

# Capacités thermiques: description, interprétations microscopiques

## NIVEAU L3

PRÉREQUIS:  $\varphi$  stat; TIR; thermo; chaîne oscillateurs, OH, pb à 2 corps.

• Histoire:  $100\text{g eau à } 100^\circ\text{C}$  }  $\neq 75^\circ\text{C mais } 83^\circ\text{C}$ .  
 $100\text{g huile à } 50^\circ\text{C}$

$\Rightarrow$  calorique = fluide Chaleur = fluide: calorique.

Boys pouvaient contenir 1 cent  $\dot{T}$  de calorique  $\Rightarrow$  capacité calorifique.

En fait, aujourd'hui:  $C = q^T \frac{NR}{1K}$  pour éléver de 1K

$\hookrightarrow$  donne infos s/ mat ( $\mu$ ) à partir mesures (macro).

Approche thermodynamique

Biblio: Comprendre la thermodynamique, Geng.

### A- Définition

• Def thermiques:  $dS = \frac{C_V(T,V)}{T} dT + \frac{l(T,V)}{T} dV$   
 $= \frac{C_P(T,P)}{T} dT + \frac{h(T,P)}{T} dP$

TRANSP.

Change révs:  $sd = TdS = C_V(T,V)dT + l(T,V)dV$   
 $= C_P(T,P)dT + h(T,P)dP.$

$C_V, C_P, h$  extensifs;  $l$  intensif.

$\hookrightarrow$  on va plutôt  $dV$  en molaire ou molaire -

-  $dU = TdS - PdV = C_V dT + (l - P)dV$   
 -  $dH = TdS + VdP = C_P dT + (h + V)dP.$

bijection:  $U(T,V)$   
 accès aux  $cal \Rightarrow$   $fe$   
 $Uat$

d'où  $\left\{ \begin{array}{l} C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \end{array} \right.$

+ Mayer  $C_P - C_V = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$

$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

$\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

$\Rightarrow C_P - C_V = T \alpha V P \beta.$

$PV = nRT$   
 $\frac{nR}{V} = \frac{nR}{P}$

$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

$\chi_P = -\frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_P$

$\Rightarrow$  Gaz parfait:  $C_P - C_V = nR$

$\varphi$  condensée:  $C_P - C_V = 0 \Rightarrow C_V = C_P = C.$



14.  $\gamma = C_p/C_v$ , coef adiabatique.

$$\begin{cases} U = \frac{nR}{\gamma-1} T \\ H = \frac{\gamma nR}{\gamma-1} T \end{cases}$$

• AN: comment accède-t-on à  $\gamma$ ? : Cas des gaz :  $C = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$

→ GP mono :  $\gamma = 5/3$       $C_{v,m} = \frac{3}{2} R = 12,5 J K^{-1} mol^{-1}$   
 GP diat :  $\gamma = 7/5$       $C_{v,m} = \frac{5}{2} R$



$\Delta U_{eau} = -\Delta U_{huile}$

$C_{eau} = 4,18 kJ/kg$   
 $C_{huile} = 2,0 kJ/kg$

eau  $C_{v,m} (T_f - T_{eau}) = -m_{huile} C_{v,m} (T_f - T_{huile})$

⇒  $T_f = \frac{C_{v,m} eau T_{eau} + C_{v,m} huile T_{huile}}{C_{v,m} eau + C_{v,m} huile} \approx 84^\circ C$

B- Principe de Nernst.

• Énoncé: " L'entropie de tous les corps dans l'état cristallin tend vers 0 à la température du zéro absolu."

• Conséquence: rappel :  $dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{1}{T} dV$

↳  $dS = C_v/T dT$

$$S(T, V) - S(T_0, V) = \int_{T_0}^T \frac{C_v(T)}{T} dT$$

Pour que l'intégrale converge,  $C_v \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$  :

II- Cas du gaz parfait     Dir de Thy stat.

