

LP 44: Capacités thermiques: Description,
interprétations microscopiques.

Intro: Capacité thermique. E sous forme de transfert thermique qu'il faut
apporter à un corps pour élever sa température de 1K: \bar{M} approche "complète".
Caractéristique d'un corp. Mais ça correspond à quoi? \rightarrow Mues (approche thermo)?
 \rightarrow Mino (gaz, solides, ...)?

I - Approche mues

1 - Première description

Notion pas si évidente. Apparition à la fin du XVIII^e s. Black réfléchit à la
mesure de C par méthode de mélange (100g d'eau à 100°C / 100g d'huile à 50°C) \Rightarrow ~~75°C~~ \rightarrow 83°C ...)

\Rightarrow chaque corps réagit \neq au transfert thermique.

2 - Caractérisation

$$C_v = \left. \begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{V, N, \dots} &= T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{V, N, \dots} \\ C_p &= \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{p, N, \dots} = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{p, N, \dots} \end{aligned} \right\}$$

grandes extensives
 \rightarrow on définit aussi $C_{v,m}, C_{p,m}$

C en $J \cdot K^{-1}$

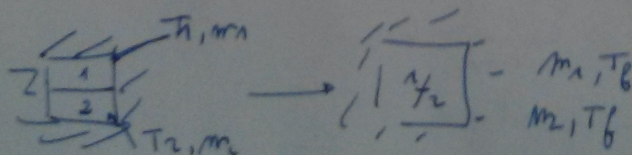
Sur de petite plage de T, V, N constants $\Delta U = C \Delta T$

propriété importante:

$$\Delta S = \int_0^T dT' \frac{C_{p,p}(T')}{T'} \quad 3^e \text{ pcp} \quad \begin{matrix} S \rightarrow 0 \\ T \rightarrow 0 \end{matrix} \Rightarrow \boxed{\frac{C \rightarrow 0}{T \rightarrow 0}}$$

3 - Mues

Calorimétrie



$$\Delta U = W + Q = 0 \quad \text{et} \quad \Delta U = m_{c1} C_{v1} \Delta T_1 + m_{c2} C_{v2} \Delta T_2$$

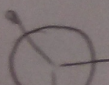
II - Capacité thermique des gaz parfait;

~~à l'échelle microscopique~~

Th de l'équipartition de l'énergie : tout terme quadratique indépendant de l'Hamiltonien a pour valeur moyenne $\frac{1}{2} kT$.

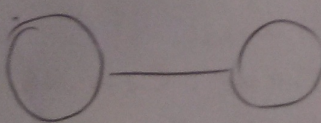
Dans l'approximation classiq
 $kT \gg E$
 densité faible

1- Gaz monoatomique parfait.

 $E = E_c$, 3 termes quadratiques $\rightarrow \langle E \rangle = \frac{3}{2} kT N$.

$$C_v = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_{V, N} = \frac{3}{2} N k$$

2- Gaz diatomique parfait \rightarrow traverse combe exp ①

 $E = E_c + E_{rot} + E_{vib}$.

$E_c \rightarrow$ 3 termes quadratiques $\frac{p^2}{2m}$

$E_{rot} \rightarrow$ 2 termes quadratiques $\frac{I}{2} \dot{\theta}^2 + \frac{I}{2} \dot{\phi}^2$.

$E_{vib} \rightarrow$ 1 terme en énergie cinétique de vibration $\frac{1}{2} m \dot{x}^2$
 en énergie potentiel de rappel élastique $\frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2$

$\Rightarrow C_v = \frac{7}{2} Nk$! \rightarrow c'est bon, mais seulement à HT ... (3)

Si on regarde attentivement, on peut faire apparaître des températures caract.

rot. $kT_r = \frac{\hbar^2}{2I}$ } assimilées à des températures au-dessus
 vib $kT_v = \hbar \omega$ } desquelles l'excitation thermique n'est pas
 suffisante.

