

# LP43 : Capacités thermiques : descriptions, interprétations microscopiques.

Antoine Allard / Pascal Neveu

Rien à signaler dans les rapports de jurys. Les plans sont souvent les mêmes, jamais de grosses surprises...

Messages à faire passer dans la leçon :

- Définition de la capacité thermique et intérêt.
- Insister sur les OdG car on a avant tout des modèles qu'il faut confronter à la réalité.

Bilan de la session 2014/2013/2012 : personne

Bilan de la session 2011 : - (18/20)

Je suis le cours de Pierre Villain qui a suivi le Diu. Détails sur la quantification de la rotation dans le dalibard.

Intro : définition du DGLR thermo, (/énergie). Pq cette leçon? intérêt historique

1-généralités

- a) mesure gaz, liq, solide
- b) postulat de Nernst Planck
- c) capa thermique OHQ 1D
  - i-calcul
  - ii-HT : équipartition
  - iii-BT : gel des DDL

2-Gaz parfaits

- a) GPM : équipartition, que se passe-t-il à BT, limite classique
- b) GP hétérogène A-B
  - i-DDL?
  - ii-Gel? calcul d'ordres de grandeur
  - iii-comparaison à l'expérience

3-Capacité thermique des solides

- a) Dulong et Petit
- b) Einstein
- c) Debye (présenté rapidement : hypothèses et principe)

Questions : -Comment on passe de la relation de dispersion des phonons obtenue par diffraction à la densité de modes?

-3ème DDL de rotation gaz diatomique existe? (déjà pris en compte dans les DDL électroniques et nucléaires)

-molécules diatomiques A-A : il se passe quoi? (spin est DDL interne)

-solide ionique/métallique : différence? (métal : contribution du gaz d'électrons à basse température)

-loi pour électrons de conduction à basse température? contredit Nernst-Planck?(non)

-phonons :  $C_v$  en  $T^3$  à basse température.->  $E$  en  $T^4$ . Commentez. Ca vous fait penser à autre chose? (gaz de photons) Pourquoi même dépendance, lien avec modèle de Debye? (loi de densité de modes en  $\omega^2$  pour les deux)

-GPM à BT si limite classique non respectée? (condensats etcétera...)

-quantification des DDL de translation? (j'écris heisenberg et bloque)

La leçon s'est très bien passée (j'étais tombé dessus en préparation aux oraux) et le jury a l'air enthousiaste.

- (02/20)

Leçon que je n'avais pas eu le temps de préparer. Je me rappellais du plan de l'année et de la leçon de Robin en oral blanc.

Plan : I. Thermo avec définition à partir de  $S$  et  $U$ ,

II. Capa dans les gaz,

III. Capa dans les solides, sans faire le modèle de Debye

Mais je ne maîtrisais rien (calculs de phystat du modèle d'Einstein que je venais de découvrir...), donc j'étais très hésitante tout au long de la leçon. Je ne me rappelle plus très bien des questions (surement parce que je n'avais aucune idée des réponses pour la plupart). Ils m'ont demandé de justifier les hypothèses du modèle d'Einstein (OH à 3D...). Ils m'ont aussi demandé des précisions sur les degrés de liberté de rotation et vibration d'une molécule diatomique (pourquoi dit-on qu'il y a 1 ou 2 ddl..?). J'ai eu une question à propos du moment d'inertie de la molécule.

Je pensais avoir un petit peu plus, pour la partie I que je croyais avoir bien traitée, sur laquelle ils ne m'ont posé aucune question.