A- Gaz parfait monoatomique

$N$  part; vol  $V$ ; temp  $T$ .      $HT$ , faible densité (pas disto ferm°/bss°)

↳ équivant  $NRT$ , 3 degrés de liberté :  $\langle E \rangle = \frac{3}{2} NRT$

$$C_v = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk$$

D'où  $C_{v,m} = \frac{3}{2} R$

B- Gaz parfait diatomique

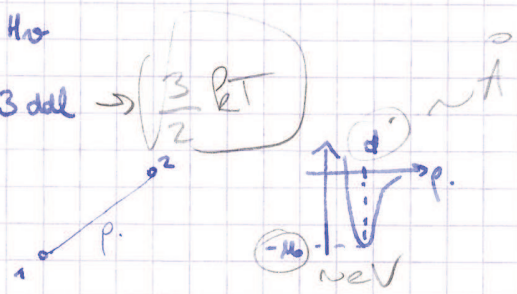
Montrer courbe -



$H = H_t + H_r + H_v$

• Translation: 3 ddl  $\rightarrow \left(\frac{3}{2} kT\right)$

• Vibration:



TRANSP

↳ Particule fictive:  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  soumise à ce pot.

$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ,  $k$  (constante) comparable en d.  $\frac{k}{\mu} \sim \frac{d^2 U}{d\rho^2}$

Dans ce cas,  $E_{vib} = (n + 1/2) \hbar \omega$

↳  $Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$

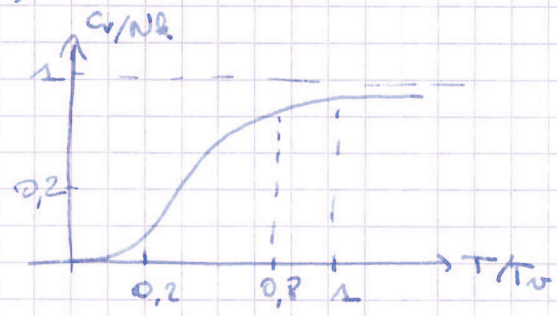
$Z_{vib} = \frac{1}{2 \sinh(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}$

$\langle E_{vib} \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)$

↳  $C_v^{vib} = N \frac{d\langle E_{vib} \rangle}{dT} = N k \frac{(\beta\hbar\omega/2)^2}{\sinh^2(\beta\hbar\omega/2)} \Rightarrow T_{vib} \ll \frac{\hbar\omega}{k} \Rightarrow T_{vib} \ll T_{vib} = \frac{\hbar\omega}{k}$

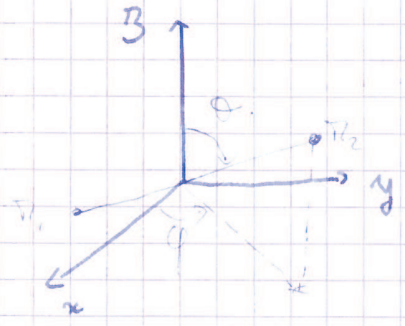
$T_{vib}$  est d'autant plus petit que les atomes sont plus légers et que la force d'attraction est intense.

$C_v^{vib} \xrightarrow{T \gg T_{vib}} Nk$   
 $C_v^{vib} \xrightarrow{T \ll T_{vib}} Nk \left(\frac{T_{vib}}{T}\right)^2 e^{-T_{vib}/T}$



• Rotation.

TRANSP



$E_{rot} = \frac{1}{2} \vec{L} \cdot \vec{I}^{-1} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} I (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta)$   
 $I$  moment d'inertie  
 $= \frac{L^2}{2I}$  moment cinétique

↳  $H_{rot} = \frac{1}{2I} L^2$   
 $\hat{L}^2$  opérateur moment cinétique orbital.

$I = 2mR^2$

$I = \mu R^2$

Dont on connaît les états propres:  $E_{j,m} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)$

$m \in \{-j, \dots, j\}$

=>  $T_n$  en dessous de laquelle c'est gelé:

$$kT_n = \frac{h^2}{2I}$$

$\Gamma_{H_2}: T_n \approx 85K$ . Les autres, très faible.