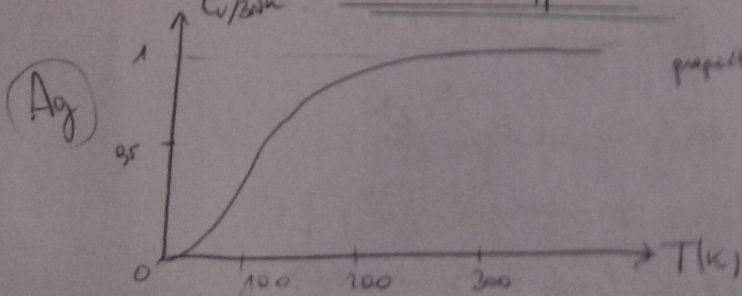
\rightarrow on parle de degrés gelés.

Ex 1

Mol	T_0 (K)	T_x (K)
H ₂	6215	85,3
O ₂	2156	2,1
CO	3103	2,8
HCl	4227	15,0

\Rightarrow noter l'ordre exp
 et expliquer!

III - Capacité thermique des solides
 1 - Première approche



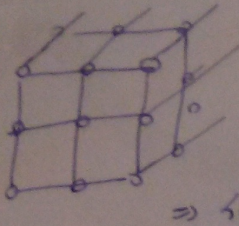
propriétés $T \rightarrow \infty : C_v \rightarrow 3Nk$
 $T \rightarrow 0 : C_v \rightarrow 0$
 $C_v \propto T^3$

\rightarrow simplification -

\Rightarrow Dulong et Petit : $C_{vm} = 25 J K^{-1} \cdot mol^{-1}$ à T_{sol} V solide!
 - 3R.

\hat{C} par (p), on cherche à utiliser l'approximation de l'équipartition de l'énergie

$\frac{3}{2} N k_B$! \rightarrow c'est bon ...



N atomes assimilés à N oscillateurs harmoniques 3D. (4)

On a vu : 1 OH (1D) \rightarrow 2 tense quadratiques dans E

$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{6Nk_B T}{2} = 3Nk_B T \Rightarrow \boxed{C_V = 3Nk_B}$ On vérifie la loi de Dulong et Petit.

à $T \sim 300K$, ceci est valable. mais si $T \gg$, problème ...
 \Rightarrow description quantique

2-XX^e siècle : modèle d'Einstein

Hyp : N oscillateurs 3D indépendants, in pulsation ω_E

$Z = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\beta \frac{3}{2} \hbar \omega_E + \hbar \omega_E (n_x + n_y + n_z)} = \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_E (n + \frac{1}{2})} \right)^3$

$\langle E \rangle = \frac{3N}{2} \hbar \omega_E \coth \left(\frac{\hbar \omega_E}{2k_B T} \right)$

$\Rightarrow \boxed{C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\text{sh}^2 \left(\frac{\hbar \omega_E}{2k_B T} \right)}}$

On définit T_E tq $k_B T_E = \hbar \omega_E \Rightarrow \boxed{C_V = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{1}{\text{sh}^2 \left(\frac{T_E}{2T} \right)}}$

Com : $T \gg T_E$: $C_V = 3Nk_B$ ce qu'on voulait

$T \rightarrow 0$: $C_V \rightarrow 0$

$C_V \underset{T \rightarrow 0}{\sim} 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}} \neq \propto T^3$ problème ...

\Rightarrow modèle simple, gross approximations mais il satisfait

les conditions $C_V \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$ et $C_V \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 3Nk_B$:
 phénomènes quantiques

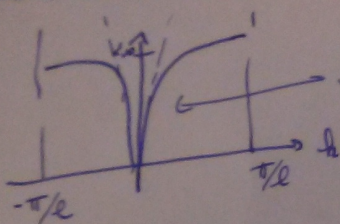
On se affère ...

3 - Modèle de Debye.

Modèle : N OH Couplés → chaîne d'oscillateurs couplés 3D.

Une combinaison linéaire des positions (relativement à la position d'équilibre) des atomes donne 3N OH découplés mais de pulsations ≠ : modes propres.

⇒ relation de dispersion associée : $\omega(k) = 2\omega_0 \left| \sin\left(\frac{kl}{2}\right) \right|$



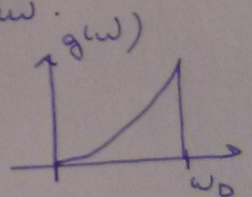
linearisation possible à bas k, et à basse fréquence

$\omega \approx c_s \|k\|$ approx de Debye.

