

# LP44 - Capacités thermiques : description, interprétations microscopiques

Rapports du jury : Le jury invite les candidats à réfléchir aux conditions d'utilisation du théorème d'équipartition de l'énergie. Des explications rigoureuses de l'évolution expérimentale des capacités thermiques en fonction de la température sont attendues. Le lien entre capacité thermique et fluctuations thermiques peut être développé et doit, dans tous les cas, être maîtrisé. Cette leçon ne doit pas se limiter à un long exposé de méthodes calorimétriques mais laisser une place importante aux modèles microscopiques. Les capacités thermiques sont définies à partir des dérivées partielles de l'entropie ou de l'énergie interne.

## Bibliographie:

- Perez, Thermodynamique
- Wikipedia
- <https://guy-chaumeton.pagesperso-orange.fr/scphysiques2010/1stpph09c.htm>
- [http://www.uqac.ca/chimie\\_ens/Chimie\\_physique/cadres/Cadre\\_chap\\_6.htm](http://www.uqac.ca/chimie_ens/Chimie_physique/cadres/Cadre_chap_6.htm)
- [http://s.bourdreux.free.fr/sciences/agregation\\_fichiers/LECONS/PHYSIQUE/lp\\_51.pdf](http://s.bourdreux.free.fr/sciences/agregation_fichiers/LECONS/PHYSIQUE/lp_51.pdf)

Niveau : CPGE (programme MP)

## Pré-requis :

- Thermodynamique
- Statistique de Boltzmann
- Mécanique quantique
- Mécanique (oscillateurs)
- Loi de Dulong et Petit (et stat de Boltzmann)

## Introduction :

La capacité thermique était anciennement appelé la capacité calorifique. En effet, avant le développement de la thermodynamique moderne la chaleur était considéré comme un fluide que les corps pouvaient emmagasiner ou restituer, un fluide appelé fluide calorifique. Maintenant, la chaleur est étudiée comme un transfert d'énergie à l'échelle moléculaire et est définie à partir de l'énergie interne (qui est la somme des  $E_c$  et  $E_p$  microscopiques) des molécules, la capacité calorifique se nomme donc la capacité thermique.

De façon générale, la capacité thermique d'un corps est une grandeur qui mesure l'énergie qu'il faut lui transférer pour augmenter sa température d'un kelvin (en J/K) :  $Q_X = C_X \Delta T$  à X constant.

$U(T,V)$  donc  $dU = (\partial U / \partial T) dT + (\partial U / \partial V) dV$  à vol constant on définit  $C_v$

La capacité thermique à volume constant d'un corps est la grandeur suivante définie à partir de son énergie interne  $U$ , c'est-à-dire son énergie totale lorsqu'il est macroscopiquement au

repos et soumis à aucune action extérieur :

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$H(T,P) \Rightarrow dH=(\partial H/\partial P)dP + (\partial H/\partial T)dT$  à pression constante, on définit  $C_p$

La capacité thermique à pression constante d'un corps est la grandeur définie à partir de

son enthalpie H :  $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

Je vais tout d'abord faire une expérience introductive et ensuite vous présenter les différents modèles à basse et haute température avant de vous montrer la capacité thermique des gaz et enfin des solides.

## I. Capacité thermique

### 1) Mesure expérimentale

Il existe différentes méthodes pour mesurer les capacités thermiques, il sera exposé celle des mélanges (calorimétrie) avec pour exemple la mesure de la capacité thermique du cuivre:

#### Matériel :

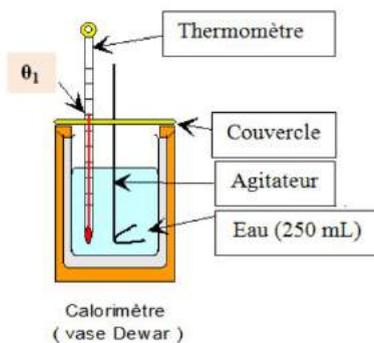
- Calorimètres avec thermomètres et agitateurs (x2)
- Eau
- 1 mole de cuivre

#### Données :

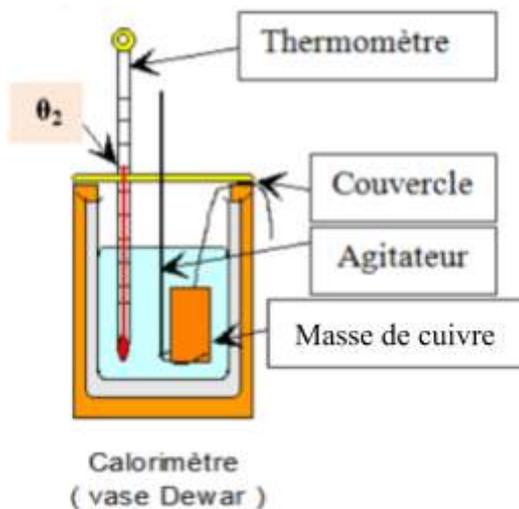
- Capacité thermique massique de l'eau :  $c_{p,e} = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
- Capacité thermique du calorimètre et de ses instruments :  $C_c = 150 \text{ J.K}^{-1}$
- Masse d'une mole de cuivre :  $m_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}$

#### Protocole :

- Verser 250 mL d'eau dans un calorimètre et mesurer la température :  $\theta_1 = 25^\circ\text{C}$



- Dans un deuxième calorimètre introduire de l'eau chaude et 1 mole de cuivre (63,5g) et relever la température d'équilibre  $\theta_2 = 80^\circ\text{C}$  (Le 2ème calorimètre n'est pas forcément très utile car à 80 degré, se refroidit vite car grand écart de température : évaporation de l'eau importante, donc même dans le calorimètre ne suffit pas, sinon il faut un couvercle bien fermé... Il faut mieux utiliser un bécher sur plaque chauffante pour garder la température constante.)