=> sauf pour  $H_2$ , on a pratiquement toujours  $T \gg T_n$ .

=> notat traité classiquement.

$$Z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j e^{-\beta \epsilon_{j,m}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta \frac{h^2}{2I} j(j+1)}$$

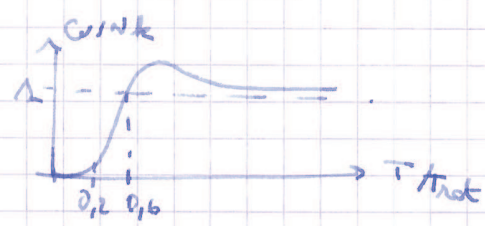
•  $T \gg T_n: Z_{rot} \sim \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\beta \frac{h^2}{2I} j(j+1)} dj$   $\downarrow y = j(j+1)$   
 $= \int_0^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{2I} y} dy$

$$Z_{rot} = \frac{2I}{h^2} kT$$

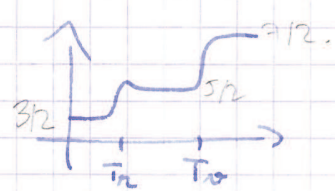
$$\langle \epsilon_{rot} \rangle = -\frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial \beta} = kT$$

$C_v^{rot} = Nk$  (2 rotat, c'est cool!)

• Evaluation numérique:



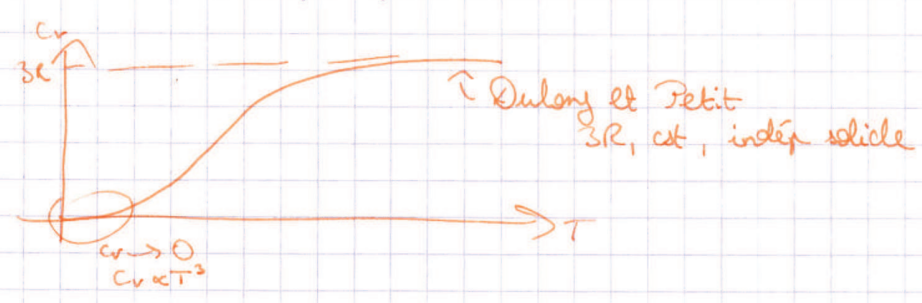
Bilan: Tableau  $T_n, T_v$ .  
+ courbe



### III - Cas des solides Loi de Dulong et Petit

A. Approche expérimentale - Dulong et Petit

HT:  $\epsilon_c + \epsilon_{pot} \rightarrow \frac{1}{2} kT \times 2 = kT$   
 $\hookrightarrow$  à 3D:  $3kT$ .  $\left. \vphantom{\frac{1}{2} kT \times 2} \right\} C_v = 3R$





B - Modèle d'Einstein.

- Chaque ~~atome~~ atome/ion = OH 3D quantique  $\rightarrow \begin{matrix} E_c \\ E_f \text{ (min } (-U_0)) \end{matrix} \rightarrow \omega_E = \sqrt{k/m}$   
 $k = \text{constante de l'NES pot au min.}$
- $N$  at discernables  $\Rightarrow Z = 3^N$
- $E_{n_x, n_y, n_z} = -U_0 + [n_x + n_y + n_z + 3/2] \hbar \omega_E$

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp \beta [ -U_0 + (n_x + n_y + n_z + 3/2) \hbar \omega_E ] \\ &= e^{-\beta U_0} \left( \frac{e^{-\beta \hbar \omega_E / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_E}} \right)^3 \\ &= e^{-\beta U_0} \left( \frac{1}{2 \sinh \beta \hbar \omega_E / 2} \right)^3 \end{aligned}$$

$$Z = 3^N = e^{-N\beta U_0} \left( \frac{1}{2 \sinh \beta \hbar \omega_E / 2} \right)^{3N}$$

