

4. Capacité thermiques des gaz et solides

A l'aide d'une description statistique des systèmes, on a montré que l'on peut calculer l'énergie d'un système en fonction de la température, $\langle E \rangle (T)$, ainsi que sa capacité thermique $C = \frac{d \langle E \rangle}{dT}$. L'objectif de cette partie est de mettre en œuvre cette méthode pour évaluer la capacité thermique de gaz et de solide.

4.1. Théorème d'équipartition de l'énergie

Hypothèses :

- ▶ Le système est en équilibre avec un thermostat à la température T .
- ▶ Le système est classique et possède un spectre continu d'énergie.
- ▶ L'énergie totale peut se mettre sous la forme d'une somme de termes quadratiques de la forme $E_i = \frac{1}{2} a q_i^2$ avec $a > 0$, et q_i des coordonnées indépendantes de la position ou de la vitesse du système.

Exemples :

- ▶ l'énergie cinétique d'une particule en translation

$$E_c = \frac{1}{2} m v_y^2$$

- ▶ l'énergie potentielle d'un système masse ressort 1D

$$E_p = \frac{1}{2} k (x - l_0)^2$$

- ▶ l'énergie cinétique d'un solide en rotation

$$E_c = \frac{1}{2} J \dot{\theta}^2$$

- ▶ l'énergie électrique d'un condensateur

$$E_C = \frac{1}{2} C u^2$$

- ▶ l'énergie d'une composante du champ magnétique

$$E_{mag} = \frac{1}{2} \mu_0 B_x^2$$

- ▶ Au voisinage de n'importe quel minimum d'énergie potentielle

$$E_p = E_p(q_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_p}{\partial q^2} (q - q_0)^2$$

Énoncé :

Pour chaque contribution **quadratique** à l'énergie d'un système, l'**énergie moyenne** associée est égale à $\frac{k_B T}{2}$.

Donc pour une contribution $E_i = \frac{1}{2} a q_i^2$, avec a une constante positive et q_i une variable qui suit une distribution de Boltzmann,

on a :

$$\langle E_i \rangle = \langle \frac{1}{2} a q_i^2 \rangle = \frac{k_B T}{2}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} \langle \frac{m v_x^2}{2} \rangle &= \langle \frac{k(x - x_0)^2}{2} \rangle = \langle \frac{J \dot{\theta}^2}{2} \rangle = \frac{k_B T}{2} \\ \langle \frac{C u^2}{2} \rangle &= \langle \frac{\mu_0 B_x^2}{2} \rangle = \frac{k_B T}{2} \end{aligned}$$

Démonstration :

On calcule la fonction de partition du système à une composante

$$Z_i = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-aq_i^2/(2k_B T)} dq_i = \sqrt{\frac{2k_B T}{a}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{a}}$$

On en déduit l'énergie moyenne

$$\begin{aligned} \langle E_i \rangle &= -\frac{\partial \ln Z_i}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \left(\sqrt{\frac{2\pi}{a\beta}} \right) \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{2} \ln(a\beta) \right) = \frac{1}{2\beta} \end{aligned}$$

donc

$$\langle E_i \rangle = \frac{k_B T}{2}$$

Cas à d degrés de liberté quadratique:

Si l'énergie du système dépend de plusieurs variables indépendantes q_i , on les nomme aussi des degrés de liberté, et que l'énergie s'écrit comme $E = \sum_i E_i$ avec E_i quadratique, alors la fonction de partition totale s'écrit :

$$Z = \iiint e^{-\sum_i E_i/(k_B T)} \prod_i dq_i = \prod_i \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-E_i/(k_B T)} dq_i$$

$$Z = \prod_i Z_i$$

et l'énergie moyenne :

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\sum_i \frac{\partial \ln Z_i}{\partial \beta} = \sum_i \frac{k_B T}{2}$$

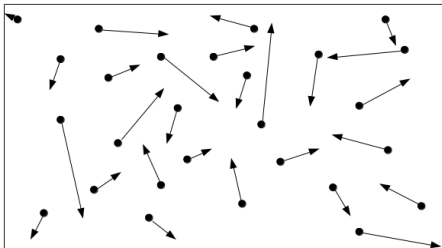
$$\langle E \rangle = \frac{d}{2} k_B T$$

4.2. Capacité thermique d'un gaz

Cas d'un gaz monoatomique dilué :

Ce sont par exemple les gaz rares : He, Ne, Ar, ...

Ils sont supposés dilués donc il n'y a **pas d'interaction** entre atomes (gaz parfait), et les atomes sont considérés comme des masses **ponctuelles** m (pas de modification interne).



