

Part 3 (XXI, (Y, (m)) Chapitre II: phénomènes II

*****) Propriétés thermiques (phénomènes II):

→ Nous allons étudier, dans ce chapitre les approximations d'Einstein et de Debye de la capacité calorifique associée aux phénomènes.

→ Capacité calorifique du réseau (C_V):

→ L'augmentation de température d'un matériau résulte de l'absorption d'énergie.

→ La capacité calorifique indique l'aptitude d'un matériau à absorber la chaleur.

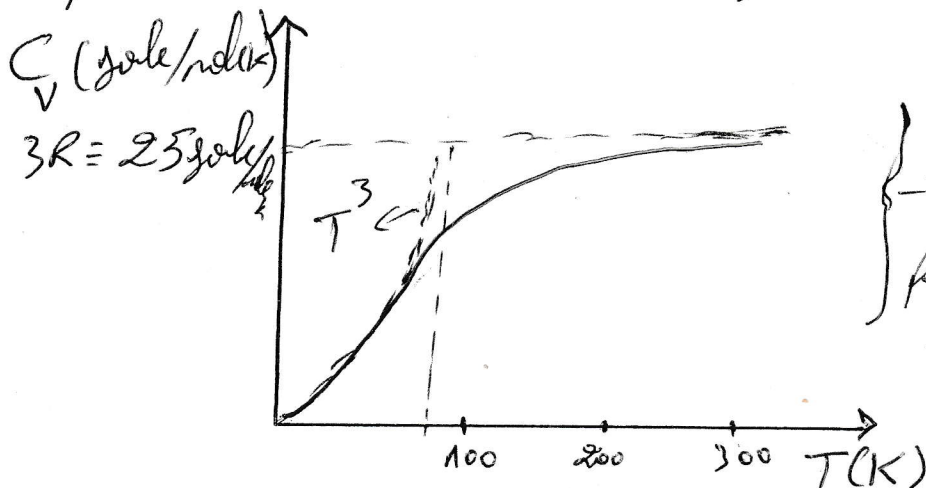
La capacité calorifique à volume constant est définie par:

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

→ La variation de C_V en fonction de la température:

→ à haute T la loi de Dulong et Petit, montre que tous les solides doivent acquérir une $C_V = 3R$ soit 25 joule/mole.K, où R est la C_{ste} des gaz parfaits.

→ Mais cette loi est une approximation de C_V qui varie de 0 à $3R$ selon la courbe suivante:



→ Loi de Dulong et Petit pour la variation de C_V en fonction de T

→ L'énergie à l'équilibre thermique d'un ensemble d'oscillateurs de fréquences différents ω_k est:

$U = \sum_k n_k \hbar \omega_k$, où chaque n_k est relié à ω_k par la loi de distribution de Planck:

$$n = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (\text{Bose-Einstein}) \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

→ Il est souvent intéressant de remplacer la sommation par une intégrale.

→ Supposons que le cristal ait $D(\omega) d\omega$ modes de vibration dans le domaine de fréquence $[\omega \text{ et } \omega + d\omega]$ l'énergie est alors:

$$U = \int E D(\omega) d\omega \quad / \quad E = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \quad / \quad n = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

[L'objectif est de trouver U et C_V]

1) Modèle d'Einstein:

A basse température, la chaleur spécifique des solides n'est pas constante, mais augmente avec la température. 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 $\omega = \omega_E$

on a: $D(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E)$

$\int_0^\infty \delta(\omega - \omega_E) d\omega = 1$ fonction de Dirac

$$\delta(\omega - \omega_E) = \begin{cases} 0 & \text{si } \omega \neq \omega_E \\ 1 & \text{si } \omega = \omega_E \end{cases}$$

on a: $U = \int \epsilon \mathcal{D}(\omega) d\omega$ / $\epsilon = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$
 et $n = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$

d'où: $U = \int n \hbar \omega \mathcal{D}(\omega) d\omega + \underbrace{\int \frac{1}{2} \hbar \omega \mathcal{D}(\omega) d\omega}_{\text{(indépendant de } T)}$

$\rightarrow U = \int n \hbar \omega 3N \delta(\omega - \omega_E) d\omega$

on a: $\int f(\omega) \delta(\omega - \omega_E) d\omega \simeq f(\omega_E)$

d'où: $U = 3N \frac{\hbar \omega_E}{e^{\beta \hbar \omega_E} - 1}$

on a: $C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{-3N \hbar \omega_E \left(-\frac{\hbar \omega_E k_B}{(k_B T)^2} \cdot e^{\beta \hbar \omega_E} \right)}{(e^{\beta \hbar \omega_E} - 1)^2}$

on pose: $\hbar \omega_E = k_B \theta_E$ / θ_E température d'Einstein

$\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} = \frac{\theta_E}{T}$

Alors: $C_V = 3N k_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1)^2}$

est la relation de C_V en fonction de T
 dans le modèle d'Einstein

on distingue deux cas: à basse T et à haute T

1) à T élevée: $T \gg \theta_E \Rightarrow \frac{\theta_E}{T} \ll 1$

Alors: $e^{\frac{\theta_E}{T}} \simeq 1 + \frac{\theta_E}{T}$

d'où: $C_V = 3N k_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \cdot \frac{1 + \frac{\theta_E}{T}}{\left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2} = 3N k_B \left(1 + \frac{\theta_E}{T} \right)$

$$\frac{\theta_E}{T} \ll 1 \rightarrow \text{donc: } \boxed{C_V \approx 3Nk_B = 3R}$$

en accord avec la loi de Dulong et Petit

2) à basse T: $T \ll \theta_E \rightarrow \frac{T}{\theta_E} \ll 1 \rightarrow e^{\frac{\theta_E}{T}} \gg 1$
 $\Rightarrow e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \approx e^{\frac{\theta_E}{T}}$

Alors: $\boxed{C_V = 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \cdot e^{-\frac{\theta_E}{T}}}$

$C_V \rightarrow 0$ si $T \rightarrow 0$ mais différent de l'expérience.

