Tutorat leçon 50: Capacités thermiques : description, interprétations microscopiques.

Préparation à l'agrégation 2007-2008, **Thibaut Divoux***
Université de Lyon, Laboratoire de Physique, Ecole Normale Supérieure de Lyon, CNRS, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon cedex 07, France.

Cette leçon est une leçon de physique du solide. Elle vise à donner une interprétation microscopique aux capacités calorifiques des corps gazeux et solides et à justifier leurs comportements respectifs avec la température. Ainsi, l'étude des différents degrés de liberté des molécules d'un gaz parfait permettra de dégager la notion de température caractéristique, au-delà de laquelle, le degré de liberté étudié (rotation, vibration,...) contribue à la capacité calorifique. Les corps solides, eux, peuvent être assimilés à une collection d'oscillateurs harmoniques, dans le domaine des faibles écarts par rapport à leur position d'équilibre; leur couplage résulte en un continuum de niveaux d'énergie. À température ambiante, ce continuum se traduit par une "chaleur spécifique atomique constante pour l'ensemble des corps solides simples, égale à 6.2 calories/atome-gramme" (loi de Dulong et Petit, 1819). En revanche, lorsque la température tend vers zéro, la quantification des niveaux d'énergie du solide étudié redevient essentielle pour rendre compte de la décroissance de la capacité calorifique (modèle d'Einstein, 1907). Et, capturer toute la finesse de cette loi de décroissance, nécessite de renoncer à une approche type "champ moyen": à la collection d'oscillateurs harmoniques représentant le solide étudié correspond une collection de fréquences propres (modèle de Debye, 1912).

Cette fiche n'est ni une leçon clef en main, ni un cours de physique du solide. L'idée est de vous fournir quelques pistes et de vous éviter quelques écueils lors de la construction de votre leçon. Je vous propose de discuter quelques points qui me semblent essentiels, puis de vous soumettre un plan et enfin une petite liste de questions, toujours pour stimuler votre réflexion. Commençons par la canonique lecture du seul rapport de Jury :

- 2006, "Elle ne doit pas se limiter à un long exposé de méthodes calorimétriques mais laisser une place importante aux modèles microscopiques. Les capacités thermiques doivent être définies à partir des dérivées partielles de l'entropie ou de l'énergie interne."

Tout d'abord, l'esprit de cette leçon. Cette leçon **n'est pas une leçon de thermodynamique au sens classique du terme, mais bien une leçon de physique statistique**, ne serait-ce que par la place qu'elle occupe dans la liste des leçons de physique (entre les numéros 48 et 53 et non pas entre les numéros 13 et 20). Il serait mal venu de définir C_p et C_V comme $\delta Q/\delta T$, ou encore de parler de calorimétrie [Rapport 2006]. Toute ces notions peuvent être considérées comme acquises: on sait que les capacités calorifiques sont des grandeurs phénoménologiques que l'on peut mesurer [1]. On souhaite ici partir des définitions suivantes :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \; ; \; C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

et montrer comment on peut remonter à une ou plusieurs interprétations microscopiques de ces expressions.

*Thibaut.Divoux@ens-lyon.fr

En quoi consistent ces interprétations ? En ce qui concerne les gaz, on se réfère ici au théorème d'équipartition de l'énergie et à la **notion de degré de liberté gelé (ou pas) et donc de température caractéristique** [2]. Pour ce qui est des solides, le modèle d'Einstein permet de rendre compte de la décroissance de la capacité thermique lorsque la température tend vers 0; le modèle de Debye, lui, prend en compte le fait que la collection d'oscillateurs harmoniques introduits par Einstein pour modéliser un solide ne sont pas tous de même fréquence. Les N oscillateurs couplés constituant le solide se couplent pour donner naissance à N modes propres à chacun desquels il est possible d'associer une quasi-particule: un phonon. Ce ne sont pas des particules à part entière dans la mesure où elles n'existent que parce que le solide leur fournit son support matériel. C'est la statistique de ces différents modes propres, de ces phonons, qui conduit à la bonne description de la loi de décroissance de la capacité thermique avec la température. Enfin, le modèle de Sommerfeld traite de la contribution des porteurs de charges à la capacité thermique des corps conducteurs.
Cette leçon est donc extrêmement dense et j'insiste encore ici sur le fait que **vous n'aurez pas le temps de traiter une partie thermodynamique classique (calorimètre, etc) en plus des notions que nous venons de lister**.