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln \left( \frac{1}{2 \sinh \beta \hbar \omega_E / 2} \right)}{\partial \beta}$$

$$\langle E \rangle = N \left[ -U_0 + \frac{3}{2} \hbar \omega_E \coth \left( \frac{\beta \hbar \omega_E}{2} \right) \right] = N \left[ -U_0 + \frac{3}{2} \hbar \omega_E + \frac{3 \hbar \omega_E}{e^{\beta \hbar \omega_E} - 1} \right]$$

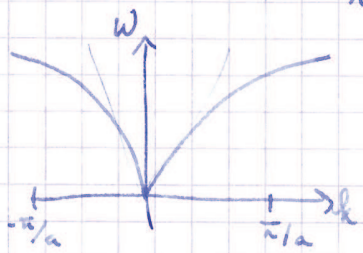
$$\hookrightarrow C_V = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = 3NR \left( \frac{\beta \hbar \omega_E}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left( \frac{\beta \hbar \omega_E}{2kT} \right)} \Rightarrow T \ll \hbar \omega_E \Rightarrow C_V = 3NR$$

$$C_V = 3NR \left( \frac{T}{T_E} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left( \frac{T_E}{2T} \right)}$$

$\begin{cases} C_V \rightarrow 0 \\ T \rightarrow 0 \\ C_V \propto T^3 \\ T \rightarrow 0 \end{cases} \Rightarrow \text{nécessité d'un autre modèle.}$

C - Modèle de Debye.

- Hyp:  $N$  osc. couplés, thermostat  $T$ ; atomes reliés à leurs voisins par des ressorts.  $\vec{r}_i = r_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_i - \omega t)}$ ;  $C_L$  périodiques. [ $N$  osc. couplés 3D]
- Combinaisons linéaires + calculs pour se ramener à  $3N$  osc. découplés (1D).  
1<sup>ère</sup> 3DB.



$$\omega \propto \left| \sin \left( \frac{ka}{2} \right) \right| \quad a = \text{pas du réseau.}$$

$\hookrightarrow$  zone linéaire:  $\omega = c_s k$ .

topologie Debye:  $\hookrightarrow$  faible  $\omega$  par bande bien car  $e^{-\hbar \omega / kT}$

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

$$p_n(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3}$$

3D: 2 modes transverse  
1 longitudinal

$$c \text{ kg } \frac{3}{c^3} = \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}$$

$$\Rightarrow p(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3}$$

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

$$\omega_D = c \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

$$\frac{c^3}{V} = \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \omega_D^3$$

$$kT_D = \hbar \omega_D \quad p(\omega) = \frac{9N \omega^2}{2\pi^2 \omega_D^3} \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2}$$

$$C_V = \sum_{\lambda=1}^{3N} \hbar \left( \frac{\hbar \omega_{\lambda}}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\beta \hbar \omega_{\lambda}}}{\left( \frac{\partial}{\partial \ln \left( \frac{\hbar \omega_{\lambda}}{kT} \right)} \right)^2} \sim \int_0^{\omega_D} \hbar \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2} p(\omega) d\omega$$

$$= \frac{3N \hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} 3 \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})^2} \omega^2 d\omega$$

$x = \beta \hbar \omega$

$$= \frac{3N \hbar}{\left( \frac{\hbar}{k} \Theta_D \right)^3} \int_0^{\Theta_D/T} 3 x^2 \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} \frac{x^2}{(\beta \hbar)^2} \frac{dx}{\beta \hbar}$$

$$= \frac{3N \hbar}{\Theta_D^3} \left( \frac{k}{\hbar} \right)^3 \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} 3 x^4 \frac{e^{-x}}{(e^x - 1)^2} dx$$

