

LP44-Capacités thermiques : Description, interprétation microscopique

Pierre Ghesquiere

Introduction

- Il existe plusieurs façons d'introduire la notion de **capacité thermique**. Une des plus intuitive est la quantité d'énergie qu'il faut fournir au système pour élever sa température d'un 1K (eg. gaz lors d'une transformation isochore). On formalisera et précisera cette définition qualitative dans la leçon.
- **Pourquoi la calorimétrie est intéressante ?** car elle rend compte des caractères microscopiques des échanges d'énergie. Rappelons que l'énergie interne est la valeur moyenne de la somme de l'énergie cinétique barycentrique et potentielle des particules. Elle traduit l'agitation thermique des particules ainsi que leur interaction à l'échelle microscopique. Mesurer une hausse de l'énergie à travail constant, c'est donc étudier la réaction du système à l'échelle microscopique.
- **La capacité thermique** est donc un paramètre que l'on peut calculer expérimentalement (on verra quelques moyens dans cette leçon) et qui traduit macroscopiquement les phénomènes microscopiques. On a admis jusqu'à présent que pour un gaz parfait monoatomique $C_v = \frac{3}{2}nR$ et diatomique $C_v = \frac{5}{2}nR$. Cette leçon va nous permettre de comprendre l'origine microscopique de cette différence.
- Dans cette leçon, on s'intéressera brièvement à déterminer des méthodes de mesure de ces capacités (Première partie). Et le lien avec les aspects microscopiques des systèmes thermodynamiques étudiés (Deuxième et 3^e partie).

I- Définitions et Méthodes de mesure

II- Capacité thermique des gaz parfaits

III- Capacité thermique des solides

- **Expérimentalement** : Pour les solides non métalliques.
 $C_v = 3nR$ à température élevée (Explicable par la loi de Dulong et petit). $C_v \propto T^3$ à basse température. Montrer des courbes. On ne peut plus négliger les effets quantiques à basse température.
- **Modélisation du cristal** : On considère un solide cristallin isotrope constitué de N atomes. Ces N atomes oscillent autour de leur position d'équilibre. (Déplacement u_i par rapport à l'équilibre [Slide]). Chaque atome interagit avec les atomes dans son voisinage. Donc l'énergie globale du système s'exprime comme la somme d'un terme d'énergie cinétique et d'un terme d'énergie potentiel d'interaction dont on peut faire l'approximation harmonique au voisinage d'une position d'équilibre. (Sur les slides i et j se réfèrent aux atomes et α, β à la coordonnée cartésienne de position (x,y ou z).
- **Diagonalisation** : Comme les oscillateurs sont couplés (termes croisé), il est nécessaire de les découpler pour appliquer les statistiques. Comme la matrice est symétrique réelle la

diagonalisation est possible. Chaque coordonnée s'exprime comme combinaison linéaire de coordonnées normales issues de cette diagonalisation et ainsi, on passe de $3N$ oscillateurs couplés à $3N$ oscillateurs découplés. En mécanique quantique, on connaît les valeurs propres d'un tel hamiltonien.

- **Equivalence avec un système de N_{ph} phonons.** Le système est équivalent à un système où chaque état d'énergie ω_r est occupé par n_r particules que l'on appelle des phonons. Les phonons sont des bosons (en effet, ils peuvent occuper un même niveau d'énergie à plusieurs). On peut donc les décrire par la statistique de Bose Einstein. De plus, ils peuvent être créés ou annihilés. Il n'y a pas conservation de leur nombre. Cela implique que le potentiel chimique est nul (la contrainte sur le nombre de particules saute. Un des multiplicateurs de lagrange est nul (p30 du cours et Zitoun).
- **On peut donc décrire le système statistiquement :** La fonction de partition est connue (En fait pour l'obtenir, il faut repartir de la définition de la fonction de partition dans l'ensemble grand canonique pour bien comprendre l'origine du facteur $\exp(-\beta E_0)$ devant.
- **Modèle d'Einstein (1907) p256 Reif:** Il s'agit d'un modèle minimal. On suppose que toutes les particules vibrent à la même fréquence. Ce qui revient en fait à négliger les interactions entre les particules. Donc $\omega_r = \omega_E$ pour tout r . C'est la pulsation d'Einstein. P254-255 du Reif¹ pour les calculs. Pour la leçon, on balance les résultats en ayant en tête la formule permettant de passer de Z à F puis à U puis à C_v . On remarque que à basse température, le modèle d'Einstein décroît exponentiellement. Ce qui peut se comprendre intuitivement en disant que l'écart entre 2 niveaux d'énergie dans ce modèle est constant $\Delta E = \hbar \omega_E$. Donc, à basse température, il est très difficile pour une particule d'atteindre le premier niveau d'énergie. Pour avoir une évolution en T^3 , il est nécessaire que l'écart entre 2 niveaux d'énergie soit quasi-continu lorsque T tend vers 0. C'est une des intuitions de Peter Debye.
- **Modèle de Debye (1912) p416 :** Pour bien comprendre le modèle de Debye, il est nécessaire d'avoir en tête le modèle de la chaîne de pendule couplée dont la relation de dispersion est : $\omega(k) = 2\omega_0 \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$ où les N modes propres se répartissent entre $-\frac{\pi}{a}$ et $\frac{\pi}{a}$. On remarque bien qu'en multipliant l'axe des abscisses et des ordonnées par \hbar , on a l'énergie en fonction de l'impulsion. A basse température (c'est ce cas à basse température qui nous intéresse), seuls les premiers niveaux d'énergie (inférieur à kT) sont excités. Donc on travaille essentiellement à basse longueur d'onde. La relation de dispersion devient $\omega(k) = kc$. L'hypothèse de Debye consiste à supposer que les $3N$ premiers niveaux d'énergies vérifient la relation de dispersion. Cela permet de calculer la dégénérescence des niveaux d'énergie. Le facteur 3 est la conséquence du passage à 3 D (Les modes propres sont transversaux (1) et longitudinaux (2) et (3)). Comme la dégénérescence est en ω^2 et que le nombre de niveau d'énergie est $3N$, Debye introduit la pulsation limite au delà de laquelle il considère que la dégénérescence s'annule. Là encore, ce n'est pas si grave car ce modèle est surtout pertinent à basse température donc pour des niveaux d'énergie (ie pulsations) faibles. La dégénérescence obtenue permet avec la fonction de partition précédemment calculée, de trouver la capacité thermique. (On balance l'intégrale). On retrouve le résultat de Dulong et Petit à basse T mais aussi un comportement en T^3 à basse température. CQFD.

