

$$= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \quad (15)$$

$$= \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} \quad (16)$$

On trouve que :

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = - \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} = \langle \delta E^2 \rangle \quad (17)$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = C_V (-K_B T^2) \quad (18)$$

En conséquence :

$$\boxed{\langle \delta E^2 \rangle = K_B T^2 C_V} \quad (19)$$

Nous voyons dans cette expression que  $C_V$  nous renseigne sur les **fluctuations d'énergie** et que cette grandeur est **positive** comme nous avons dit précédemment.

**Transition.** On a établi l'utilité pratique et théorique de la capacité thermique. Nous allons voir comment elle s'exprime pour différents systèmes. Commençons par le cas simple d'un système sans interaction : le gaz parfait.

## 2 Systèmes sans interactions : capacité thermique du gaz parfait

### 2.1 Théorème d'équipartition

Berkeley pages 246-248.

**Hypothèses :**

- Système décrit de façon classique (intégrale continue dans l'espace de phases)
- Système à l'équilibre thermodynamique
- Température suffisamment haute pour négliger les effets quantiques

On considère un système quelconque décrit en termes classiques par  $f$  coordonnées  $q_1, \dots, q_f$  et les  $f$  impulsions correspondantes  $p_1, \dots, p_f$ . Son énergie est alors de la forme :

$$E = \epsilon_i(p_i) + E'(q_1, \dots, p_f) \quad (20)$$

où  $\epsilon_i$  est une fonction d'une impulsion particulière  $p_i$  seulement, et  $E'$  peut dépendre de toutes les coordonnées et de toutes les impulsions sauf  $p_i$ . On suppose système en équilibre avec une source de chaleur à la température  $T$ .

La probabilité de trouver le système avec ses coordonnées et ses impulsions dans le domaine autour de  $q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f$  est donnée par la distribution canonique. La valeur moyenne de  $\epsilon_i$  est :

$$\langle \epsilon_i \rangle = \frac{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \epsilon_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dp_f} \quad (21)$$

Si on remplace l'expression de l'énergie :

$$\langle \epsilon_i \rangle = \frac{\int e^{-\beta \epsilon_i} \epsilon_i dp_i \int' e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \int' e^{-\beta E'} dq_1 \dots dp_f} \quad (22)$$

Les intégrales primes indiquent une intégration sur toutes les coordonnées  $q$  et les impulsions  $p$  à l'exception de  $p_i$ . On obtient si on simplifie :

$$\langle \epsilon_i \rangle = \frac{\int e^{-\beta \epsilon_i} \epsilon_i dp_i}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i} \quad (23)$$

$$\langle \epsilon_i \rangle = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} (\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i)}{\int e^{-\beta \epsilon_i} dp_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \right) \quad (24)$$

Si  $\epsilon_i$  est une fonction quadratique de  $p_i$  :

$$\epsilon_i = b p_i^2 \quad (25)$$

L'intégrale précédente devient alors :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b p_i^2} dp_i = \beta^{-(1/2)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy \quad (26)$$

où on a introduit la variable  $y = \beta^{1/2} p_i$ . Donc

$$\ln \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \right) = -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b y^2} dy \right) \quad (27)$$

Mais l'intégrale à droite ne dépend pas du tout de  $\beta$ . On obtient :

$$\langle \epsilon_i \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( -\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta} \quad (28)$$

où

$$\boxed{\langle \epsilon_i \rangle = \frac{1}{2} k_B T} \quad (29)$$

**Si un système décrit en mécanique statistique classique est en équilibre à la température absolue  $T$ , chaque terme quadratique indépendant dans son énergie a une valeur moyenne égale à  $\frac{1}{2} k_B T$ .**

Ne pas faire le calcul mais on peut le montrer sur des slides. On peut sinon juste poser le début et dire ce qu'on va obtenir à la fin.

Pour trouver ce résultat on a supposé que l'énergie est de forme quadratique :  $\epsilon_i = bp_i^2$ . Dans le cas de la vibration on obtient  $\langle \epsilon \rangle = kT$  car modélisation à partir d'un oscillateur harmonique :  $kT/2$  pour l'énergie cinétique et  $kT/2$  pour l'énergie potentielle (on a deux termes quadratiques indépendants).