## Notre leçon

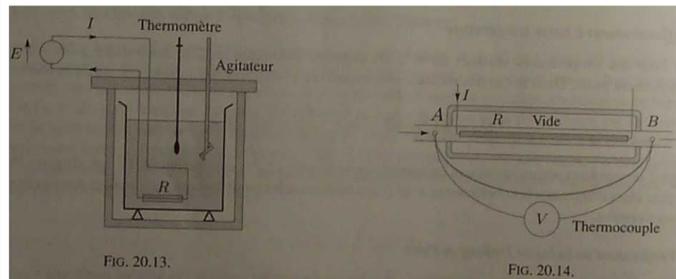
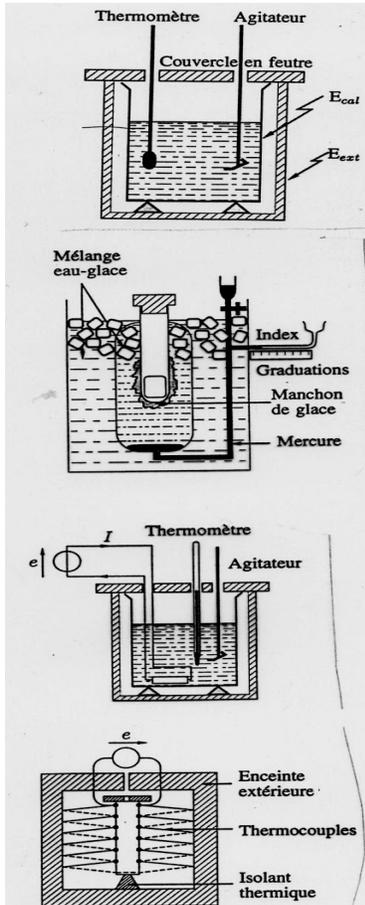
**Biblio** : Diu de PhyStat [1] et de Thermo [2].

Reif : thermodynamics & statistical mechanics [3]

### I) Point de vue macroscopique [2,3]

#### 1. Grandeur mesurable

Expérience de Thomson, expérience de Joule.



#### 2. Écriture thermodynamique

Définition de  $C_x = \frac{\delta Q}{\delta T}|_x$  comme rapport énergie à apporter pour élever d'un degré la température.  $C_V$  et  $C_P$ . 3ème principe pour montrer que  $C$  tend vers 0 pour  $T$  tendant vers 0 K.  $C_P - C_V = VT \frac{\alpha^2}{\beta}$

### II) Capacité thermique des gaz parfaits [1]

#### 1. Rappel équipartition de l'énergie

Hypothèse :  $kT \gg \delta E$

#### 2. Gaz parfait monoatomique

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

Vérification que l'on peut appliquer le théorème d'équipartition de l'énergie. On peut montrer qu'il faut vérifier  $(V/N)^{1/3} \gg d_B = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$

$\frac{V}{N} \sim \frac{kT}{P}$  donc  $(\frac{V}{N})^{1/3} \sim 3.10^{-9} m$  pour 10 nucléons, à 300 K sous 1 atm.

et  $d_B \sim 7.10^{-11} m$

$\langle E \rangle = 3. \frac{1}{2} kT$  et  $C_V = \frac{3}{2} k$

### 3. Gaz parfait diatomique

3 ddl translation, 2 ddl rotation et 1 ddl vibration.

Translation =>  $\frac{3}{2} k$

Rotation =>  $E_r = \frac{1}{2} I (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2(\theta)) = \frac{1}{2I} L^2$  ;  $\hat{H} = \frac{1}{2I} \vec{L}^2$  de valeurs propres  $\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I}$

Odg pour 10 nucléons  $I \sim 2.10^{-46} kg.m^2$  et donc  $\frac{\hbar^2}{2I} = kT_r$  soit  $T_r \sim 2 K$  (CO 2.8 K, NO 2.5 K, HCl 15 K.

$T \ll T_r$  : ddl gelé ;  $T \gg T_r$  :  $\langle E \rangle = 2 \frac{1}{2} kT$

Vibration => Énergie d'interaction = approximation OH 1D

Calcul de  $z = \frac{1}{2sh(\beta\hbar\omega/2)}$  =>  $Z = z^N$  =>  $\langle E \rangle$  =>  $C_V$

Odg de  $T_v$  pour CO, NO, HCl.