- ¹ Fundamentals of statistical and thermal physics. Reif

- Il reste comme travail à montrer des courbes et des ordres de grandeurs de C_p . Avoir en tête pourquoi la température d'einstein est très élevée pour le diamant. Car $\theta_E = \frac{h_{\text{barre}} \omega_E}{kT}$ et $\omega_E = \sqrt{\frac{K}{m}}$ et pour le diamant m est très faible (carbone)

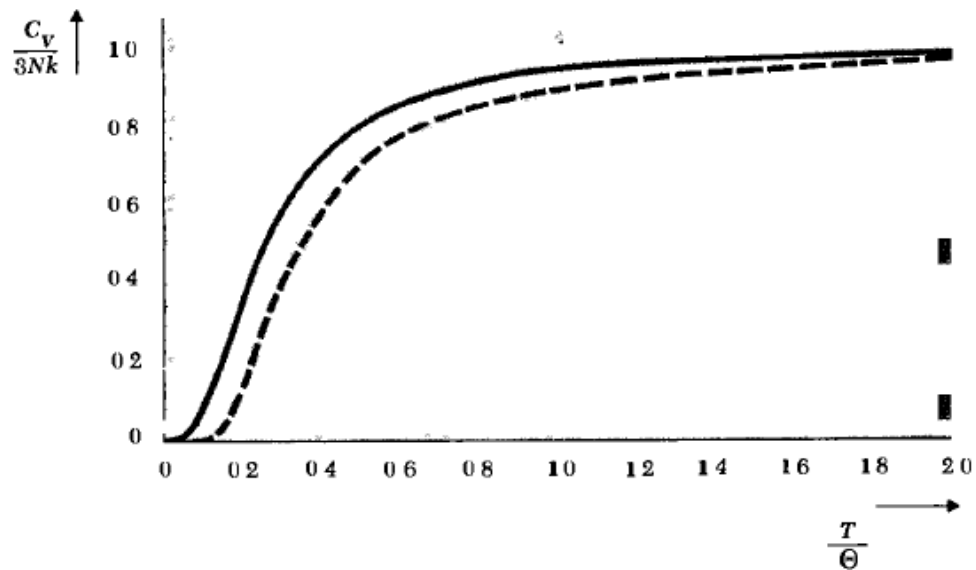


Fig. 10.2.2 Temperature dependence of the heat capacity C_v according to the Debye theory (10.2.22). The dashed curve shows, for comparison, the temperature dependence according to the simple Einstein model of Sec. 7.7, with $\theta_E = \theta_D$.

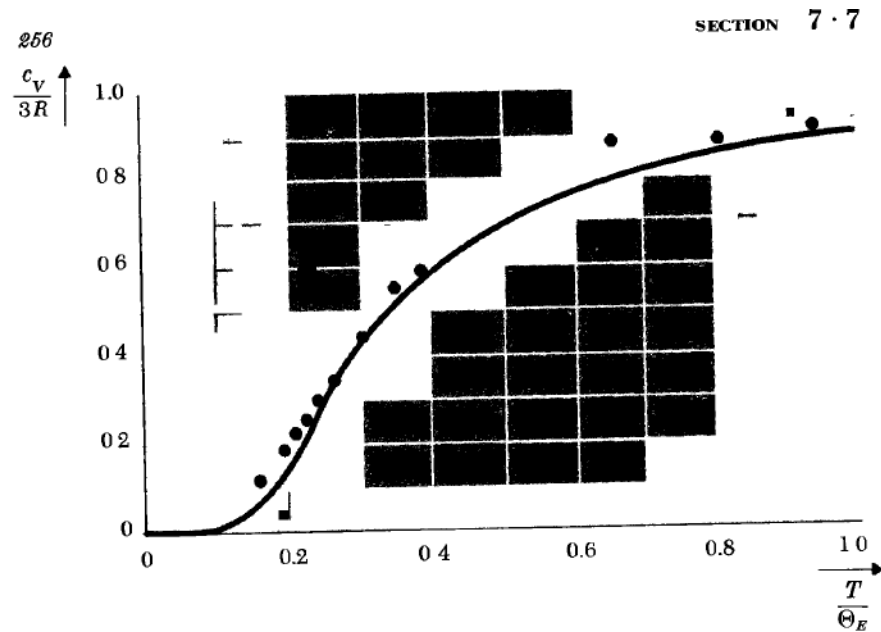


Fig. 7.7.1 Temperature dependence of c_v according to the Einstein model. The points are experimental values of c_v for diamond, the fit to the curve being achieved by choosing $\theta_E = 1320^\circ\text{K}$ (after A. Einstein, *Ann. Physik*, vol. 22, p. 186 (1907)).

Conclusion