Petite application/Vérification du passage au continu. Particule dans une boîte : modèle quantique translation. Niveaux d'énergie :  $\epsilon_n = \frac{(nh)^2}{8mL^2}$ .

**Exemple Argon** : Contenu dans une boîte à 1D de  $L = 1\text{cm}$ ,  $M_{Ar} = 40\text{g.mol}^{-1}$ ,  $m = 6,64 \cdot 10^{-26}\text{kg}$  per atome. On obtient :

$$\epsilon_n = \frac{(nh)^2}{8mL^2} = 8,27 \cdot 10^{-39} n^2 \quad \text{J} \quad (30)$$

$$= 5 \cdot 10^{-15} n^2 \quad \text{J.mol}^{-1} \quad (31)$$

Ce qui montre que l'énergie entre différents niveaux est très faible (si on la compare à  $k_B T_{amb} N_a \approx 25 \cdot 10^2 \text{ J.mol}^{-1}$ ). Ce qui veut dire qu'il y a **beaucoup de niveaux d'énergie qui sont peuplés à température ambiante**, on peut en conséquence faire une approche classique. Il faut des **très faibles températures** pour observer des effets quantiques.

$$\text{Fonction de partition : } z_{trans} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon_n}{k_B T}} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{trans}}{T} n^2}.$$

$$\text{On peut aussi calculer } \theta_{trans} \text{ de l'Argon : } \theta_{trans} = \frac{h^2}{8mL^2 k_B} \approx 6 \cdot 10^{-16} \text{ K}.$$

Quand  $\frac{\theta_{trans}}{T} \ll 1$ , il y a **beaucoup d'états occupés**, la fonction de partition à 1D vaut (passage en continu) :  $z_{trans} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{1/2} L$ . A 3D pour  $T=273 \text{ K}$ ,  $V = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$  (une mole de gaz) et  $p = 1 \text{ atm}$  :

$$z_{trans} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V = 4,79 \cdot 10^{30} \quad \text{états par atome} \quad (32)$$

Ce résultat montre le nombre de niveaux d'énergie de translation accessibles par un atome d'argon à température ambiante. Ce nombre est suffisamment grand pour justifier le remplacement de la somme par l'intégrale (passage en continu).

## 2.2 Capacités thermiques molaires des gaz parfaits

Dans le cas d'un gaz parfait, l'énergie d'une particule se réduit à son énergie cinétique (car pas d'interaction entre molécules). Si le gaz est composé de  $f$  termes quadratiques :

$$U = N \langle \epsilon_i \rangle = \frac{f}{2} N k_B T = \frac{f}{2} n N_a k_B T = \frac{f}{2} n R T \quad (33)$$

où  $n = \frac{N}{N_a}$  et  $R = N_a k_B$ .

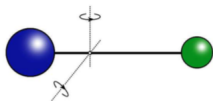



On obtient :

$$\boxed{C_{V_m} = \frac{C_V}{n} = \frac{f}{2}R} \quad \text{et} \quad \boxed{\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f}} \quad (34)$$

On obtient  $\gamma$  en utilisant la relation de Mayer dans le cas d'un gaz parfait.

On peut trouver dans le tableau suivant la valeur de ces coefficients en fonction des degrés de liberté quadratiques des molécules.

	Energie d'une particule (nombre de termes quadratiques)	$f, c_{V_m}, \gamma = \frac{C_p}{C_V}$
GP monoatomique	<ul style="list-style-type: none"> <li>Energie cinétique de translation (3) :</li> </ul> $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$	$f = 3$ $c_{V_m} = \frac{3}{2}R \approx 12,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $\gamma = \frac{5}{3} \approx 1,67$
GP formé de molécules diatomiques rigides	<ul style="list-style-type: none"> <li>Energie cinétique de translation (3)</li> <li>Energie cinétique de rotation autour de deux axes perpendiculaires à l'axe de la molécule (2)</li> </ul> 	$f = 5$ $c_{V_m} = \frac{5}{2}R \approx 20,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$
GP formé de molécules diatomiques non rigides	<ul style="list-style-type: none"> <li>Energie cinétique de translation (3)</li> <li>Energie cinétique de rotation (2)</li> <li>Energie cinétique et potentielle de vibration (2)</li> </ul> 	$f = 7$ $c_{V_m} = \frac{7}{2}R \approx 29,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $\gamma = \frac{9}{7} \approx 1,28$

**Remarque 1.** La température caractéristique de rotation est inversement proportionnelle au moment d'inertie : ainsi, pour une molécule diatomique, la rotation selon l'axe de la molécule correspond à une énergie d'excitation très importante comparée à celles des rotations selon des axes perpendiculaires. C'est pourquoi on ne compte que deux termes quadratiques de rotation.