Nombre de modes de vibrations $g(\omega) d\omega$ entre ω et $\omega+d\omega$:

$$g(\omega) d\omega = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k = \frac{3V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 d\omega$$

Nombre total de modes = 3N ⇒ $\int_0^{\omega_0} g(\omega) d\omega = 3N$



↳ $\omega_0 = c_s \left(\frac{N}{V} 6\pi^2 \right)^{1/3}$

$C_V = \sum_{n=1}^{3N} k_B \left(\frac{\hbar \omega_n}{kT} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega_n}}{(e^{\beta \hbar \omega_n} - 1)^2}$

par analogie avec le calcul dans 2

(système macro approximation du continuum) ⇒ $C_V = \int_0^{\omega_0} d\omega g(\omega) k_B \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$

approx d'axe ⇒ $C_V = \int_0^{\omega_0} d\omega \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 k_B \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$

On introduit $kT_D = \hbar \omega_D$.

$$\Rightarrow C_V = \dots \approx 3Nk \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

à HT: $C_V \sim 3Nk$

à BT: $\int_0^{T_D/4} \rightarrow \int_0^\infty = \frac{4\pi^4}{15} \Rightarrow C_V \propto \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$

C_V en aT^3 quand $T \rightarrow 0$. BON!

Les T_{Deq} et T_{Dth} coïncident.

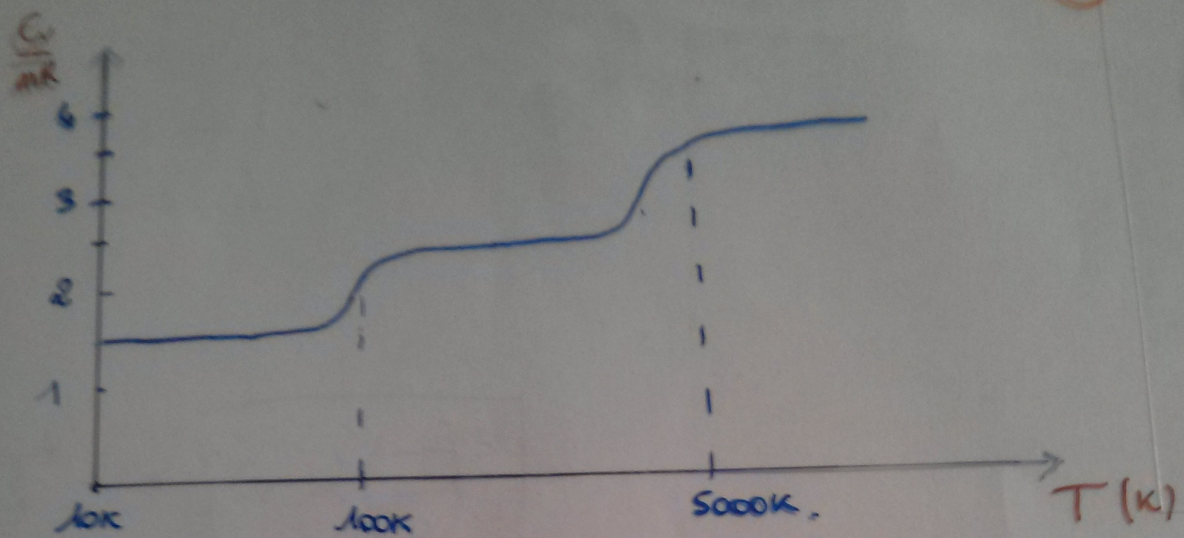
Retour sur l'approx: à BT:

$$E = \int_0^{\omega_D} g(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega.$$

Seuls les modes de ω faible contribuent et peuvent donc être écrits
 tend vers 0 sauf pour ω petit.