- Transférer rapidement dans le premier calorimètre la masse de cuivre en agitant, relever la température finale  $\theta_3$ .

#### Calcul :

Pour calculer la capacité thermique du cuivre, on va utiliser la méthode des mélanges : la chaleur  $Q$  à mesurer est apporté par l'échantillon de cuivre (de capacité thermique massique  $c_{p,Cu}$  et de masse  $m_{Cu} = 63,5 \text{ g}$ ) et donnée au corps calorimétrique (calorimètre (et ses instruments) de capacité thermique  $C_c$  et l'eau de capacité thermique massique  $c_{p,e}$  et de masse  $m_e = 250 \text{ g}$ ).

En négligeant les pertes thermiques :  $\Delta H_{Cu} + \Delta H_c = 0$  avec  $\Delta H_{Cu} = m_{Cu} c_{p,Cu} (\theta_3 - \theta_2)$  et  $\Delta H_c = (m_e c_{p,e} + C_c) (\theta_3 - \theta_1)$

On obtient donc l'équation suivante :  $m_{Cu} c_{p,Cu} (\theta_3 - \theta_2) + (m_e c_{p,e} + C_c) (\theta_3 - \theta_1) = 0$

$$\text{Soit } c_{p,Cu} = \frac{c_{p,e} m_e + C_c}{m_{Cu}} \left( \frac{\theta_3 - \theta_1}{\theta_2 - \theta_3} \right)$$

La valeur de  $c_{p,Cu}$  étant de  $385 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  on devrait obtenir en faisant le calcul suivant :

$$\theta_3 = \frac{m_{Cu} c_{p,Cu} \theta_2 + (m_e c_{p,e} + C_c) \theta_1}{m_{Cu} c_{p,Cu} + m_e c_{p,e} + C_c} \quad , \text{ une température d'équilibre } \theta_3 = 26,1^\circ\text{C}.$$

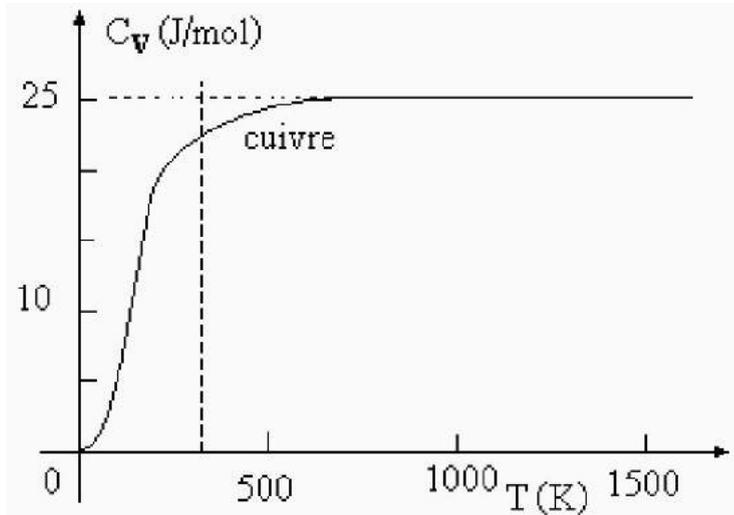
Pour conclure cette expérience introductive, nous voyons que la capacité thermique est une grandeur facilement mesurable (il n'y a pas besoin de matériel très élaboré pour l'obtenir) en revanche il faut des instruments de grandes précision en effet l'augmentation de température peut être difficilement mesurable étant donné sa faible valeur.

**On pourrait répéter cette expérience pour un autre métal par exemple l'aluminium, et on se rend compte, qu'en haute température on obtiendrait aussi  $26,1^\circ$**

#### Interprétation des résultats :

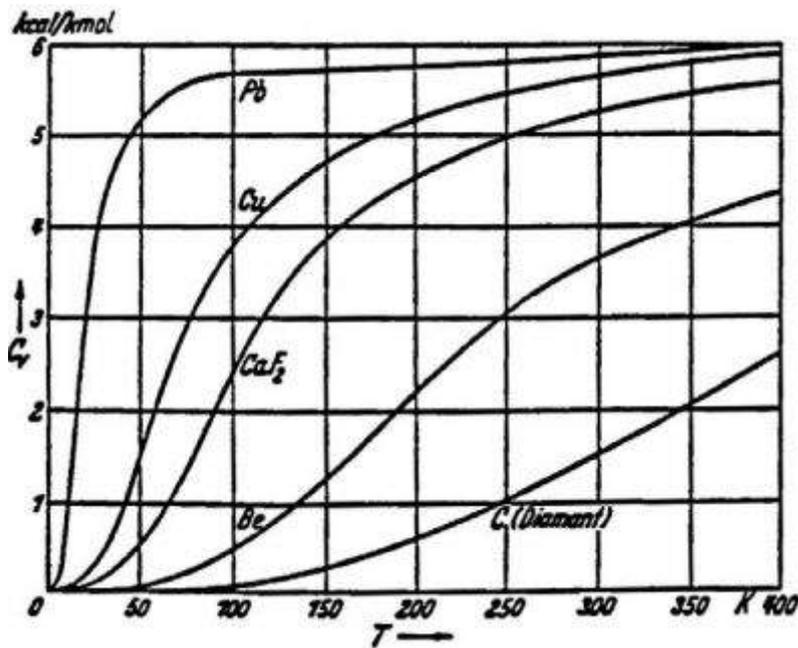
La capacité thermique du cuivre :  $C_{Cu} = m_{Cu} c_{p,Cu} = 385 * 63,5 * 10^{-3} = 24,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  telle que nous l'avons mesuré pour le cuivre est nous paraît être une constante (qui vérifie la loi de

Dulong et Petit. (en effet  $3R = 24,94 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) → Ne pas évoquer directement cette loi ici! mais si nous observons la courbe de la capacité thermique.