**Remarque 2.** On trouve la même capacité thermique à volume constant pour un gaz de Van der Waals et pour le gaz parfait. Diu physique stat page 421.

## 2.3 Données expérimentales

La théorie classique précédente donne de bons résultats pour les capacités thermiques des gaz monoatomiques et diatomiques. Expérimentalement, on mesure le rapport  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$  en mesurant la

vitesse du son dans le gaz (transformation isentropique).

En réalité, pour des molécules diatomiques,  $\gamma$  varie avec la température. On donne en exemple la courbe donnant  $C_{V_m}/R$  en fonction de la température. La théorie classique prédit des capacités  $C_V$  et  $C_p$  constantes et ne rend donc pas compte de ces variations. Une description quantique est alors nécessaire. Nous ne développerons pas cette théorie ici, et nous nous contenterons de donner une explication qualitative à ces variations :

- Pour une température suffisamment basse (qui dépend de la nature du gaz), les molécules n'ont que le mouvement de leurs centres de masse et donc le gaz se comporte comme un gaz monoatomique. **Les autres degrés de liberté sont gelés.**
- Lorsque l'on augmente la température, on excite progressivement les états de rotation ( $\theta_{rot}$ ) et de vibration ( $\theta_{vib}$ ). A température ambiante, seuls les états de rotation sont en général excités ( $\theta_{rot} \approx$  quelques dizaines de Kelvin et  $\theta_{vib} \gg 300K$ ), ainsi  $\gamma = 1,4$ .

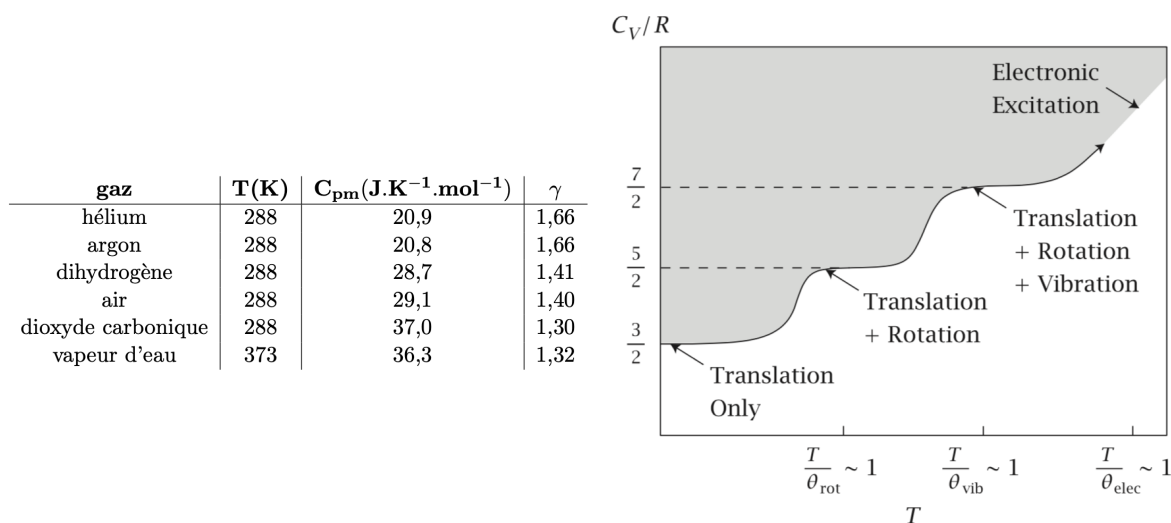


Figure prise du livre : Molecular driving forces.

