

CHAPITRE VIII : ETUDE QUALITATIVE DES CHALEURS MOLAIRES

 L'étude des chaleurs molaires est pour le physicien du solide l'outil de choix pour la connaissance intime de la matière. L'étude générale nécessite des connaissances solides en mécanique quantique et en physique statistique. Dans ce modeste cours, nous nous proposons de voir seulement quelques résultats généraux sur la question.

I: CHALEUR MOLAIRE DES GAZ PARFAITS.

1-1 : Généralités.

Connaître pour un gaz parfait la chaleur molaire Γ_V revient simplement à calculer son énergie interne puisque $\Gamma_V = \frac{dU}{dT}$ où U est l'énergie interne d'une mole de gaz.

1-2 : Prévisions théoriques.

1-2-1 : Gaz parfait monoatomique.

Pour un gaz parfait monoatomique, l'énergie interne est simplement égale à l'énergie cinétique moyenne de translation des N particules (n moles) qui constituent le gaz. On a donc :

$$\frac{U}{N} = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle$$

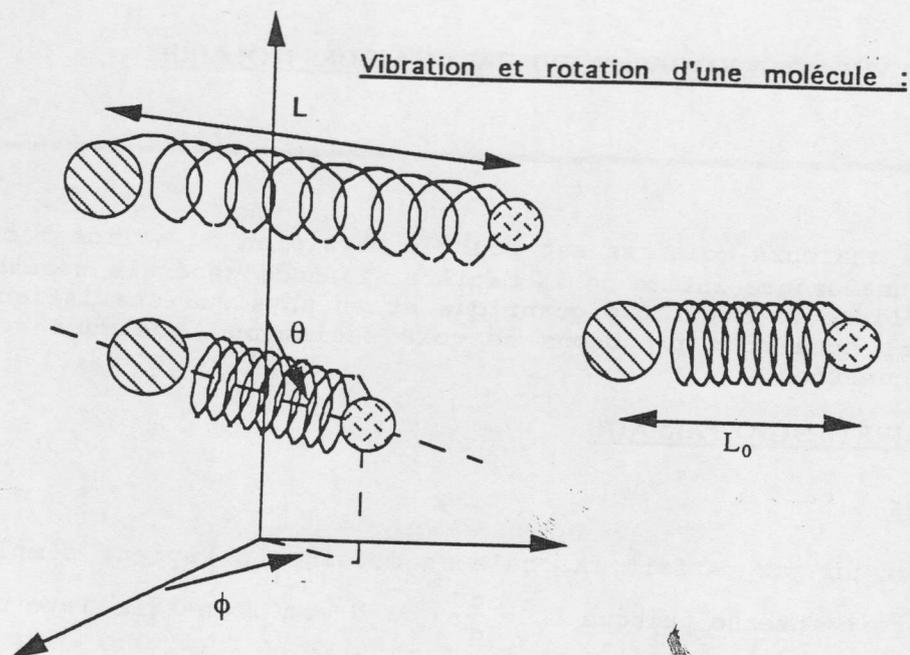
soit encore : $\frac{U}{N} = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T$ d'après l'équipartition de l'énergie.

$$\text{Finalement : } U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T.$$

Résultat que nous avons également obtenu avec la distribution de Maxwell-Boltzmann. L'énergie interne d'une mole de gaz parfait monoatomique est égale à $\frac{3}{2} RT$. On en déduit $\Gamma_V = \frac{3}{2} R$ et $\Gamma_P = \frac{5}{2} R$. Pour un gaz parfait monoatomique, le coefficient γ vaut $\frac{5}{3} \approx 1,67$.

1-2-2 : Gaz parfait diatomique.

Dans ce cas, l'énergie interne est toujours égale à l'énergie cinétique moyenne mais à l'énergie cinétique de translation (E_{ct}), il convient d'ajouter l'énergie cinétique de rotation (E_{cr}) et de vibration (E_{cv}) de la molécule. Le système a beaucoup plus de degrés de liberté et il est donc susceptible d'accumuler d'avantage d'énergie qu'il redistribue sur ses différents degrés de liberté.