TABLEAU IV  
Quantums de vibration et de rotation pour quelques molécules diatomiques.  $\alpha$  est la masse réduite (en unité de masse du nucléon). On a indiqué entre parenthèses les valeurs « prédites » par les estimations (A.17) et (A.20).

Molécule	Masse réduite $\alpha = M_R / M_N$	Quantum de vibration $\hbar\omega_v$ (eV)	Quantum de rotation $\hbar\omega_r$ (eV)
H <sub>2</sub>	0,5	0,53 (0,45)	$7,5 \times 10^{-3}$ ( $15 \times 10^{-3}$ )
D <sub>2</sub>	1	0,39 (0,32)	$3,8 \times 10^{-3}$ ( $7 \times 10^{-3}$ )
N <sub>2</sub>	7	0,29 (0,12)	$2,5 \times 10^{-4}$ ( $10^{-3}$ )
O <sub>2</sub>	8	0,19 (0,11)	$1,8 \times 10^{-4}$ ( $9 \times 10^{-4}$ )
Cl <sub>2</sub>	17,8	0,07 (0,08)	$3 \times 10^{-5}$ ( $4 \times 10^{-4}$ )
HCl	0,97	0,36 (0,32)	$1,3 \times 10^{-3}$ ( $7 \times 10^{-3}$ )
NO	7,5	0,23 (0,12)	$2 \times 10^{-4}$ ( $10^{-3}$ )

Conclusion : graphique de  $C_V/Nk$  fonction de T avec toutes les contributions.

Tableau 5.1 Valeurs typiques de  $\theta_{rot}$  et  $\theta_{vib}$  pour quelques molécules diatomiques

Molécule diatomique	$\theta_{rot}$ (K)	$\theta_{vib}$ (K)
H <sub>2</sub>	85,3	6 215
N <sub>2</sub>	2,9	3 374
O <sub>2</sub>	2,1	2 256
HCl	1,5	4 227
CO	2,8	3 103
Cl <sub>2</sub>	0,3	808

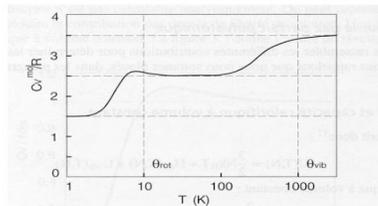


Figure 5.4 Dépendance en température de  $C_V^{mol}$

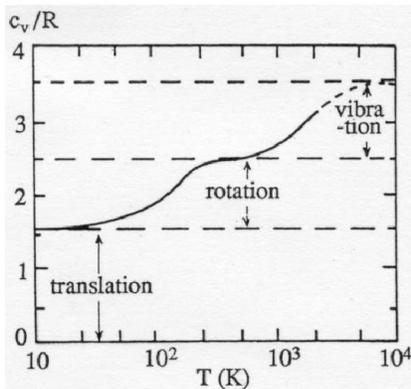


Fig. 6.14. Capacité calorifique de l'hydrogène.

5.2 Capacités calorifiques molaires à pression constante,  $C_p^{mol}$ , de quelques gaz à  $T = 300 K$  et  $p = 1 bar$

Composé	$C_p^{mol}$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
He	20,8
H <sub>2</sub>	28,8
HCl	29,1
N <sub>2</sub>	29,1
O <sub>2</sub>	29,3
Cl <sub>2</sub>	33,9
NO	29,8
CO	29,1
H <sub>2</sub> O	33,6
CO <sub>2</sub>	37,1

### III) Capacités thermiques des solides

#### 1. Résultat attendu

Dulong et Petit (1819) : "Les capacités thermiques des corps purs sont égales".  
 Expérimentalement on a une loi en  $T^3$  inexplicable en mécanique classique.