On compte les degrés de liberté qui interviennent dans l'expression de l'énergie totale, il y a N atomes de gaz qui ont 3 composantes de vitesse dans leur énergie cinétique,

$$E = \sum_k \frac{1}{2} m \left(v_{x,k}^2 + v_{y,k}^2 + v_{z,k}^2 \right)$$

le nombre de degré de liberté est $d = 3 \times N$

l'énergie moyenne $\langle E \rangle = d \frac{k_B T}{2} = \frac{3}{2} N k_B T$

la capacité thermique $C = \frac{d \langle E \rangle}{dT} = \frac{3}{2} N k_B$

On peut aussi définir la capacité thermique molaire comme :

$$c_m = \frac{C}{n} = \frac{N_A C}{N} = \frac{3}{2} N_A k_B$$

or la constante des gaz parfaits est $R = N_A k_B$ d'où

$$c_m = \frac{3}{2} R = 12,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

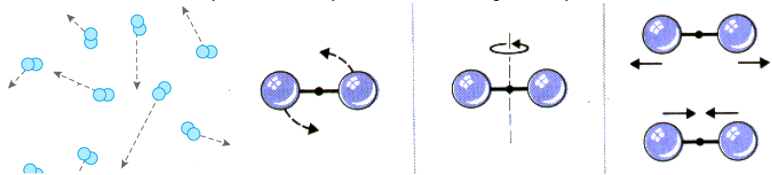
Remarques :

- ▶ $\langle E \rangle$ correspond à l'énergie interne du gaz (énergie de toutes ses particules) donc pour un gaz parfait monoatomique $U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T = n c_m T$.
- ▶ Il s'agit de la capacité thermique à volume constant, car on dérive $\langle E \rangle$ par rapport à T avec toutes les autres grandeurs constantes donc $C = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$
- ▶ Pour un gaz parfait $pV = nRT$ et $H = U + pV$ donne $c_{p,m} = c_{V,m} + R$ donc s'il est monoatomique $c_{p,m} = \frac{5}{2} R$, $H = n c_{p,m} T$, et $\gamma = \frac{c_{p,m}}{c_{V,m}} = \frac{5}{3}$

Cas d'un gaz diatomique dilué :

Les deux atomes sont identiques : N_2 , O_2 , H_2 , Cl_2 , ...

Il n'y a **pas d'interaction** entre molécules de gaz (gaz parfait), mais les molécules ne sont plus ponctuelles, ce sont des solides, mais les atomes qui la compose sont toujours ponctuels.



On compte alors les degrés de liberté qui interviennent dans l'énergie totale, on a N molécules avec 3 composantes de vitesses, deux de rotations, et une de vibration:

$$E = \sum_k \left[\frac{m}{2} \left(v_{x,k}^2 + v_{y,k}^2 + v_{z,k}^2 \right) \text{ (translations)} \right. \\ \left. + \frac{J}{2} \left(\omega_{x,k}^2 + \omega_{y,k}^2 \right) \text{ (rotations)} \right. \\ \left. + \frac{m}{2} \left(\frac{dL_k}{dt} \right)^2 + \frac{K}{2} (L_k - L_{k,0})^2 \right] \text{ (vibration)}$$

On ne prend pas en compte la rotation de la molécule selon son axe car les atomes sont ponctuels.

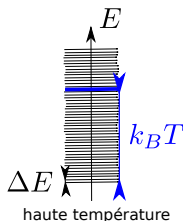
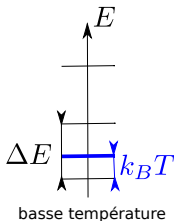
Et Il faut faire attention à vérifier les hypothèses du théorème d'équipartition :

notamment, système classique et spectre continu.

- ▶ Pour $\frac{m}{2} (v_{x,k}^2 + v_{y,k}^2 + v_{z,k}^2)$, particule libre \Rightarrow spectre continu
- ▶ Pour $\frac{J}{2} (\omega_{x,k}^2 + \omega_{y,k}^2)$, la molécule est identique à elle même après un tour \Rightarrow condition aux limites pour la fonction d'onde $\Psi(\theta + 2\pi) = \Psi(\theta) \Rightarrow$ quantification de l'énergie de rotation \Rightarrow spectre discontinu
- ▶ Pour $\frac{m}{2} \left(\frac{dL_k}{dt} \right)^2 + \frac{K}{2} (L_k - L_{k,0})^2$, on a une énergie potentielle qui forme un puits de type oscillateur harmonique \Rightarrow énergie de confinement \Rightarrow spectre discontinu

Pour les spectres discontinus dont l'espacement entre niveau d'énergie est ΔE :

- ▶ si $k_B T \leq \Delta E$, alors on est dans le cas quantique, seul le niveau fondamental est occupé \Rightarrow pas de variation d'énergie avec $T \Rightarrow$ capacité thermique nulle, $C = 0$.
- ▶ si $k_B T \gg \Delta E$, alors on est dans le cas classique, un grand nombre de niveaux sont occupés \Rightarrow variation quasi-continue de l'énergie avec $T \Rightarrow$ on retrouve le théorème d'équipartition