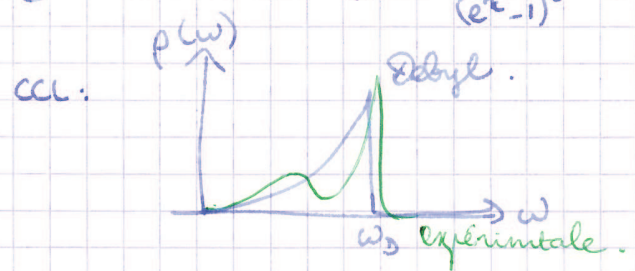
$$= 3N \hbar \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} 3 x^4 \frac{e^{-x}}{(e^x - 1)^2} dx$$

$kT \ll \hbar \omega_D$   
 $\hbar \omega \ll \hbar \omega_D$

$T \ll \Theta_D$ :  $\int_0^{\infty} = \pi^4/15$   
 $C_V \propto (T/\Theta_D)^3$

$\Theta_D$  obtenu exp à partir qd on a BT des copies.

$T \gg \Theta_D \rightarrow C_V \sim 3Nk$  (car  $\frac{x^4 e^{-x}}{(e^x - 1)^2} \sim x^2$  en 0, et intégrale  $\propto \left( \frac{\Theta_D}{T} \right)^3$ )



calcul numérique...

Bandes: modèles à affiner.

+ autre biblio: BFL de thermo  
Dieu de thermo.

Pour les liq? cf condensées...



①

## Coefficients thermiques

$$\begin{aligned} \delta Q_{\text{rev}} &= TdS = C_v(T, V)dT + l(T, V)dV \\ &= C_p(T, P)dT + h(T, P)dP. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dU &= C_v dT + (l - p) dV \\ dH &= C_p dT + (v + h) dP. \end{aligned}$$

Températures caractéristiques de vibration  
et de rotation pour quelques  
molécules.

	$T_{\text{vib}} (K)$	$T_{\text{rot}} (K)$	$T_{\text{rot}} \text{ eff.} (K)$
HCl	4227	15,0	15,4
CO	3103	2,8	1,7
HBr	3787	12,0	12,3
NO	2719	2,5	2,2

(2)

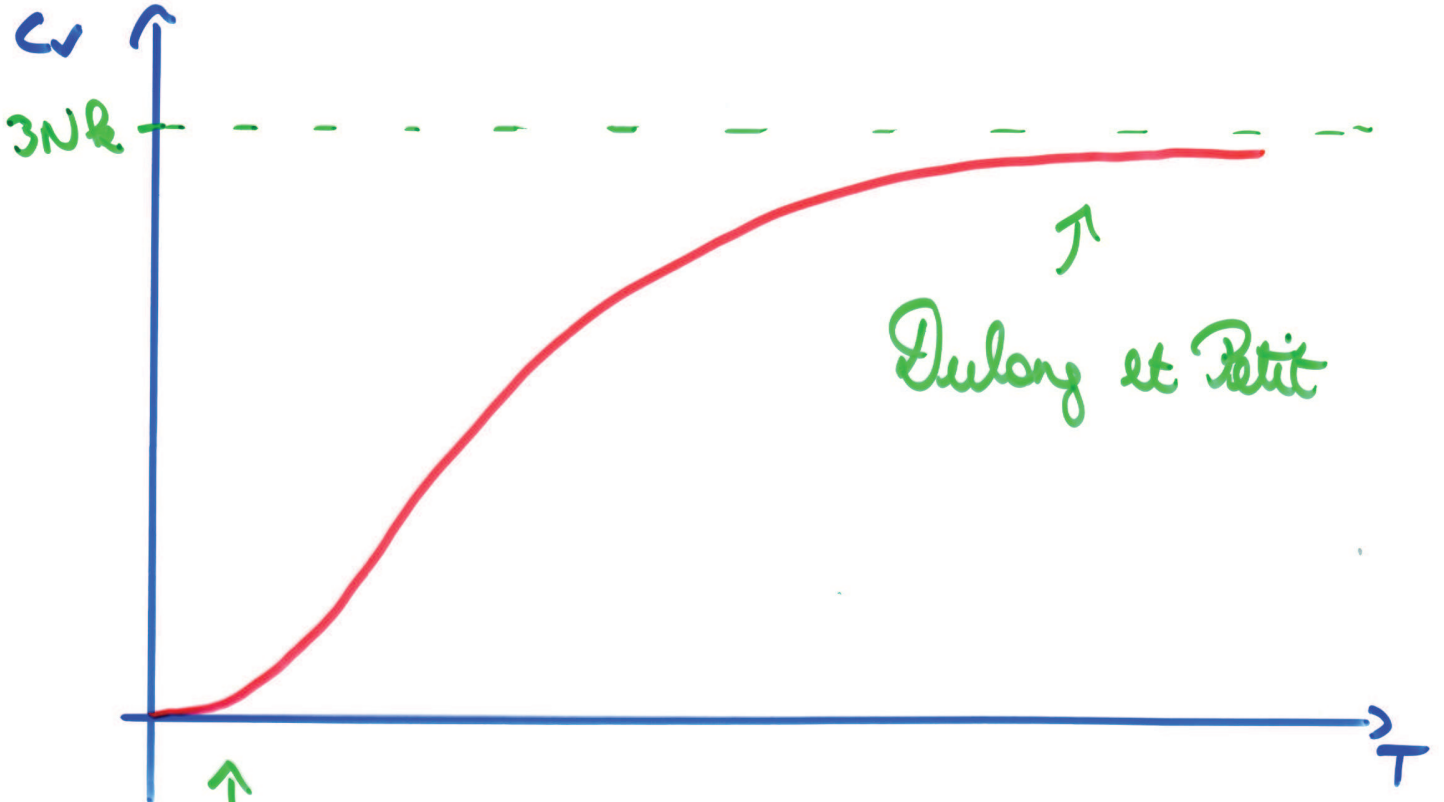
## Température de Debye pour quelques corps simples