Dans cette leçon, on n'échappe pas à la fonction de partition: elle permet le calcul des énergies moyennes dont découlent par simple dérivation les capacités thermiques. Pour l'introduire de la façon la plus pédagogique possible, la première partie de votre exposé peut consister à "rappeler" des notions simples que vous aurez à utiliser tout au long de la leçon : la probabilité de

trouver un système au contact avec un thermostat dans un état d'énergie ϵ, puis la fonction de partition et le théorème d'équipartition de l'énergie. Une deuxième notion récurrente dans cette leçon est celle de température caratéristique. Elle émerge naturellement dans **l'étude du modèle à deux niveaux** qui me semble être un passage véritablement incontournable [3]. Détaillons rapidement le message que ce modèle permet de faire passer.
Considérons un système à deux niveaux en équilibre avec un thermostat de température T. Disons, pour fixer les idées, que nous considérons une collection de N atomes qui peuvent être chacun réduits à leur niveau fondamental d'énergie nulle $\epsilon_1 = 0$ et un niveau excité d'énergie $\epsilon_2 = \epsilon$. La fonction de partition d'une particule vaut $z = 1 + e^{-\beta\epsilon_2}$; on en déduit facilement la fonction de partition à N particules et l'énergie interne qui en découle:

$$U = N\left(\frac{1}{z}\,\epsilon_1\,e^{\beta\epsilon_1} + \frac{1}{z}\,\epsilon_2\,e^{\beta\epsilon_2}\right) = -N\frac{\partial\,ln(z)}{\partial\beta} = \frac{N\epsilon}{1+e^{\beta\epsilon}}$$

que pour l'occasion nous réécrivons (fig. 1):

$$\frac{U}{N\epsilon} = \frac{1}{1+e^{\theta/T}}$$

où $\theta = \epsilon/k$ **désigne la température caractéristique du système**. L'état des populations des deux niveaux s'obtient alors en comparant kT à ϵ ou, de façon équivalente, T à θ. Essayons alors d'intuiter si, lors d'une variation de température δT, la variation associée d'énergie interne δU du système est importante ou non. Ou, en d'autres termes, si la capacité thermique du système est importante ou non.

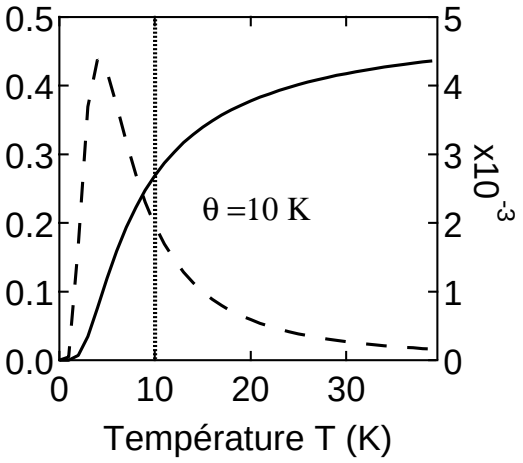

FIG. 1: *En trait plein*: énergie interne normalisée $U/N\epsilon$ d'un système à deux niveaux; *en trait pointillé*: capacité calorifique normalisée $C_V/N\epsilon\,\theta$. Noter que la capacité présente un maximum pour $T \simeq 0.42\,\theta$. Pour la représentation, on a choisit $\theta = 10$ K.

En effet:

- si $T \ll \theta$, toutes les molécules se trouvent dans leur état fondamental (fig. 2); une petite variation de température T ne modifie pas sensiblement la répartition, ni donc l'énergie interne du système. Sa capacité thermique est faible (fig. 1, courbe trait pointillé).
- si $T \gg \theta$, les molécules se répartissent de façon égale entre les 2 niveaux; le système est saturé : ici encore, une variation de température n'entraîne pas de réorganisation notable. La capacité thermique du système est faible (fig. 1, courbe trait pointillé).
- la capacité thermique du système est maximale lorsque $T \sim \theta$; une variation de température provoque de grandes réorganisations (fig. 1, courbe trait pointillé). Notez au passage qu'on vient d'obtenir qualitativement l'allure de la courbe $C_V(T)$, sans avoir à dériver explicitement l'expression de l'énergie interne.

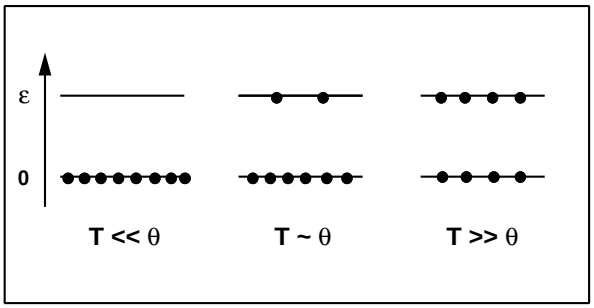

FIG. 2: Répartition énergétique de la collection de N=8 atomes suivant que kT est faible, de l'ordre de, ou grand devant l'écart ϵ entre les deux niveaux d'énergie.