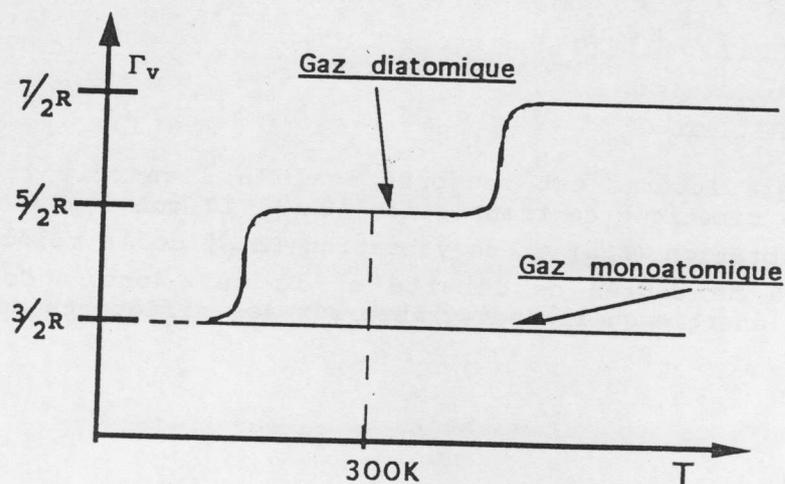
L'énergie cinétique totale vaut donc $E_c = E_{ct} + E_{cr} + E_{cv}$. L'énergie cinétique de translation correspond à trois degrés de liberté. L'énergie cinétique de vibration comprend deux termes quadratiques, un correspond à l'énergie cinétique de vibration (vitesse relative des deux particules) et l'autre étant l'énergie potentielle d'élasticité. Enfin, nous admettrons que l'énergie cinétique de rotation comprend également deux termes quadratiques.

Une molécule diatomique a donc au total $3+2+2 = 7$ degrés de liberté. On s'attend donc d'après le théorème d'équipartition de l'énergie à une énergie interne molaire de $\frac{7}{2} RT$ soit à une chaleur molaire à volume constant de $\frac{7}{2} R$.

1-3 : Confrontation théorie-expérience.

1-3-1 : Résultats expérimentaux.

L'étude expérimentale de $\Gamma_v(T)$ pour un gaz monoatomique comme l'argon et un gaz diatomique comme le dioxygène sous faible pression donne les courbes suivantes :



Les résultats expérimentaux sont en parfait accord avec la théorie pour les gaz monoatomiques. Pour les gaz parfaits diatomiques, on observe un accord avec la théorie à haute température pour peu que le gaz ne soit pas encore dissocié. A basse température, tout se passe comme si on avait un gaz monoatomique et à température ambiante $\Gamma_V = \frac{5}{2} R$.

1-3-2 : Tentative d'explication.

Le problème vient de ce que le théorème de l'équipartition n'est valable qu'à la limite classique où l'énergie est continue.

Nous avons vu que cela supposait que le quantum d'énergie thermique soit très supérieure à l'écart entre le fondamental et le premier niveau d'énergie, disons de l'ordre de cent fois cet écart ($k_B T \approx 100 (E_2 - E_1)$). Si cette condition n'est pas vérifiée, l'énergie thermique est insuffisante pour peupler les niveaux d'énergie élevés qui restent gelés et ne contribuent donc pas aux chaleurs molaires.

Pour la translation, on peut pratiquement toujours ignorer la quantification de l'énergie. Pour l'énergie de rotation, les niveaux se dégèlent pour des températures de l'ordre de quelques centaines de Kelvin soit à température ambiante. Enfin, pour la vibration, il faut atteindre des températures de 1000K donc souvent supérieures à la température de dissociation du gaz pour dégeler les niveaux.

On a donc en fait :

Si $T \ll 100K$: $\Gamma_V \approx \frac{3}{2} R$ (degrés de libertés de translation)

Si $T \approx 100K$: $\Gamma_V \approx \frac{5}{2} R$ (translation + rotation)

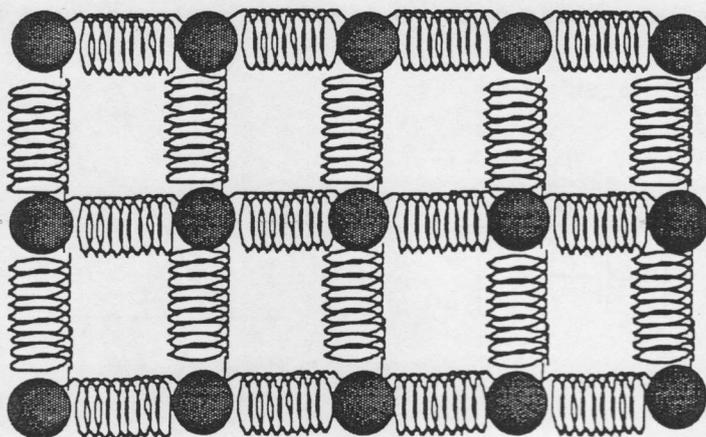
Si $T \gg 100K$: $\Gamma_V \approx \frac{7}{2} R$ (translation + rotation + vibration)

Ce dernier cas ne se produisant que si le gaz n'est pas dissocié à cette température.