Pour les rotations, l'espacement entre niveau d'énergie est

$\Delta E_{rot} \sim \frac{\hbar^2}{J}$, on peut aussi définir la température correspondante

$\frac{\Delta E_{rot}}{k_B}$ et l'évaluer pour des gaz courants :

$$\frac{\Delta E_{rot}(N_2)}{k_B} \sim 3 \text{ K}, \quad \frac{\Delta E_{rot}(O_2)}{k_B} \sim 2 \text{ K}, \quad \frac{\Delta E_{rot}(H_2)}{k_B} \sim 85 \text{ K}$$

► Donc à température ambiante $T = 300\text{K}$, on compte les 2 degrés de liberté de rotations.

Pour les vibrations, l'espacement entre niveau d'énergie est

$\Delta E_{vib} \sim \hbar \sqrt{\frac{K}{m}}$, et les températures correspondantes sont de

l'ordre de :

$$\frac{\Delta E_{vib}(N_2)}{k_B} \sim 3000 \text{ K}, \quad \frac{\Delta E_{vib}(O_2)}{k_B} \sim 2000 \text{ K}, \quad \frac{\Delta E_{vib}(H_2)}{k_B} \sim 6000 \text{ K}$$

► Donc à température ambiante $T = 300\text{K}$, on compte aucun degré de liberté de vibration.

Au final à $T = 300K$, $d = (3 + 2 + 0) \times N$

l'énergie moyenne $\langle E \rangle = d \frac{k_B T}{2} = \frac{5}{2} N k_B T$

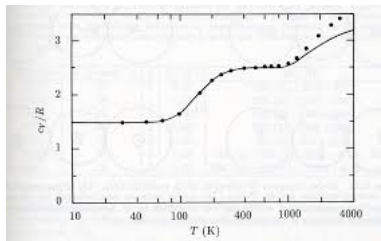
la capacité thermique $C = \frac{d \langle E \rangle}{dT} = \frac{5}{2} N k_B$

la capacité thermique molaire $c_m = \frac{N_A}{N} C = \frac{5}{2} N_A k_B$

d'où $c_m = \frac{5}{2} R = 20,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Remarques :

- Cette valeur peut varier si on considère une large gamme de température par exemple pour le dihydrogène on mesure :



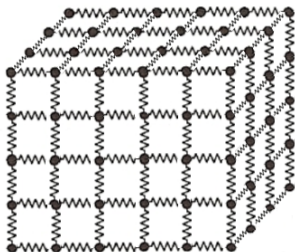
- même remarques que précédemment: notre calcul est à volume constant, $c_{p,m} = c_{V,m} + R = \frac{7}{2}R$, et $\gamma = \frac{c_{p,m}}{c_{V,m}} = \frac{7}{5}$

4.2. Capacité thermique d'un solide

Modélisation d'un solide :

On considère un solide dans lequel tous les atomes sont identiques et occupent une position d'équilibre sur un réseau cristallin.

On peut alors modéliser chaque atome comme un point attaché par des ressorts dans les trois directions de l'espace.



Modèle d'Einstein classique :

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- ▶ les atomes sont supposés indépendants, ils sont attachés à des ressorts indépendant.
- ▶ les ressorts sont supposés classiques, on a donc un spectre continu.

On a pour énergie $E = \sum_k \sum_{i=x,y,z} \frac{m}{2} v_{i,k}^2 + \frac{K}{2} (i_k - i_{0,k})^2$

Donc il y a $d = 2 \times 3 \times N$ degrés de liberté

l'énergie moyenne est $\langle E \rangle = \frac{d}{2} k_B T = 3Nk_B T$

la capacité thermique $C = \frac{d \langle E \rangle}{dt} = 3Nk_B$

la capacité thermique molaire $c_m = \frac{N_A}{N} C = 3N_A k_B$

on obtient la loi de Dulong et Petit: $c_m = 3R$

Modèle d'Einstein quantique :

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- ▶ les atomes sont supposés indépendants, ils sont attachés à des ressorts indépendant.
- ▶ les ressorts sont supposés quantiques, ce sont des oscillateurs harmoniques quantiques.

On a montré pour 1 oscillateur harmonique de spectre d'énergie

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \text{ que: } \sigma_E^2 = \frac{(\hbar\omega^2)e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

D'après le théorème de fluctuation dissipation $\sigma_E^2 = Ck_B T^2$
Donc la capacité de 3N oscillateurs est $C = 3Nk_B \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$

▶ exercice: montrer que l'on retrouve Dulong et Petit à HT

Modèle de Debye quantique :

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- ▶ les atomes sont reliés, ils sont attachés entre eux par les ressorts.
- ▶ les ressorts sont supposés quantiques, ce sont des oscillateurs harmoniques quantiques.

Comparaison avec l'expérience:

