

## TD 6 : L'ensemble canonique II

### 1 Chaleur spécifique d'un gaz parfait diatomique

Un récipient de volume  $V$ , maintenu à la température  $T$  par un thermostat, contient  $N$  molécules diatomiques identiques (par exemple HCl ou H<sub>2</sub>), de masse  $m$  et de spin nul. On suppose que les interactions entre molécules sont négligeables. L'état d'une molécule est caractérisé par :

- la position et l'impulsion  $\mathbf{p}$  de son centre de masse, qui donne son état de translation ;
- l'état de vibration des deux atomes l'un par rapport à l'autre ;
- l'état de rotation de la molécule autour de son centre de masse.

L'énergie de la molécule est, dans une excellente approximation, la somme de son énergie de translation  $\epsilon_t$ , de son énergie de vibration  $\epsilon_v$  et de son énergie de rotation  $\epsilon_r$ , de sorte que ces trois types de mouvement sont indépendants.

▷ **1-1** D'après le théorème d'équipartition de l'énergie, quelle est la chaleur spécifique d'un gaz diatomique ? On décrira le mouvement de vibration à l'aide d'un oscillateur harmonique classique. Comparer cette prédiction à la courbe ci-dessous.

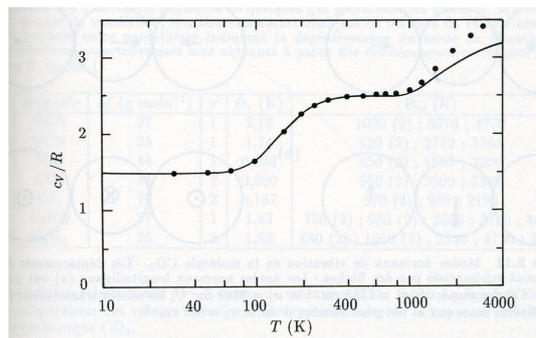


FIGURE 1 – Capacité calorifique molaire de l'hydrogène en fonction de la température. Les points correspondent à des résultats expérimentaux et la courbe au modèle théorique étudié dans ce TD.

▷ **1-2** Donner l'expression de la fonction de partition du gaz en termes des fonctions de partition  $z_t$ ,  $z_v$  et  $z_r$  associées aux degrés de liberté de translation, de vibration et de rotation d'une molécule.

#### 1.1 Mouvement de translation

▷ **1-3** Calculer la fonction de partition de translation  $z_t$ , l'énergie moyenne  $\langle \epsilon_t \rangle$  et la chaleur spécifique à volume constant correspondante  $C_t$ .

#### 1.2 Mouvement de vibration

La vibration de la molécule est décrite par un oscillateur harmonique quantique à une dimension (oscillation de la distance interatomique autour de sa valeur d'énergie minimale  $-u_0 \leq 0$ ), de pulsation propre  $\omega_0$ . L'état de vibration de la molécule est alors caractérisé par un entier naturel  $n$  et l'énergie correspondante vaut

$$\epsilon_v(n) = -u_0 + \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0.$$

- ▷ **1-4** Calculer la fonction de partition de vibration  $z_v$ , l'énergie moyenne de vibration  $\langle \epsilon_v \rangle$  et la chaleur spécifique à volume constant  $C_v$ . Représenter la courbe  $C_v(T)$ .
- ▷ **1-5** On définit la "température de vibration"  $T_v$  par  $kT_v = \hbar\omega_0$ . Selon les gaz considérés,  $T_v$  varie typiquement entre 2000 et 8000 K (pour  $H_2$ ,  $T_v = 6215$  K). Comment se comporte  $C_v(T)$  à basse température ( $T \ll T_v$ ) ? On dit alors que le degré de liberté de vibration est gelé.

### 1.3 Mouvement de rotation

Les états de rotation de la molécule sont repérés par les valeurs propres de  $\mathbf{L}^2$  et  $L_z$  donc par les entiers  $l$  et  $m_l$ . L'énergie de rotation s'écrit

$$\epsilon_r(l, m_l) = \frac{\hbar^2}{2\mathcal{I}}l(l+1),$$

où  $\mathcal{I} = m_r d^2$  est le moment d'inertie de la molécule par rapport à son centre de masse,  $m_r$  la masse réduite des deux atomes constitutifs et  $d$  la distance entre leur centre de gravité.