II: CHALEUR MOLAIRE DES SOLIDES

2-1 : Le modèle de solide d'Einstein.

Einstein modélise un solide comme un ensemble de N boules dures reliées les unes aux autres au sein d'un réseau par des ressorts parfaits et indépendants. On a représenté ci-dessous un tel solide dans un espace à deux dimensions.



On se propose de calculer la chaleur molaire d'un tel solide. Un calcul de physique quantique montre que l'énergie d'un oscillateur suivant une direction est quantifiée selon la loi : $E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu$ où h est la constante de Planck et ν la fréquence de l'oscillateur. Les niveaux d'énergie ne sont pas dégénérés.

Les N oscillateurs étant indépendants et discernables, on peut leur appliquer la statistique de Maxwell-Boltzmann donc le nombre moyen de ressorts ayant l'énergie E_i vaut :

$$\langle N_i \rangle = A \exp(-\beta E_i)$$

On calcule A en écrivant la conservation du nombre de particules :

$$N = \sum_{i=0}^{i=\infty} \langle N_i \rangle \text{ d'où } A = \frac{1}{\sum_{i=0}^{i=\infty} \exp(-\beta E_i)}$$

Calculons la fonction de partition $Z(\beta)$, on a :

$$Z(\beta) = \sum_{i=0}^{i=\infty} \exp\left[-\beta\left(i + \frac{1}{2}\right)h\nu\right] \text{ soit :}$$

$$Z(\beta) = \exp\left(-\frac{\beta h\nu}{2}\right) \sum_{i=0}^{i=\infty} \exp(-i\beta h\nu)$$

On reconnaît une série géométrique de raison $\exp(-\beta h\nu)$ d'où la valeur de $Z(\beta)$:

$$Z(\beta) = \frac{\exp\left(-\frac{\beta h\nu}{2}\right)}{[1 - \exp(-\beta h\nu)]}$$

Chaque particule étant liée en moyenne à trois ressorts, l'énergie interne d'une mole de cristal vaut donc :

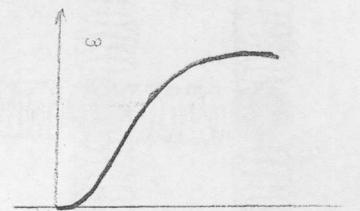
$$U = -3N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)$$

$$\text{soit encore : } U = \frac{3N}{2} h\nu + 3N \frac{h\nu}{[\exp(\beta h\nu) - 1]}$$

On peut maintenant calculer la chaleur molaire à volume constant du cristal :

$$\Gamma_V(T) = \frac{dU}{dT} = \frac{dU}{d\beta} \frac{d\beta}{dT} \text{ soit :}$$

$$\Gamma_V(T) = 3N k_B \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]^2}$$



2-2 : Résultats.

A haute température i.e quand $\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1$, $\Gamma_V(T) \approx 3Nk_B = 3R$. Ce résultat est conforme au résultat donné à la limite classique par le théorème d'équipartition de l'énergie.

En effet, chaque particule est liée en moyenne à trois ressorts avec deux degrés de libertés de vibration par ressort. Pour une mole de cristal, on a donc en tout $6N$ degrés de libertés qui contribue chacun pour $\frac{1}{2} k_B$ à la chaleur molaire soit finalement une chaleur molaire de $3R$.

Ce résultat porte le nom de loi de Dulong et Petit.

A basse température i.e quand $\frac{h\nu}{k_B T} \gg 1$, $\Gamma_V(T)$ tend vers 0.

On ne peut en effet ignorer dans ce cas la quantification de l'énergie. L'énergie thermique est alors insuffisante pour peupler les niveaux excités des oscillateurs et le cristal ne peut donc accumuler de l'énergie. L'expérience confirme bien une décroissance vers 0 mais selon une loi différente de celle prévue par Einstein.

Pour les isolants, un modèle plus fin développé par le physicien Debye montre qu'à basse température, la chaleur molaire due aux ressorts croît selon une loi en T^3 .

Pour les métaux, il faut ajouter à la chaleur molaire due aux ressorts la chaleur molaire due aux électrons libres. Celle-ci est prépondérante à basse température et croît linéairement avec celle-ci.

Les figures ci-dessous sont extraites du cours de physique statistique de l'X. (Balian).