	$\Theta_D$ exp (K)	$\Theta_D$ th (K)
Cu	315	$\sim 400$
Al	394	$\sim 700$
Ag	215	$\sim 300$
Fe	420	$\sim 600$



③

Courbe expérimentale donnant  
 $C_v(T)$



BT:  $C_v \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$

$$C_v \propto T^3$$

## QUESTIONS

- Ordre de grandeur de  $\gamma$ ?
- Pourquoi  $\langle E \rangle \propto$  nombre de degrés de liberté?
- D'où vient le théorème de l'équipartition de l'énergie?
- Rotation, vibration: combien de degrés de liberté? Pourquoi?
- Pourquoi 6 degrés de liberté dans un solide? ( $E_{ct} + \bar{p}$ )
- C'est quoi un mode normal? Comment on découple des oscillateurs?
- Quantum d'énergie dans  $\omega \propto \sin \frac{ka}{2}$ ? (Phonons)
- Est-ce que les phonons ont toujours cette relation de dispersion? (non: optiques, acoustiques)
- Pourquoi on s'intéresse à des phonons pour lesquels  $\omega$  s'annule?
- Raison sur la moyenne de la vitesse du son ( $\frac{3}{c^3} = \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}$ ).

## COMMENTAIRES

- Plan classique, difficile de faire autrement.
- Faire ressortir la physique: 7 domaines de T.
- Éviter d'autres supports: courbes expérimentales, figures...
- Plus parler des degrés de liberté
- Parler NOTAMMENT du théorème d'équipartition.
- Expliquer pourquoi on passe d'échelle en  $\omega$  en échelle de T.  
(parler de Boltzmann, compétition  $\frac{\hbar\omega}{kT}$ ...)
- Bien expliquer: Einstein  $\rightarrow$  phonons optiques  
Debye  $\rightarrow$  phonons acoustiques ( $\omega$  s'annule: super, on a deux  $\frac{\hbar\omega}{kT}$ ).
- Expérimentalement, comment on mesure  $\rho(\omega)$ ?

## BIBLIO:

- BFR de thermo
- Dic de thermo, Dic de phy stat
- Comprendre la thermo, Ganczi
- aller voir wikipedia anglais.