Cet exemple vous permet d'abord d'illustrer **la notion de température caractéristique** que vous serez amenés à introduire aussi bien pour les gaz (température associée aux degrés de liberté de rotation puis de vibration), que pour les modèles d'Einstein et de Debye (température θ_E et θ_D définies comme $\theta_i = \hbar\omega_i/k$ [2]). C'est toujours de part et d'autre de cette température caractéristique que le comportement physique du système diffère. Par exemple, pour le modèle d'Einstein, pour $T \gg \theta_E$ on retrouve la loi empirique de Dulong et Petit : $C_V \simeq 3R$; pour $T \ll \theta_E$, C_V décroit vers 0 avec T de façon exponentielle. Ensuite ce modèle est l'occasion de présenter, de manière simple, **la démarche pour obtenir l'expression d'une capacité thermique** : en dérivant une énergie interne, donc en disposant de la fonction de partition. Enfin, vous pouvez constater que **la quantification, même la plus rudimentaire (système on-off) permet la décroissance de la chaleur spécifique vers les basses températures**.

Quelques remarques concernant la capacité thermique des gaz. **Une grande partie des résultats peut être présentée sur transparent**. N'hésitez pas à faire un tableau récapitulatif à plusieurs entrées donnant le résultat du théorème d'équipartition de l'énergie suivant que le gaz est mono- ou diatomique et dans ce dernier cas, suivant que le gaz est formé de dimères rigides ou non. Il est important d'avoir à l'esprit comment on détermine ces capacités expérimentalement. On évalue le rapport $\gamma = C_P/C_V$, en mesurant la vitesse du son dans le gaz étudié. Cette leçon ne se prête pas à la réalisation d'expériences démonstratives. Il est donc essentiel (ça joue le rôle d'expérience en quelque sorte) de **comparer théorie (ce que vous exposez) et expérience (valeurs tabulées) sous la forme de tableaux de valeurs** qu'on peut commenter, là encore, sur transparent, et qu'on trouve dans la littérature [2].

Quelques remarques concernant la capacité thermiques des solides. On peut, au choix, détailler le modèle d'Einstein ou celui de Debye. Attention, **les hypothèses et conclusions inhérentes à chacun des deux modèles doivent être clairement expliquées**, mais, pour économiser un peu de temps, seul l'un des deux modèles sera explicité avec force calcul, etc.
Pour ceux d'entre vous qui souhaiteraient se focaliser sur le modèle d'Einstein : il faut être à l'aise sur les calculs et ne pas regarder constament sa feuille pour aboutir sur un résultat faux ! Utiliser directement le concept de fonction de partition puisque vous avez eu soin de l'introduire dans le modèle à deux niveaux [2]. Pour ceux qui souhaitent à tout prix éviter les fonctions de partition, H.B. Callen propose une judicieuse alternative combinatoire que je vous laisse lire [3]. Enfin, j'insiste sur le fait que le modèle d'Einstein peut dans certains cas se révéler exact (ou presque). C'est le cas des édifices atomiques dans lesquelles on piège des atomes interagissant faiblement avec la structure cristalline. La description en terme d'oscillateurs harmoniques indépendants n'est alors plus le résultat d'une théorie de champ moyen. On pourra consulter la référence [4].
Ceux d'entre vous qui ne présentent pas en détail le modèle d'Einstein pourront s'appuyer sur les résultats du modèle à deux niveaux, qui capte bien la décroissance de la capacité avec la température. Ensuite, pour présenter le modèle de Debye, deux approches s'offrent à vous. Je vous déconseille (fortement) la première : elle consiste à regarder les modes propres du solide considéré (vous disposez, disons, de N oscillateurs couplés, donc d'autant de modes propres) comme une assemblée de quasi-particules : des phonons, auxquels on peut appliquer une statistique de Bose. Réservez cet aspect pour les questions, ou pour une digression de fin de leçon [2, 5].
La seconde approche consiste à voir le modèle de Debye comme la prise en compte du fait que l'ensemble des oscillateurs qu'introduit Einstein sont tous de fréquences différentes. On discute alors la relation de dispersion qu'on linéarise (approximation de Debye); on pourra faire le lien avec la leçon 49 [2].
En ce qui concerne les ordres de grandeurs des températures de Debye et autres déterminations expérimentales des comportements de $C_V(T)$ dans la limite des basses températures, on consultera [2, 5–7].
Enfin, il me semble qu'**on gagne beaucoup à toucher deux mots de la contribution des électrons à la capacité thermique des corps conducteurs**. Il est hors de propos de faire un calcul rigoureux qui passe par le traitement des statistiques des fermions dans la limite des températures nulles. En revanche un simple ordre de grandeur suffira. Celui utilisé en bas de page (790) de [2] est séduisant : le nombre d'électrons susceptibles d'être excités thermiquement est de l'ordre de:

$$N_{elec} \sim N \frac{kT}{\mu_0}$$

en ne comptant que les états dont l'énergie est contenue dans une bande de largeur kT autour de $\epsilon = \mu_0$ (μ_0 est le niveau de Fermi, i.e. le potentiel chimique à température nulle). L'énergie d'une collection de N fermions à basse température est donc de l'ordre de:

$$E \sim N_{elec}\, kT \sim N \frac{(kT)^2}{\mu_0}$$

dont on déduit immédiatement par dérivation que $C_V \propto T$. Le point à retenir ici est que **non seulement l'énergie thermique de chaque électron, mais aussi le nombre d'électrons susceptible d'être excité, est proportionnel à kT.**

Voici, en accord avec tout ce que vous venez de lire, le plan que je vous propose :

I) Quelques outils; le système à 2 niveaux

I.1) Capacité thermique : définition et relations thermodynamiques (Mayer).
I.2) Rappel sur la loi de Boltzmann; équipartition de l'énergie.
I.3) Étude du système à deux niveaux.

II) Capacité thermique des gaz

II.1) Capacité thermique molaire des gaz (utiliser I.2).
II.2) Comparaison avec l'expérience.

III) Capacité thermique des solides

III.1) Constat expérimental de Dulong et Petit (1819).
III.2.a) Capture du comportement basse température : le modèle d'Einstein (1907).
III.2.B) Raffinement : le modèle de Debye (1912).

III.2.c) Corps conducteurs : modèle de Sommerfeld (1928).

Enfin, quelques questions pour vous faire réfléchir :

- Pourquoi est-ce que je vous propose de parler de la relation de Mayer dans le paragraphe I.1) ?
- Quelles sont les conditions d'application du théorème d'équipartition de l'énergie ?
- Pourquoi a-t-il fallu un certain mérite à Dulong et Petit pour remarquer que la capacité thermique molaire des corps solides est constante ? (*indication : que mesure-t-on expérimentalement ?*)
- Einstein propose dans son modèle de ne considérer que des oscillateurs harmoniques de même fréquence ω_E. Qu'est-ce qui justifie ce choix ? Comment appelle-t-on en général ce type de démarche ?
- Considérons un gaz parfait constitué de molécules diatomiques rigides. On dénombre les degrés de liberté quadratiques associés à chaque molécule : il y a 3 degrés de liberté quadratiques associés á l'énergie cinétique de translation, mais seulement 2 associés à l'énergie cinétique de rotation. Pourquoi ? (*Cette question est importante*).
- Interpréter au moins qualitativement le modèle de Debye en terme de phonons.
- Quelle différence fondamentale y a-t-il entre phonon et photon ? (*indication : c'est lié à la relation énergie-quantité de mouvement*)
- Au Capes, il existe un TP dont le titre est "Expériences portant sur les échanges de chaleur". Est-ce que ce titre est thermodynamiquement correct ?
- Une question pour ceux qui prononcerait le mot calorimètre à l'oral : dans les expériences courantes de calorimétrie, les capacités thermiques utilisés sont-elles à pression ou à volume constant ?

[1] J.-P. Faroux et J. Renault, **Thermodynamique**, édition DUNOD.

[2] B. Diu, C. Guthmann, C. Lederer et B. Roulet, **Physique Statistique**, édition Hermann. *Pour la partie sur les gaz, on lira avec profit le complément III.B; pour la partie sur les solides, le complément III.E.*

[3] H.B. Callen, **Thermodynamics and an introduction to thermostatistics**, édition John Wiley & Sons. *Ce livre de thermodynamique est une merveille de clarté, sans égal. Vous devez au moins avoir lu les deux premiers chapitres. Il sert pour grand nombre de leçons de thermo ou de physique du solide (transformation de Legendre, potentiel thermodynamique, corps pur sous plusieurs phase,...). Pour cette leçon, lire le chapitre* 15. *Il n'existe à ma connaissance aucune version française de cet ouvrage*

[4] R.P. Hermann, F. Grandjean and G.J. Long, Einstein oscillators that impede thermal transport, Am. J. Phys. **73**, 110-118 (2005).

[5] C. Kittel, **Physique de l'état solide**, édition Dunod. *Cette ouvrage clair présente un certain nombre de résultats expérimentaux que vous pouvez utiliser pour préparer des transparents.*

[6] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, **Solid State Physics**, édition Holt-Saunders, Philadelphia.

[7] R.D. Weir, Analysis of low-temprature heat capacity data, Am. J. Phys. **40**, 1085-1091 (1972). *Pour ceux qui souhaitent lire une présentation anglosaxone un petit peu différente.*