(Attention cette courbe n'est pas à la bonne échelle pour la température).

Nous voyons que ce n'est pas une constante mais qu'elle a deux comportements distinct en fonction de si l'on se trouve à hautes ou basses température.



Le fil conducteur de la leçon est les comportements (HT et BT) que l'on observe sur la courbe. On explique ensuite les 2 comportements via des considérations microscopiques.

## 2) Modèle haute température

Nous avons vu sur la courbe précédente que la capacité thermique à haute température a l'air de se comporter comme une constante :

Nous allons vérifier cela en utilisant la statistique de Boltzmann afin de calculer l'énergie moyenne car nous avons vu en introduction que la capacité thermique était la dérivée de l'énergie interne par rapport à la température.

Hypothèse: on se place dans le cas d'un système fermé en contact avec un thermostat (modèle canonique) et on applique la statistique de Boltzmann (valable à haute température...)

Calcul de l'énergie moyenne:

On suppose, pour simplifier, une particule libre évoluant selon la direction  $x$  :

$$\mathbf{p} = p_x \mathbf{e}_x \quad \text{et} \quad E = p_x^2/2m = p^2/2m = ap_x^2$$

Calculons la valeur moyenne de  $E$  :  $\overline{E} = \overline{ap_x^2}$

On a :  $\overline{ap_x^2} = \frac{\int_0^\infty ap_x^2 e^{-\beta ap_x^2} dp_x}{\int_0^\infty e^{-\beta ap_x^2} dp_x}$  ou  $A = \frac{1}{\int_0^\infty e^{-\beta ap_x^2} dp_x}$  est une constante de normalisation (formellement analogue à la fonction de partition  $Z$  réduite à la contribution de  $p_x$  à l'hamiltonien total)

On a donc à calculer  $\int_0^\infty p_x^2 e^{-\beta ap_x^2} dp_x$ , on intègre par partie

$$u = p_x \quad v' = p_x \exp(-\beta ap_x^2) \quad \text{d'où} \quad u' = 1 \quad \text{et} \quad v = (-1/2\beta a) \exp(-\beta ap_x^2)$$

Handwritten derivation on grid paper:

$$\int_0^\infty p^2 e^{-\beta a p^2} dp_x = \underbrace{\left[ p_x e^{-\beta a p_x^2} \right]_0^\infty}_{=0} + \frac{1}{2\beta a} \int_0^\infty e^{-\beta a p_x^2} dp_x$$

d'où

$$\overline{E} = \overline{ap^2} = \frac{1}{2\beta a} \frac{\int_0^\infty e^{-\beta a p_x^2} dx}{\int_0^\infty e^{-\beta a p_x^2} dx} = \frac{1}{2\beta}$$

Soit  $\overline{E} = \frac{k_B T}{2}$

$$C = \left( \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \right) = \frac{k_B}{2}$$

Théorème de l'équipartition : la contribution à l'énergie moyenne de chaque variable intervenant au carré (**et seulement au carré**) dans l'expression de l'énergie est de  $k_B T / 2$ .

On peut généraliser aux deux autres degrés de libertés y et z qui contribuent chacun à hauteur de  $k_B T / 2$ . Dans un réseau cristallin il faut ajouter les contributions de l'énergie potentielle d'interaction = potentiel harmonique dans les 3 directions de l'espace : on a donc  $C = 3(k_B/2) + 3(k_B/2) = 3k_B$  (Soit pour une mole  $C = 3.R$ )

On retrouve donc notre palier pour les hautes températures, mais que se passe-t-il alors pour les basses températures ?

### **3) Modèle basse température**

A basse température, la statistique de Boltzmann n'est plus valable, les effets quantiques deviennent prédominants (le principe de Pauli qui s'applique fait apparaître une différence de comportement entre bosons et fermions, distinction qui n'a pas lieu d'être aux hautes températures [un très grand nombre d'états accessibles donc la probabilité que deux particules occupent le même état est négligeable]).

On considère un degré de liberté (rotation, vibration...) qui engendre des niveaux d'énergie  $E_0, E_1$  etc et leur degré de dégénérescence  $\Omega_0, \Omega_1, \dots$ . On écrit la fonction de partition du système :

$$Z = e^{-\beta E_0} + \Omega_1 e^{-\beta E_1} + \dots + \Omega_n e^{-\beta E_n}$$

$$Z = e^{-\beta E_0} \left( 1 + \Omega_1 e^{-\beta(E_1 - E_0)} + \dots \right)$$

de tous les termes  $E_n - E_0$ ,  $E_1 - E_0$  est le plus petit donc tous les autres sont négligeables devant  $\Omega_1 e^{-\beta(E_1 - E_0)}$