- ▷ **1-6** Estimer, à l'aide de valeurs typiques de  $m_r$  et de  $d$ , l'ordre de grandeur de la "température de rotation" définie par  $kT_r = \hbar^2/2\mathcal{I}$  (par exemple pour HCl). Qu'en est-il de la valeur du rapport  $T/T_r$  à température ambiante ?
- ▷ **1-7** En se plaçant dans le cas  $T \gg T_r$ , on peut traiter  $l$  comme une variable continue et remplacer la somme sur  $l$  par une intégrale. Calculer  $z_r$ . En déduire l'énergie moyenne de rotation d'une molécule  $\langle \epsilon_r \rangle$  et sa chaleur spécifique à volume constant  $C_r$ .
- ▷ **1-8** Lorsque  $T \ll T_r$  l'approximation classique n'est plus valable. Calculer  $z_r$  en ne tenant compte que des deux premiers termes de la fonction de partition (développement basse température). En déduire  $C_r$ .

### 1.4 Conclusion

- ▷ **1-9** En regroupant les résultats précédents, écrire la fonction de partition  $Z(T, V, N)$  du gaz parfait diatomique pour  $T \gg T_r$  et calculer la pression.
- ▷ **1-10** Montrer que la chaleur spécifique à volume constant  $C$  est la somme des chaleurs spécifiques de translation, de vibration et de rotation. Expliquer alors l'allure de la courbe  $C(T)$  représentée sur la figure 1. Comment comprendre l'écart entre les résultats expérimentaux et le modèle à très haute température ?

## 2 Chaleur spécifique des solides

Un solide est constitué de  $N$  atomes, situés aux nœuds d'un réseau cristallin, qui peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. En première approximation, on peut assimiler le solide à un ensemble de  $3N$  oscillateurs harmoniques *indépendants*.

### 2.1 Loi de Dulong et Petit

- ▷ **2-1** Les oscillateurs harmoniques étant considérés comme *classiques*, donner sans calcul la chaleur spécifique du solide. C'est la loi de Dulong et Petit (1819). Comparer ce résultat aux valeurs expérimentales suivantes donnant la chaleur spécifique (en  $J\text{mole}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) à pression constante à  $T = 298$  K : pour le cuivre  $C_P = 24.5$ , l'argent  $C_P = 25.5$ , l'aluminium  $C_P = 24.4$ , le diamant  $C_P = 6.1$ .

### 2.2 Modèle d'Einstein

A basse température, la chaleur spécifique des solides n'est pas constante, mais augmente avec la température (voir fig. 2). Pour comprendre ce phénomène, Einstein a proposé en 1907 un modèle très simple dans lequel tous les oscillateurs *quantiques* vibrent *indépendamment* avec la *même* pulsation  $\omega_0$ . On ne tiendra pas compte de l'énergie de cohésion correspondant au minimum d'énergie à l'équilibre.

- ▷ **2-2** Calculer la fonction de partition, l'énergie moyenne et l'entropie du système.

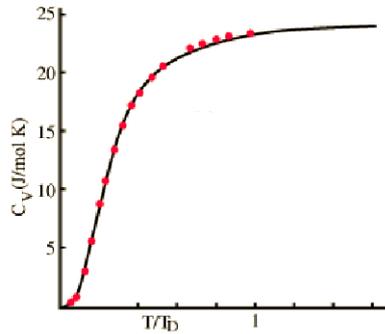


FIGURE 2 – Chaleur spécifique de l’argent en fonction de la température divisée par la température de Debye (pour l’argent,  $T_D = 215K$ ). Les points correspondent à des résultats expérimentaux et la courbe noire au modèle de Debye.

- ▷ **2-3** Calculer la chaleur spécifique à volume constant,  $C_V$ , du solide en fonction de la température d’Einstein  $kT_E = \hbar\omega_0$ . Quel est le comportement de  $C_V(T)$  à haute et à basse température? Tracer la courbe  $C_V(T)$ .
- ▷ **2-4** De quels paramètres physiques dépend la température d’Einstein? Comment comprendre la faible valeur de la chaleur spécifique du diamant à l’ambiante?