Le modèle fonctionne à $T \rightarrow 0$ mais à $T \sim T_D$, le

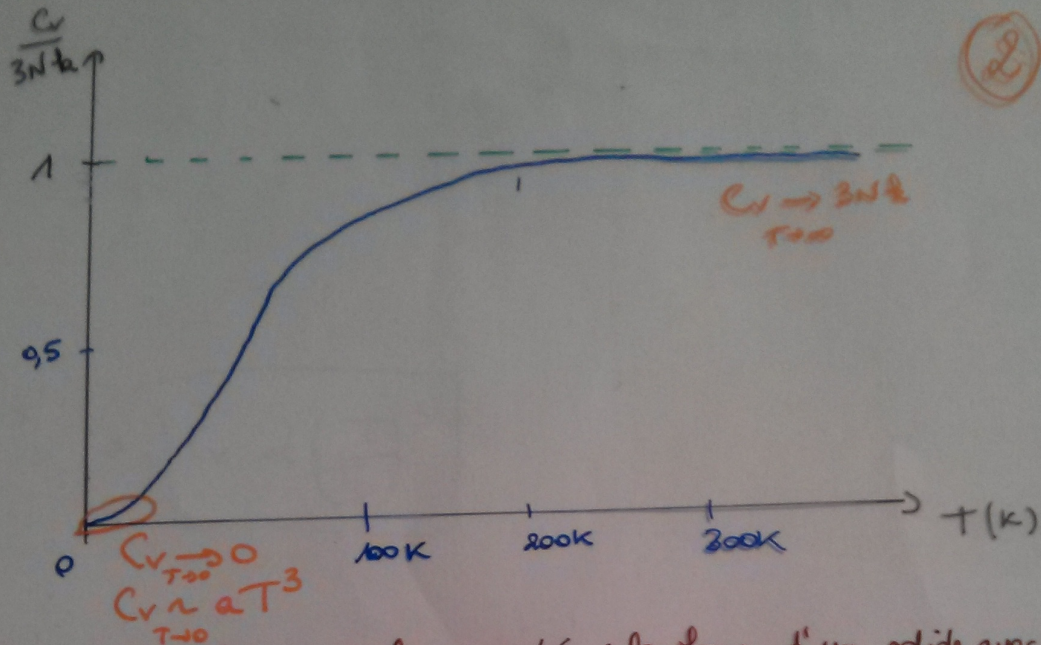
modèle élimine certains phonons physiques.



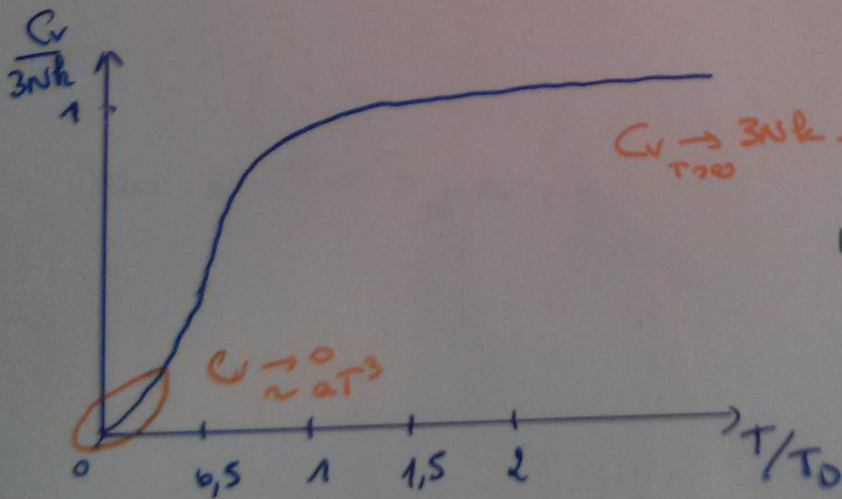
Capacité calorifique de H_2 en fonction de la température (échelle logarithmique)

Molécule	T_{vib} (K)	T_{rot} (K)
H_2	6215	85,3
O_2	2156	2,1
CO	3103	2,8
HCl	4227	15.