On peut écrire, en posant  $\Delta = E_1 - E_0$ ,

$$Z \approx e^{-\beta E_0} \left( 1 + \Omega_1 e^{-\beta \Delta} \right)$$

$$\bar{E} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad \text{soit} \quad \bar{E} \approx E_0 + \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( 1 + \Omega_1 e^{-\beta \Delta} \right)$$

$$\text{soit} \quad \bar{E} \approx E_0 + \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \Omega_1 e^{-\beta \Delta} \right) \quad \text{par un d.l.}$$

$$\bar{E} \approx E_0 + \Omega_1 \Delta e^{-\beta \Delta}$$

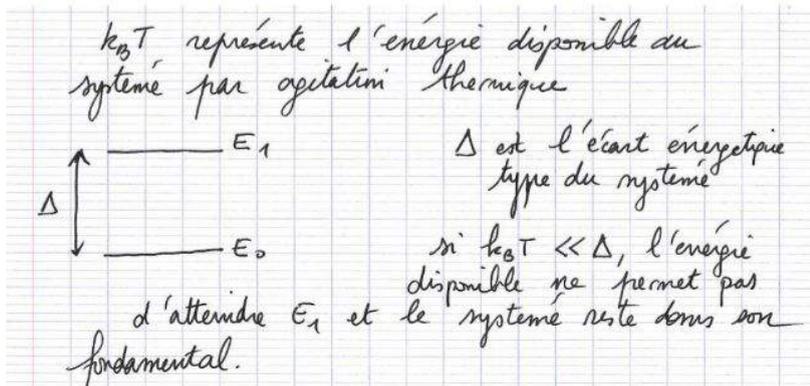
On a supposé  $T$  petit donc  $\frac{\Delta}{k_B T} \gg 1$

Dans cette configuration, le terme en  $e^{-\beta \Delta}$  est proche de 0, donc

$$C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \approx 0.$$

Le degré de liberté ne contribue pratiquement pas à la chaleur spécifique.

Interprétation du résultat: le degré de liberté est dit gelé (il se "débloque" avec une augmentation de la température).



Ce calcul est important pour deux raisons :

- Pour bien montrer que  $C \rightarrow 0$ , avec une tangente horizontale en 0 pour ce modèle
- Pour montrer qu'on a une échelle de température qui est due aux phénomènes quantiques : et expérimentalement sur les courbes de capacité thermique, on va pouvoir extraire une quantité qui est lié à un phénomène quantique dans le matériau.

Si on revient à la courbe de la capacité thermique : à hautes températures c'est proportionnel au DDL qui stocke de l'énergie, donc au nombre de particules et l'énergie associé à ces particules. Puis il y a une température de transition qui est due aux interactions quantique, et quand  $T \rightarrow 0$ ,  $C \rightarrow 0$ . La transition est la limite sont tous deux liés aux phénomènes microscopiques.

Du fait de la définition de  $C$  à partir de l'énergie interne, on voit que l'on pourra calculer la capacité thermique d'un système si l'on est capable d'évaluer son énergie interne.

## II. Capacité thermique des gaz parfaits

### a) Gaz monoatomique

Lorsque le gaz parfait considéré est monoatomique, les seuls mouvements de particule à considérer sont les mouvements de translation. Comme on néglige les énergies d'interaction entre particules ainsi que l'énergie d'un champ extérieur tel que le champ de pesanteur, l'énergie  $\varepsilon$  d'une particule se réduit à son énergie cinétique :

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

Par conséquent, en raison du théorème de l'équipartition de l'énergie, la valeur moyenne de l'énergie de cette particule, en contact avec le thermostat formé par l'ensemble des autres particules, à la température  $T$ , est :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}k_B T$$

On en déduit l'énergie interne  $U$  de  $n$  moles de gaz :

$$U = N\bar{\varepsilon} = nN_A\bar{\varepsilon} = nN_A\frac{3k_B T}{2} = \frac{3}{2}nRT$$

On en déduit la capacité thermique molaire à volume constant :

$$C_{vm} = \frac{C_v}{n} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3R}{2} = 12,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### b) Gaz formé de molécules diatomiques rigides

Dans le cas d'une molécule telle que HCl, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> (Fig. 3.8), l'énergie cinétique comporte 5 termes quadratiques : 3 pour la translation et 2 pour la rotation de la molécule *rigide* autour des axes principaux perpendiculaires à l'axe de la molécule (cf. *Mécanique*), le moment d'inertie de la molécule par rapport à son axe de révolution étant négligeable. L'énergie moyenne d'une molécule vaut donc  $\bar{\varepsilon} = 5k_B T/2$ . On en déduit l'énergie interne  $U$  de l'ensemble de  $n$  moles de gaz diatomique :

$$U = nN_A\bar{\varepsilon} = nN_A\frac{5k_B T}{2} = \frac{5}{2}nRT$$

Il en résulte l'expression suivante de la capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz diatomique :

$$C_{vm} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{5R}{2} = 20,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

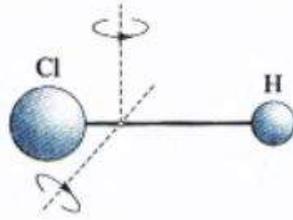


FIG. 3.8.

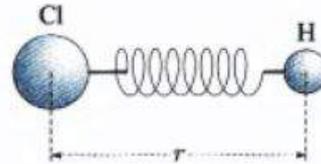


FIG. 3.9.