Molécule	$\theta_{rot} (K)$	$\theta_{vib} (K)$
$H_2$	87,53	6338
$HCl$	15,24	4302
$N_2$	2,874	3395
$CO$	2,777	3122
$O_2$	2,080	2274
$Cl_2$	0,346	813
$I_2$	0,0538	308

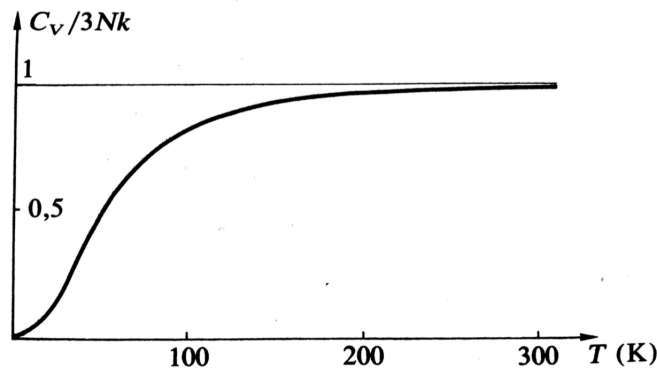
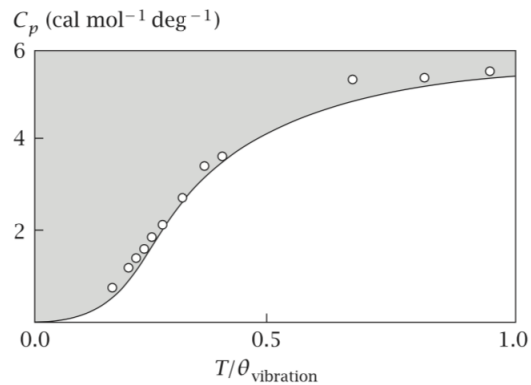
En général, à température ambiante, les molécules diatomiques sont rigides. Dans ce tableau on peut voir que la température de vibration est plus faible quand la molécule est plus grande (on peut comparer par exemple  $O_2$  et  $N_2$  ainsi que  $I_2$  et  $Cl_2$ ). On sait que plus l'atome est grand, plus il est polarisable (déformation du nuage électronique) donc il vibre plus facilement, on considère à partir d'une certaine température que ces molécules sont non rigides. Polarisabilité bon raisonnement ???

**Transition.** Nous avons décrit la capacité thermique des gaz à basses températures par une constante par paliers en fonction de certains degrés de liberté. Mais en vrai, lorsqu'on fait tendre la température vers 0 il y a un changement d'état. En conséquence, si on veut décrire la capacité thermique à basses températures il faut s'intéresser à la physique à l'état solide.

### 3 Systèmes de particules en interaction : capacité thermique des solides

Montrer courbe théorique, je n'ai pas trouvé la courbe expérimentale pour  $C_V$ , c'est peut être car on a dit qu'expérimentalement on fait plutôt  $C_p$  ?

**Figure 11.14** Experimental values of the heat capacity of diamond (○) compared with values calculated by the Einstein model (—), using the characteristic temperature  $\theta_{\text{vibration}} = h\nu/k = 1320\text{ K}$ . Vibrations are frozen out at low temperatures. Source: RJ Borg and GJ Dienes, *The Physical Chemistry of Solids*, Academic Press, San Diego, 1992. The data are from A Einstein, *Ann Phys* **22**, 180 (1907).



#### 3.1 Loi de Dulong et Petit

En 1819, les physiciens P.Dulong et A.Petit ont observé que la capacité thermique molaire de pratiquement tous les solides est environ égale à  $25 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  à température ambiante.

La grandeur directement accessible à la mesure est la capacité thermique massique des corps (comment ils font????). Dulong et Petit ont remarqué qu'en multipliant cette quantité par la masse molaire du corps considéré, on obtenait pratiquement une constante.

L'interprétation est immédiate si l'on adopte comme modèle de solide une assemblée de  $N$  oscillateurs harmoniques indépendants pouvant osciller dans trois directions orthogonales. En effet, pour tout oscillateur à un seul degré de liberté, il y a deux termes quadratiques dans l'expression

de l'énergie. Ainsi, d'après le théorème d'équipartition de l'énergie, la capacité thermique molaire à volume constant vaut :

$$C_{V_m} = 3R \approx 25 J.K^{-1}.mol^{-1} \quad (35)$$

Cependant, comme on observe dans le graphique de dessus, les mesures montrent que la capacité thermique des solides varie avec la température et tend vers 0 lorsque T décroît (en accord avec le troisième principe de la thermodynamique). La statistique quantique est alors nécessaire.

### 3.2 Modèle d'Einstein

Le principal intérêt du modèle d'Einstein réside dans sa très grande simplicité.