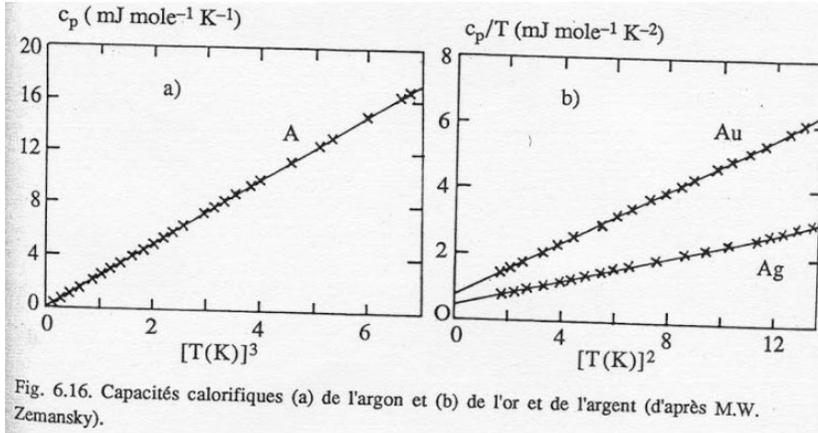


Fig. 6.16. Capacités calorifiques (a) de l'argon et (b) de l'or et de l'argent (d'après M.W. Zemansky).

#### 2. Modèle d'Einstein

$N$  OH indépendants de même pulsation  $\omega_E = 3N$  OH 1D indépendants

Calcul déjà fait pour la vibration.

On retrouve D&P à HT, C tend vers 0 à BT mais pas avec la bonne tendance ( $\beta^2 e^{-\beta h\omega}$ ).

#### 3. Modèle de Debye

Comme Einstein mais cette fois on prend une relation de dispersion pour les modes du solide

$\omega(k) = c|\vec{k}| \Rightarrow \rho(\omega) \Rightarrow C_V = 3Nk \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$  avec  $h\omega_D = kT_D$  et  $\omega_D$  telle que

$$\int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega = 3N$$

On retrouve D&P à HT et le comportement en  $T^3$  à BT. Mitigé au milieu mais c'est pas très grave. OdG de  $T_D$  pour Na, K et Ca.

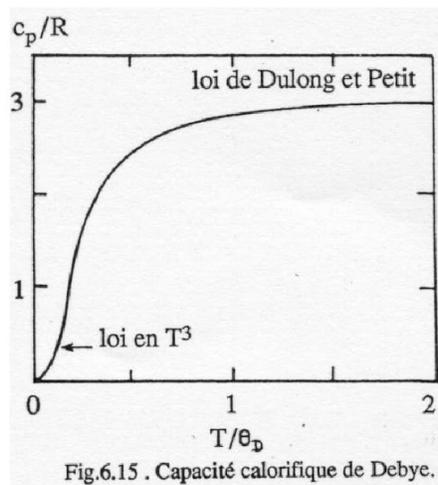


Fig. 6.15. Capacité calorifique de Debye.

**Questions :**

- Commentaire de  $C_P - C_V$  : signe et pour les phases condensées ?
- c'est quoi j dans les valeurs propres de l'hamiltonien de rotation
- Ogd des température de rotation, vibration, ... est-ce expérimentale ou calculée ?
- Relation de dispersion dans le modèle de Debye : vraie ou approximation ? Même célérité dans toutes les directions ?
- Définir un ddl gelé
- D'où vient  $(V/N)^{1/3} \gg \lambda_B$

**Commentaires :**

- Plan complet, bien amené.
- harmoniser les notations pour  $C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{d\langle E \rangle}{dT}$
- $(V/N)^{1/3} \gg \lambda_B$  : rapide mais pratique car on compare des longueurs
- Montrer l'accord avec D&P
- Animation pour montrer les degrés de rotation, vibration pour les gaz ?
- Bien préciser la différence entre gaz et solide : que vibration pour solide.
- Ne pas dire que Einstein c'est 3N atomes indépendants mais 3N OH indépendants.