Températures caractéristiques de quelques molécules diatomiques



Allure de variations de la capacité calorifique d'un solide avec T pour l'argent (courbe expérimentale)



	$T_{0,exp} (K)$	$T_{0,the} (K)$
NaCl	308	320
Ag	225	216
Zn	308	305

Allure des variations de C_v avec T dans l'approximation de Debye

Leçon de Tim, questions et commentaires de Pierre

Temps de leçon : 51 minutes

Questions :

- Définition de C ? Unité ? C'est une énergie ?
- Intérêt des capacités thermiques ?
- Où situez vous les premier deuxième principes par rapport à ça ?
- Quel est l'intérêt de ces grandeurs à l'échelle thermodynamique ? Pouvez vous apporter une lumière différente sur ces capacités thermiques ? D'ailleurs il y en a que deux ? On peut en définir d'autre ?
- Sur le plan théorique, qu'apporte les connaissances de C_v et C_p ? On connaît tout d'un système thermodynamique si on connaît quoi ?
- Y a-t-il un lien entre C_p et C_v ?
- Vous dites que $C_p/C_v = \gamma$ et qu'on peut mesurer γ avec la célérité du son pour un gaz. Quel rapport entre γ et la célérité du son ?
- Énergie GPM $p^2/2m$, comment on considère l'atome dans ce cas là ? Est-ce qu'un atome est ponctuel ? A-t-il seulement trois degrés de liberté ?
- Expliquer « atome ponctuels dans le gaz parfait diatomique ». La ponctualité est-elle une approximation ?
- Molécule triatomique → qu'est-ce que ça change dans le raisonnement ? En détaillant les calculs svp
- Modèle classique → et on passe à une température \hbar^2 chais pas quoi. D'où ça vient ?
 $\hbar^2/2I$ C'est homogène ? Analyse dimensionnelle des termes ?
- A quoi correspond un moment d'inertie ?
- Ça signifie quoi $kT_{rot} = \hbar^2/2I$?? Pourquoi ça donne une échelle de température ?
- Qu'est-ce qui justifie l'approximation de Debye ?
- Le résultat rend compte de la courbe finalement ou pas ?

Commentaires :

- Difficulté de la leçon : Beaucoup de calculs.
- Ce qui manque cruellement, ce sont les interprétations physiques ?
- Leçon avec figure du style imposée. La clé c'est le fond.
- Le début ça va pas. Pas très pertinent, vous dites pas l'intérêt de connaître c_p et c_v . Pourquoi on s'y intéresse ? Ce qui aurait du ressortir c'est la notion de fonction caractéristique. On n'a pas d'énergimètre donc on change de variable → T donc capacité thermique. Bijection ! Donc à partir de C_v et C_p peut-on retrouver toute la fonction caractéristique ? Oui bien sûr !
- Les signes de C_p et C_v ? Comment on sait que c'est positif en général ? Concavité de F OU physique statistique (lien avec la variance de E)
- Il faut préciser les ordres de grandeur, les unités.. Est-ce que ça dépend beaucoup de la température ou pas ?
- Il faut soigner l'entrée en thermodynamique mais pas passer trop de temps dessus.
- C dans les gaz → Notion de quantification
- Il faut faire ressortir les ordres de grandeur ? Pourquoi c'est à peu près 100, à peu près 1000 ?
- Ce qui est dur → PHYSIQUE et pas calculs (dans les solides). Modèle d'Einstein a pris trop de temps.
- On ne peut PAS finir abruptement comme il l'a fait, et réserver du temps pour discuter l'approximation de Debye.
- Modèle d'Einstein ? Il faut le citer mais faut-il le faire complètement ? Il faut faire le calcul pour UN oscillateur harmonique. (d'ailleurs il manque l'oscillateur harmonique dans les prérequis).
- On a pas le temps d'hésiter dans cette leçon.

- Préparer sur un transparent les résultats tout fait au cas ou. Le plus important cest le commentaire, pkon fait ca ? Dans quel ordre ? Pk ca marche ?
- Soigner les conclusions. Plus d'ouverture que « ca marche ca marche pas ».
- Vous avez passé les liquides sous silence ? Pourquoi ? Ca peut être une ouverture !
- Le plan est entendu ici, c'est dur de trouver un truc original sur la forme. On sera jugé sur le degré d'organisation et la précision de ce qu'on explique. Prise de recul sur ce qu'on présente.
- Modèle gaz parfait → seulement qu'à haute température et à faible densité !