Einstein considère que chacun des atomes qui constituent le cristal interagissent avec les N-1 autres au moyen d'un potentiel moyen dépendant uniquement de la position. Cela revient à dire que chaque atome oscille autour de sa position d'équilibre indépendamment de la position des atomes environnants. Cette approximation assez violente permet de traiter chaque atome indépendamment et ainsi d'avoir des équations découplées, d'où la simplicité de ce modèle.

Un atome donné verra donc un potentiel  $u(r)$  si on suppose le milieu isotrope,  $r=0$  correspondant à la position d'équilibre. On peut alors faire l'hypothèse harmonique qui consiste à développer le potentiel à l'ordre 2 autour de la position d'équilibre

$$u(r) \simeq -u_0 + r^2 \frac{1}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}(r=0) \simeq -u_0 + \frac{K}{2} r^2 \quad (36)$$

où  $u_0$  est une énergie de liaison par atome, et K représente une constante de raideur. On a alors que chaque atome correspond à un oscillateur harmonique tridimensionnel, de pulsation  $\omega = \sqrt{K/m}$  où m est la masse d'un atome.

Les N atomes ou ions du cristal sont identiques, discernables (puisque'ils occupent des sites différents) et on les considère indépendants dans ce modèle. La fonction de partition est en conséquence de la forme :

$$Z = z^N \quad (37)$$

où  $z$  est la fonction de partition d'un atome.

Il suffit donc ici de calculer la fonction de partition d'un oscillateur harmonique tridimensionnel, or on sait que le spectre d'énergies d'un tel système est

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = -u_0 + \left[ n_x + \frac{1}{2} + n_y + \frac{1}{2} + n_z + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega \quad (38)$$

on en déduit donc

$$z = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{\beta(u_0 - (n_x + n_y + n_z + 3/2)\hbar\omega)} = e^{\beta u_0} \left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} \right)^3 \quad (39)$$

le terme au cube est une suite géométrique de premier terme  $e^{-\beta\hbar\omega/2}$  et de raison  $e^{-\beta\hbar\omega}$  et on a donc finalement

$$z = e^{\beta u_0} \left( \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^3 = e^{\beta u_0} \left( \frac{1}{2 \operatorname{sh}(\beta\hbar\omega/2)} \right)^3 \quad (40)$$

On peut alors en déduire la fonction de partition du cristal

$$Z = z^N = e^{\beta u_0 N} \left( \frac{1}{2 \operatorname{sh}(\beta\hbar\omega/2)} \right)^{3N} \quad (41)$$

Cette dernière va nous permettre de dériver les différentes propriétés du système, notamment l'énergie moyenne

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = N \left( -u_0 + \frac{3}{2} \hbar\omega \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \quad (42)$$

et ensuite la capacité calorifique

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = 3Nk_B \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \quad (43)$$

où on peut définir la température d'Einstein du matériau

$$kT_E = \hbar\omega \quad (44)$$

qui tout comme  $\omega$  dépend du matériau utilisé, pour reformuler la capacité calorifique comme

$$C_V = 3Nk_B \left( \frac{T_E}{2T} \right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \frac{T_E}{2T}} \quad (45)$$

Or lorsque l'on est à **haute température** on a

$$\operatorname{sh} \frac{T_E}{2T} \longrightarrow \frac{T_E}{2T} \quad (46)$$

et donc

$$C_V \longrightarrow 3Nk_B \quad (47)$$

on retrouve alors bien la loi de Dulong et Petit.

Et lorsque l'on est à **basse température** :

$$C_V = 3Nk_B \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_E}{2T}} \quad (48)$$

Cette expression tend vers 0 de forme exponentielle. C'est ce que la théorie classique ne permet pas d'expliquer et ce qui est cette fois partiellement décrit par le modèle d'Einstein. En effet il prédit une décroissance exponentielle vers 0 lorsque la température tend de même vers 0, ce qui

est différent du comportement en  $T^3$  attendu, mais est tout de même une avancée. En fait cette décroissance exprime le fait que lorsque l'on est à basse température, l'énergie d'agitation thermique  $k_B T$  est comparable aux énergies de transitions entre les niveaux d'énergie quantique. La statistique canonique nous dit alors que ces niveaux d'énergie ont une probabilité d'occupation très faible, seul les niveaux de très basse énergie ont une probabilité non nulle d'être occupés et ainsi l'énergie moyenne tend vers 0. On voit bien ici que la description quantique est nécessaire et parvient à nous donner une certaine compréhension de la physique sous-jacente avec un modèle très simple.