### c) Gaz formé de molécules diatomiques non rigides

Lorsque la distance  $r$  entre les deux atomes qui constituent la molécule n'est pas constante mais oscille autour d'une valeur moyenne, apparaissent deux termes quadratiques supplémentaires : le premier est une énergie cinétique de vibration de la forme  $\mu \dot{r}^2/2$ ,  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  étant la masse réduite de ce problème à deux corps (cf. *Mécanique*), le second est une énergie potentielle d'oscillation sinusoïdale  $K(r - r_0)^2/2$  (Fig. 3.9). Il en résulte que :  $\bar{\varepsilon} = 7k_B T/2$ , d'où :

$$U = nN_A \bar{\varepsilon} = nN_A \frac{7k_B T}{2} = \frac{7}{2} nRT \quad \text{et} \quad C_{vm} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{7R}{2} = 29,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### d) Test expérimental

La théorie classique précédente donne de bons ordres de grandeur des capacités thermiques des gaz monoatomiques et diatomiques. On teste la valeur de cette théorie classique en mesurant le rapport  $\gamma = C_{pm}/C_{vm}$  des capacités calorifiques à pression et à volume constants respectivement. On montre que, dans le cas d'un gaz parfait, on a la relation suivante connue sous le nom de *relation de Mayer* (cf. chapitres 6 et 8) :

$$C_p - C_v = nR$$

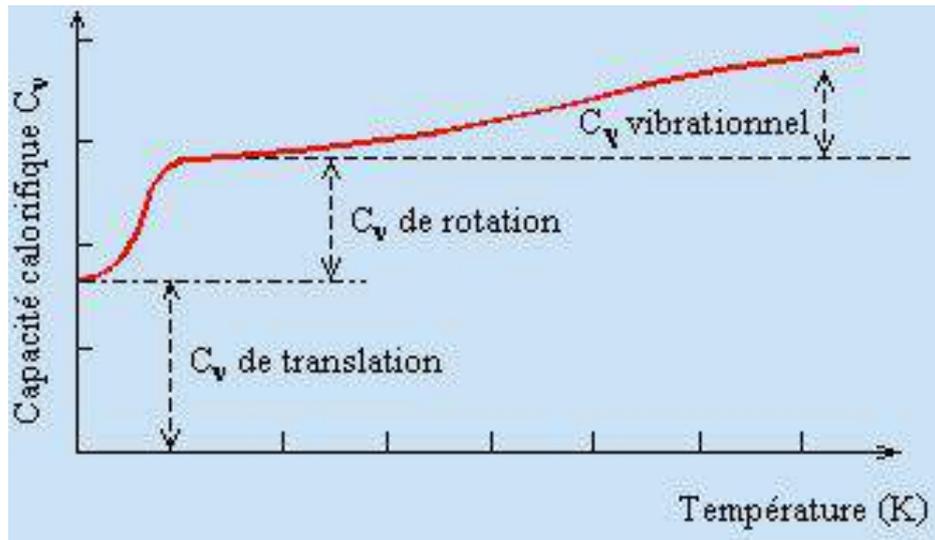
Il en résulte que :

- (1) pour un gaz monoatomique :  $\gamma = 5/3 \approx 1,67$
- (2) pour un gaz diatomique à molécules *rigides* :  $\gamma = 7/5 = 1,4$
- (3) pour un gaz diatomique à molécules *non rigides* :  $\gamma = 9/7 \approx 1,28$ .

C'est sensiblement ce que l'on obtient expérimentalement. En réalité, pour des molécules diatomiques,  $\gamma$  varie avec la température comme le montre la courbe de la figure 3.10. On interprète cette variation ainsi : pour une température suffisamment basse qui dépend de la nature du gaz, les molécules n'ont qu'un mouvement de translation et donc se comportent comme des molécules monoatomiques. Dans le langage de la physique quantique, on dit que les états de rotation et de vibration ne sont pas excités à ces températures. Lorsqu'on augmente la température, on excite progressivement ces états, ce qui donne pour  $\gamma$  d'abord 1,67, puis 1,4 et enfin 1,28.

*Exemple* : Pour le dihydrogène, les températures  $T_r$  et  $T_v$ , au-delà desquelles les états de rotation et de vibration sont excités, sont respectivement 85,4 K et 6 100 K.

Variation de la capacité calo pour un gaz diatomique avec la température:



### III. Capacité thermique des solides

**Loi de Dulong et Petit:** En 1819, les physiciens P. Dulong et A. Petit observèrent que la capacité thermique molaire de pratiquement tous les solides est environ égale à  $25 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  à température ambiante, comme on l'a vu précédemment.

L'interprétation est immédiate si l'on adopte comme modèle de solide une assemblée de  $N$  oscillateurs harmoniques indépendants pouvant osciller dans trois directions orthogonales. En effet, pour tout oscillateur à un seul degré de liberté, il y a deux termes quadratiques dans l'expression de l'énergie. Ainsi, d'après le théorème d'équipartition de l'énergie, la capacité thermique molaire à volume constant vaut :  $3R$ .

Cependant, les mesures montrent que la capacité thermique des solides varie avec la température et tend vers 0 lorsque  $T$  décroît. Ce comportement ne peut pas être expliqué par la disparition de degrés de liberté lorsque  $T$  diminue, comme précédemment dans le cas du gaz diatomique. En effet, la capacité thermique molaire varie graduellement et ne présente pas de sauts abrupts multiples de  $R/2$ . La statistique quantique est alors nécessaire.

→ Le modèle d'Einstein et le modèle de Debye sont deux modèles qui permettent d'expliquer le comportement de la capacité thermique des solides à basse température et en particulier la contribution des vibrations du réseau du solide cristallin à la capacité thermique.