### 2.3 Modèle de Debye

Plus précisément, les expériences mettent en évidence un comportement de la chaleur spécifique en  $T^3$  à basse température. En 1912, Debye a amélioré le modèle d’Einstein en prenant en compte les interactions entre atomes. Les  $3N$  oscillateurs décrivant le mouvement des atomes sont donc couplés. Notons  $\mathbf{q}$  le vecteur donnant les positions des  $N$  atomes par rapport à leur position d’équilibre. Dans l’approximation harmonique, les déplacements par rapport à l’équilibre sont suffisamment petits pour que l’on puisse développer l’énergie potentielle du solide au second ordre :

$$U(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left. \frac{\partial U}{\partial q_i} \right|_{\mathbf{0}} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\mathbf{0}} q_i q_j + \dots$$

Par définition les dérivées premières s’annulent et il reste, en posant  $A_{ij} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\mathbf{0}}$  :

$$U(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} A_{ij} q_i q_j + \dots$$

Le calcul des coefficients  $A_{ij}$  est a priori compliqué et dépend de la forme de l’énergie potentielle  $U$ . Les termes diagonaux, en  $A_{ii}q_i^2/2$ , correspondent aux forces de rappel élastique et les termes non diagonaux aux couplages entre oscillateurs. En effectuant un changement de variables ( $q_i = \sum_{j=1}^{3N} B_{ij}\rho_j$ ), on peut réécrire l’énergie potentielle sous la forme

$$U(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{3N}) = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N} m\omega_r^2 \rho_r^2 + \dots$$

Autrement dit, un ensemble de  $3N$  oscillateurs *couplés* est équivalent à un système de  $3N$  oscillateurs *indépendants* dont les pulsations  $\omega_r$  sont a priori différentes les unes des autres. Ce sont les *modes normaux de vibration* du solide. Dans le cadre d’une approche quantique, le Hamiltonien du solide s’écrit

$$H = U_0 + \sum_{r=1}^{3N} \left( n_r + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_r.$$

- ▷ **2-5** Donner l’expression de la fonction de partition du solide.

Dans un solide macroscopique les pulsations des modes normaux sont très rapprochées si bien que l'on peut considérer la pulsation comme une variable continue. On définit donc une densité spectrale de modes normaux  $g(\omega)$  telle que  $g(\omega)d\omega$  est le nombre de modes ayant une pulsation comprise entre  $\omega$  et  $\omega + d\omega$ .

▷ **2-6** En déduire la valeur de l'intégrale  $\int_0^\infty g(\omega)d\omega$ .

▷ **2-7** Montrer que la fonction de partition peut se mettre sous la forme

$$\ln Z = \beta N u_0 - \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) g(\omega) d\omega,$$

où  $u_0$  est une constante dont on donnera le sens. En déduire l'expression de l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$  et de la chaleur spécifique  $C_V$ . Étudier le comportement de  $C_V$  à haute température.

La densité spectrale de modes normaux a a priori une forme compliquée (voir fig. 3). Dans l'approximation de Debye, le solide est traité comme un milieu continu de volume  $V = L^3$  dans lequel s'établit une onde stationnaire. Les modes sont ainsi quantifiés et leurs nombres d'onde sont donnés par  $k_\alpha = \frac{2\pi}{L} n_\alpha$ , où  $\alpha = x, y, z$  pour les trois directions de l'espace.

▷ **2-8** Quel est le nombre de modes normaux dont le vecteur d'onde est compris entre  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$ ? En déduire le nombre de modes normaux dont le module du vecteur d'onde est compris entre  $k$  et  $k + dk$ . Finalement, la relation de dispersion étant  $\omega = kc$ , où  $c$  est la vitesse du son dans le milieu, montrer que  $g(\omega) = A\omega^2$ , où  $A$  est une constante.

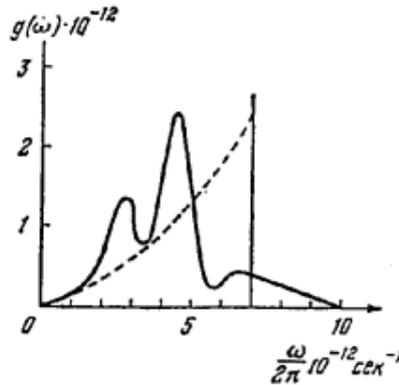


FIGURE 3 – Densité spectrale de modes normaux mesurée expérimentalement pour NaCl et comparée à la densité spectrale en  $\omega^2$  dans le cadre de l'approximation de Debye. La fréquence maximale est la fréquence de Debye  $\omega_D$ .

▷ **2-9** On introduit une pulsation de coupure  $\omega_D$  telle que  $g(\omega) = A\omega^2$ , pour  $\omega \leq \omega_D$  et  $g(\omega) = 0$ , pour  $\omega > \omega_D$ . Exprimer  $A$  en fonction de  $\omega_D$ .

▷ **2-10** En déduire l'expression de la chaleur spécifique  $C_V$  du solide en fonction de la température de Debye  $T_D$  définie par  $kT_D = \hbar\omega_D$ . Étudier le comportement de  $C_V$  à basse température.

On donne :

$$I = \int_0^{+\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}$$