## Conclusion

**Résumé.** Nous avons vu tout au long de la leçon comment calculer et mesurer la capacité thermique dans le cas des gaz et des solides ainsi que toutes les propriétés microscopiques que cache cette grandeur. Dans le cas des gaz, nous avons étudié le modèle du gaz parfait pour qui le théorème d'équipartition a un rôle très important car il permet d'associer différentes valeurs du coefficient de Laplace ( $\gamma$ ) au caractère monoatomique ou diatomique d'une molécule. Dans le cas des solides, nous avons vu deux modèles qui expliquent le comportement de la capacité thermique à volume constante à hautes températures mais qui n'ont pas le même comportement qu'on trouve expérimentalement à basses températures. Le modèle d'Einstein prédit une décroissance exponentielle à basses températures tandis qu'expérimentalement on trouve une décroissance en  $T^3$ .

**Ouverture.** Si on veut trouver le bon comportement à basse température, il faut un modèle plus fin qui prenne en compte l'interaction entre premiers voisins dans le cristal, **le modèle de Debye (1912)**. Cela conduit à l'établissement de différents modes de vibration : il n'y a donc plus une unique pulsation pour chacun des atomes mais  $N$  pulsations différentes. En quantifiant ces modes normaux on peut alors suivre le même type de raisonnement pour arriver à un résultat reproduisant l'allure expérimentale de  $C_V$ .

On peut aussi ouvrir sur la contribution des électrons libres à la capacité thermique.

# Annexes

## Calcul des températures caractéristiques

$$q_{translation} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 h^2 / (8mL^2 k_B T)} \quad \theta_{translation} = \frac{h^2}{8mL^2 k_B} \quad (49)$$

Après passage en continu et en 3D :

$$q_{translation} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (50)$$

$$q_{vibration} = \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\nu h f / k_B T} = \frac{1}{1 - e^{-h f / k_B T}} \quad \theta_{vibration} = \frac{h f}{k_B} \quad (51)$$

## Relation générale de Mayer

$$\text{Relation de Mayer générale : } C_P - C_V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n}$$

## Questions (ENS)

### Quelques questions pour vous faire réfléchir

- Pourquoi a-t-il fallu un certain mérite à Dulong et Petit pour remarquer que la capacité thermique molaire des corps solides est constante ?
- Einstein propose dans son modèle de ne considérer que des oscillateurs harmoniques de même fréquence  $\omega_E$ . Qu'est-ce qui justifie ce choix ? Comment appelle-t-on en général ce type de démarche ?
- Quelles sont les conditions d'application du théorème d'équipartition de l'énergie ?
- Considérons un gaz parfait constitué de molécules diatomiques rigides. On dénombre les degrés de liberté quadratiques associés à chaque molécule : il y a 3 degrés de liberté quadratiques associés à l'énergie cinétique de translation, mais seulement 2 associés à l'énergie cinétique de rotation. Pourquoi ?
- Interpréter au moins qualitativement le modèle de Debye en terme de phonons.

## Retours d'oraux

### Agrégation 2008 - Note : 08/20

Questions sur les définitions des capacités thermiques, ré-explications des méthodes de mesures, questions de « culture générale » sur les capacités des gaz et des solides, éclaircissement sur le modèle d'Einstein.

### Agrégation 2009 - Note : 11/20

Questions sur le modèle du gaz parfait, la notion de particules ponctuelles, le passage à Van der Waals et le covolume. Autres questions sur les limites quantiques du théorème d'équipartition. Questions sur les degrés de liberté dans les gaz parfaits polyatomiques : par exemple pourquoi deux degrés de liberté de rotation et seulement un seul de vibration ? Le jury a trouvé le sujet très bien maîtrisé, mais pense que la leçon était trop ambitieuse. Question temps, ils n'ont pas reproché le déséquilibre entre les parties. Ce qui les a embêté, c'est que je suis allé trop vite sur les hypothèses pour le gaz parfait. En fait, ils auraient voulu voir moins de calculs : un fait de A à Z, mais j'aurais pu zapper les autres à condition de les poser très soigneusement.