#### **Modèle d'Einstein 1907 :**

Le modèle d'Einstein considère la structure du solide comme une chaîne de  $N$  oscillateurs harmoniques indépendants pouvant osciller dans les 3 directions de l'espace à la même pulsation  $\omega$ . Les vibrations du réseau cristallin sont quantifiées, c'est-à-dire que les énergies de chaque mode normal de vibration ne peuvent prendre que des valeurs discrètes ( $\hbar\omega_E$ ). Ce modèle repose donc sur la dualité onde-particule des phonons et sur le fait que les  $3N$  oscillateurs harmoniques vibrent à la même fréquence, de manière isotrope.

Le modèle d'Einstein s'éloigne des résultats expérimentaux à basse température pour les solides métalliques (pas de décroissance en  $T^3$ ).

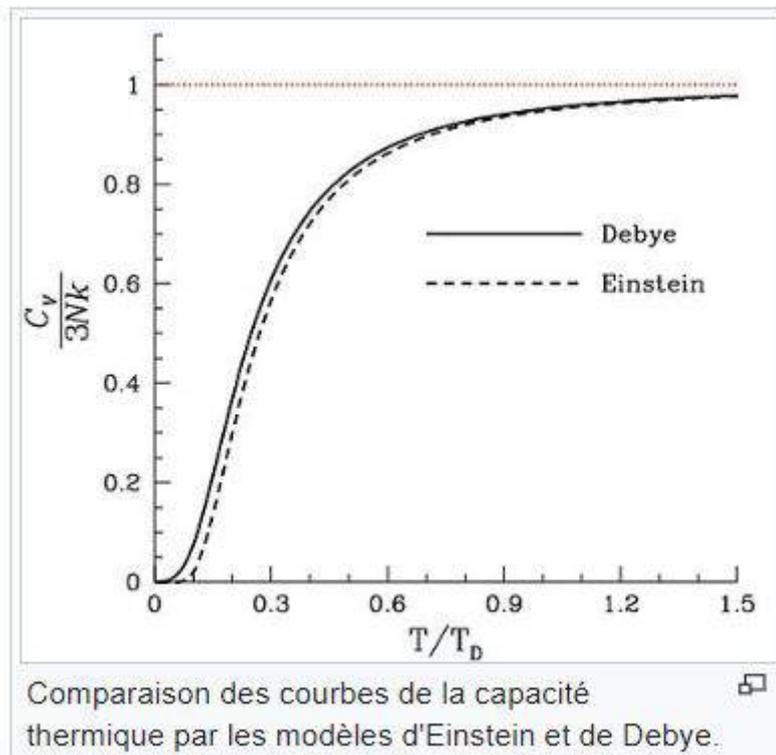
### **Modèle de Debye:**

Pour rendre compte fidèlement de la décroissance en  $T^3$  de la capacité thermique, le physicien néerlandais P. Debye a affiné le modèle d'Einstein. Il s'appuya sur l'analogie avec le rayonnement électromagnétique, formant un gaz de photons, dont on sait que l'énergie est proportionnelle à  $T^4$  (loi de Stefan-Boltzmann, 1884). Dans le modèle de Debye, le solide est considéré comme un gaz de phonons, quasiparticules associées aux excitations élémentaires du solide.

Le modèle de Debye consiste à étudier une chaîne d'oscillateurs couplés qui vont s'exciter à des fréquences, donc à des énergies et des températures différentes. Il va ainsi prendre en compte l'influence déterminante de l'électron libre du métal. Les oscillateurs ne peuvent pas osciller avec une infinité de modes, on a donc une pulsation de coupure  $\omega_D$  qui représente le nombre maximum de modes possibles. On peut à partir de cette pulsation déterminer la célérité des phonons et la température de Debye  $\theta_D$  qui expérimentalement est en corrélation avec la dureté des métaux .

	Cu	Ag	Al	Sn	Ti	C(g)	C(d)
$\theta_D$ (K)	343	262,2	428	199	428	420	2230

Sacré écart de temp. de Debye entre carbone graphite et diamant, cette température informe bien de la dureté. Voici les courbes des deux modèles :



Les modèles d'Einstein et de Debye donnent des résultats relativement proches, mais celui de Debye est valable aux basses températures alors que celui d'Einstein ne l'est pas.

### **Conclusion :**

A partir de la mesure de la capacité thermique du cuivre nous avons vu que celle-ci pouvait avoir des comportements différents en fonction de la température. Nous avons pu expliquer à partir du théorème d'équipartition de l'énergie que celle-ci était constante et proche de  $3R$  à haute température et nous avons pu grâce à la statistique de Boltzmann développer un modèle pour les basses températures. Nous avons ensuite pu exploiter la capacité thermique de manière concrète dans les gaz puis dans les solides à travers la comparaison de 2 modèles.

On retiendra l'importance de la capacité thermique en physique car c'est une grandeur facilement mesurable. Elle permet de confronter les modèles microscopiques de la matière aux résultats expérimentaux.

Elle intervient aussi dans les phénomènes de diffusion (ex équation de la chaleur, expression du coeff de diffusion thermique en fonction de la conductivité thermique  $a = \lambda / \rho c$  avec  $c$  la capacité thermique massique

### **Remarques:**

- La partie III, ne pas partir dans de grands calculs, mais plus parler de la physique derrière!
- Pour la partie expérience pas obligé de détailler les calculs!

### **Questions / Réponses :**

- Ya quoi dans le calorimètre ? Comment est-il constitué ? Couche d'air/vide (qui joue le rôle d'isolant) entre les deux parois.