2) Modèle de Debye:

Debye suppose que le solide peut vibrer avec des fréquences allant de zéro à une valeur maximum (ω_D): $\boxed{0 \rightarrow \omega_{\text{max}} = \omega_D}$

$$g(k)dk = \frac{d^3k}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \quad \left(\begin{array}{l} \text{le nombre des valeurs de } k \text{ permises} \\ \text{entre } k \text{ et } k+dk \end{array} \right)$$



$$4\pi k^2 dk = dV$$

d'où: $g(k)dk = \frac{V \cdot 4\pi k^2 dk}{8\pi^3} \quad / \quad L^3 = V$

$$g(k)dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \quad / \quad \boxed{\omega = v_s k}$$

approximation de Debye

on a: $\underbrace{Q(\omega)d\omega}_{\text{nombre de modes par unité de volume}} = \underbrace{3g(k)dk}_{\text{degré de liberté.}}$ v_s est la vitesse du son.

$$\boxed{k^2 dk = \frac{\omega^2}{v_s^3} d\omega}$$

d'où: $\boxed{Q(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2 d\omega}{v_s^3}}$

on a: $3N = \int_0^{\omega_D} \mathcal{D}(\omega) d\omega$: nombre de modes.

$$3N = \int_0^{\omega_D} \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \cdot \omega^2 d\omega = \frac{V \omega_D^3}{2\pi^2 v_s^3}$$

d'où: $\omega_D^3 = 6\pi^2 \frac{N}{V} \cdot v_s^3$ / $\omega = v_s K$
 et $\omega_D = v_s K_D$

d'où $\omega_D^3 = v_s^3 K_D^3$ } $K_D = (6\pi^2 n)^{1/3}$ / $n = \frac{N}{V}$

Alors: $\mathcal{D}(\omega) d\omega = 9N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} d\omega$

on a: $U = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega$

on pose: $\hbar \omega_D = k_B \theta_D$, $x = \beta \hbar \omega$, $x_D = \beta \hbar \omega_D$

$$x_D = \frac{\theta_D}{T}$$

$$dx = \beta \hbar d\omega$$

θ_D est la température de Debye

$$U = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\beta^4 \hbar^4 \omega^3}{\beta^4 \hbar^3 (e^{\beta \hbar \omega} - 1)} d\omega$$

et $U = \frac{9N}{\beta^4 \hbar^3 \omega_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$ est la relation de l'énergie dans le modèle de Debye

on a deux cas: à basse T et à haute T.

1) à haute température $T \uparrow$: $T \gg \theta_D \rightarrow \frac{\theta_D}{T} \ll 1$

$x \approx 1+x \rightarrow$ d'où $\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{\infty} x^2 dx$

Alors: $U = \frac{3N}{\theta_D^4 (k_B \theta_D)^3} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 = \frac{3N}{k_B \theta_D^3} \cdot k_B T \cdot \frac{\theta_D^3}{T^3}$

$U = 3N k_B T \rightarrow C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N k_B = 3R$

est en accord avec la loi de Dulong et Petit

2) à basse T : $T \ll \theta_D \rightarrow \frac{\theta_D}{T} \gg 1$

d'où: $\int_0^{\infty} \rightarrow \int_0^{\infty}$ d'où: $U = 9N k_B \frac{T^4}{\theta_D^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$

$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$

d'où: $U = \frac{9 \pi^4 N k_B}{15 \theta_D^3} T^4$

$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{36 \pi^4}{15 \theta_D^3} N k_B T^3 = AT^3$

c'est la loi de T^3 de Debye
est en accord avec la loi de Dulong
et Petit à basse température.

$A = \frac{36 \pi^4 N k_B}{15 \theta_D^3} = \frac{12 \pi^4}{15} N k_B \cdot \frac{1}{\theta_D^3} \approx 234 \frac{N k_B}{\theta_D^3}$

$C_V = 234 N k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$

* La Conductivité thermique (K):

→ Le Coefficient (K) de la conductivité thermique d'un solide est définie par rapport au flux de chaleur par la relation: $\boxed{Q = -K \frac{dT}{dx}}$

→ Q est le flux d'énergie thermique c'est l'énergie transmise, à travers une section unité, par unité de temps.

→ $\frac{dT}{dx}$ est le gradient de température.

→ L'expression de la conductivité thermique est:

$$\boxed{K = \frac{1}{3} C_v \lambda_{ph}} \quad \lambda_{ph} = \frac{1}{\tau}$$

C_v est la capacité calorifique, v la vitesse moyenne des particules, λ_{ph} est le libre parcours moyen d'une particule entre deux collisions.

→ dans les solides diélectriques, C_v est la capacité calorifique des phonons; et v_s est la vitesse du son, et λ_{ph} est le libre parcours moyen des phonons.

$$\boxed{K = \frac{1}{3} C_v \langle v_s \rangle \lambda_{ph}} \quad / \quad \boxed{\lambda_{ph} = \frac{v_s \tau}{6}}$$

τ est le temps moyen entre deux collisions.

* Dilatation thermique:

$$\boxed{\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta T} \quad \text{et} \quad \boxed{\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T} \quad / \quad \boxed{\alpha \sim 10^{-5}/^{\circ}\text{C}}$$

→ Coefficient de dilatation linéaire / Coefficient de dilatation volumique