-Tu as dit qu'il fallait avoir mesure de température précise. Comment on fait?? On peut augmenter la précision des mesures en changeant la quantité d'eau, si on en met peu d'eau, la température augmentera plus et donc meilleure précision sur l'écart en température.

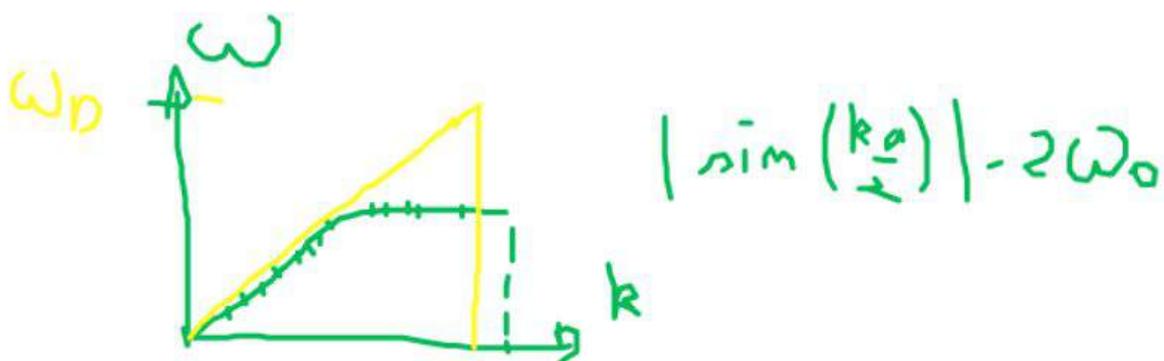
-Gaz diatomique : molécule rigide / molécules non rigide est-ce vrai? Non c'est du à la température qui va activer des DDL en plus (cf courbe).

-Expliquer le modèle Einstein ? Dans un solide un atome est quasiment isolé juste retenue par un ressort dans les 3 dimensions, indépendant de tout ce qui se passe autour. On a donc 3 DDL qui stocke de l'énergie cinétique ( $mv^2$ ) et 3 DDL qui stocke de l'énergie potentielle (de type ressort :  $kx^2$ ). Einstein a fait tendre son modèle à hautes températures (on tombe sur la loi de Dulong et Petit) et à basses température ( $C \rightarrow 0$ ) mais le problème c'est qu'à basses températures on ne peut pas considérer les atomes comme indépendant. → Modèle de Debye.

-Quels sont les températures d'Einstein et de Debye ? Température d'Einstein :  $\hbar\omega = kT_E$ , avec  $T_E$  la température caractéristique entre deux niveaux d'énergie (la température d'Einstein).

Calcul pour la température de Debye : prendre la caractéristique de la relation de dispersion  $|\sin(ka/2)| \cdot 2\omega_0$ . Chaque point sur la courbe représente les vibrations du réseau, les fréquences de chaque mode. Au lieu d'avoir N atomes qui vibrent indépendamment, on a une chaîne de dispersion, une chaîne d'oscillateurs couplés, et chaque mode c'est comme si c'était des oscillateurs indépendants mais cette fois ce n'est pas un atome qui vibre c'est toute la chaîne qui vibre à un certain mode et tous les modes ont des fréquences donc des pulsations différentes.

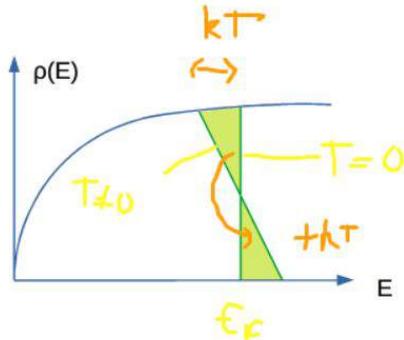
Il faut reprendre le calcul d'Einstein et au lieu de le faire sur un oscillateur, il faut intégrer sur toute les pulsations des modes. Debye a simplifié, il a considéré la relation de dispersion comme une droite (de coeff dir la vitesse du son) et la droite s'arrête au niveau de la pulsation de coupure (pulsation maximale pour les modes) pour avoir le bon nombre de modes.



Pas obligé de présenter le modèle de Debye : juste faire passer l'idée qu'au lieu de  $N$  oscillateurs indépendants, on a  $N$  modes avec chaque mode qui représente un oscillateur mais du coup avec des pulsations différentes et  $\omega_D$  c'est la valeur maximale des modes.

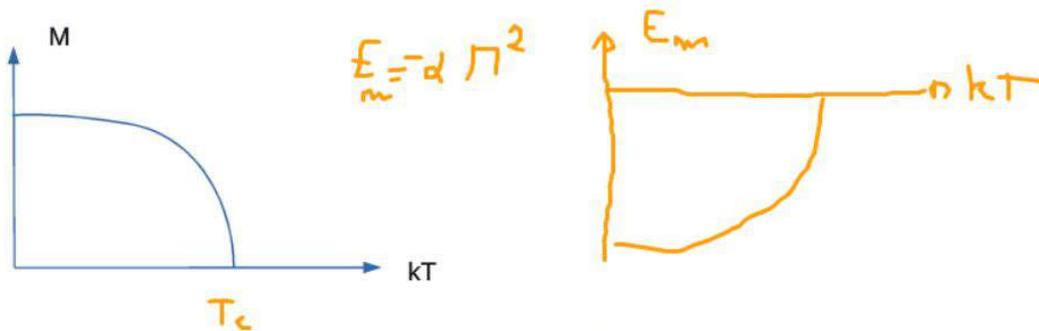
-Einstein a utilisé le diamant pour modéliser les courbes de capacité thermique, pourquoi ?  
 Température de Debye très élevée, les DDL sont encore gelés à température ambiante.  
 Pourquoi ? Les liaisons sont différentes : le carbone diamant c'est un composé moléculaire donc c'est des liaisons moléculaires (électrons localisés sur les liaisons chimiques) (super fortes) contrairement au cuivre qui a des liaisons métalliques avec les électrons délocalisés.  
 On pourrait comparer la valeur des énergies de liaisons aux températures de Debye.

-Pourquoi ne tient-on pas compte des électrons ? il devraient pouvoir stocker de l'énergie...  
 Y a-t-il une raison pour laquelle, en chauffant, les électrons ne bougent pas? Gaz d'électron libre (modèle de Bohr) = pas la bonne description pour les métaux  $\Rightarrow$  prendre une description de Fermi-Dirac = une structure de bandes. Remplissage des électrons jusqu'au niveau de Fermi, en chauffant on a juste une distribution de Fermi-Dirac qui va décroître, on prend des électrons qui sont au dessous du niveau de Fermi et les place au dessus.  
 Combien ? la largeur est  $\approx kT$   $\Rightarrow$  on a rajouté  $kT$  à l'énergie donc  $\Delta E = n_F (kT)^2$  (un  $kT$  pour le nombre d'électrons, un  $kT$  pour l'énergie qu'ils gagnent) avec  $n_F$  la densité du niveau de Fermi donc  $C_v \approx n_F k^2 T$ . On va exciter uniquement les électrons au niveau de Fermi. Donc il y en a très peu donc la contribution des électrons de conduction à l'énergie est très faible. (ça n'est pas une constante ça croît linéairement avec la température)

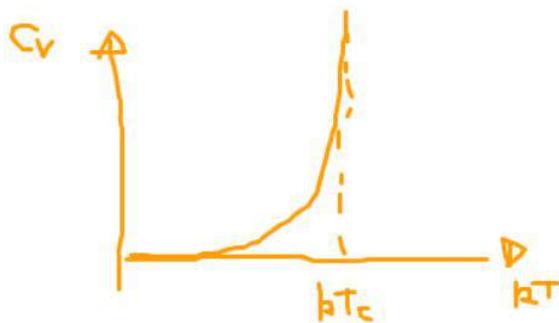


-Quel lien entre transition de phase et capacité thermique? La transition de phase solide-solide (entre différentes structures cristallines) est difficile à voir expérimentalement, d'où l'utilisation de la capacité thermique.

Transition du 2nd ordre : transition Ferro-Para, l'aimantation dépend de  $kT$ , et l'énergie  $E$  proportionnel à  $-M^2$ .

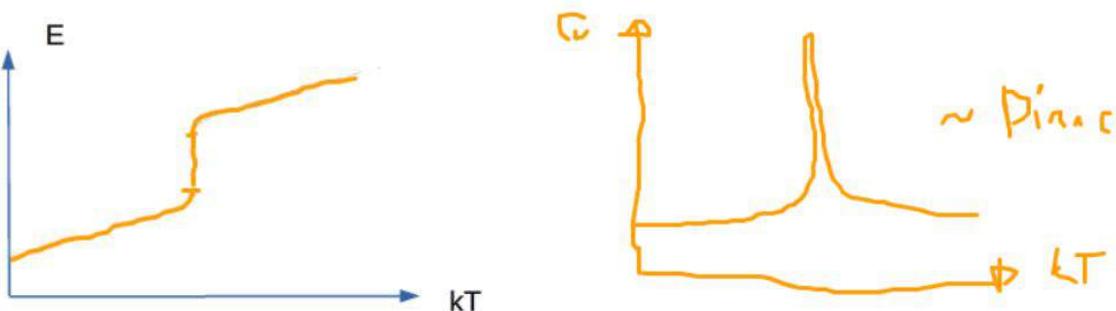


Si on calcule la dérivé de l'énergie, pour avoir la capacité thermique, comme on a une discontinuité de l'énergie, on aura une divergence de la capacité thermique à la transition.



Transition du 1er ordre :

On a l'énergie qui fait une marche donc on repère la transition de phase par un Dirac de la capacité thermique. (En terme de transition de phase, il faudrait prendre  $H$  au lieu de  $E$ , et le dirac nous donne la chaleur latente  $L$ ).



**-Les limites quantiques du théorème d'équipartition:** Einstein montre que l'équipartition est valable dans la limite des faibles densités et des hautes températures. (Le théorème est remis en cause pour des systèmes où l'énergie est quantifiée.)

-Questions sur les degrés de libertés dans les gaz parfaits polyatomiques:

[http://www.unice.fr/cdiac/cours/infra\\_rouge\\_FT/apprendre/ir\\_1/ir\\_1\\_07.htm#:~:text=De%20m](http://www.unice.fr/cdiac/cours/infra_rouge_FT/apprendre/ir_1/ir_1_07.htm#:~:text=De%20m)

[ani%C3%A8re%20g%C3%A9n%C3%A9rale%2C%20chaque%20atome.n%20atomes%2C%20on%20aura%203.&text=Pour%20une%20mol%C3%A9cule%20diatomique%2C%20on%20aura%206%20degr%C3%A9s%20de%20libert%C3%A9.-Voici%20ces%206](#)