Sébastien Bourdreux
Agrégation de Physique
Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand

Capacités thermiques
Description, interprétation microscopique

mars 2004

Table des matières

1 Mesure des capacités thermiques **6**
1.1 Calorimètres . . . 6
1.1.1 Schéma de principe . . . 6
1.1.2 Calorimètres adiabatiques . . . 6
1.1.3 Calorimètres isopériboliques ou quasi-adiabatiques . . . 7
1.1.4 Méthode des mélanges . . . 7
1.2 Capacité thermique des solides . . . 8
1.3 Capacité thermique des liquides . . . 8
1.3.1 Méthodes électriques discontinues . . . 9
1.3.2 Méthode électrique en régime stationnaire . . . 9
1.4 Capacités thermiques des gaz . . . 10

2 Le cas des gaz parfaits **11**
2.1 Théorie classique . . . 11
2.1.1 Limite classique de la mécanique statistique . . . 11
2.1.2 Théorème d'équipartition de l'énergie . . . 12
2.1.3 Utilisation de l'équipartition de l'énergie . . . 13
2.1.4 Gaz parfait monoatomique . . . 14
2.1.5 Gaz diatomique à molécules rigides . . . 14
2.1.6 Gaz diatomique à molécules non rigides . . . 14
2.1.7 Test expérimental . . . 15
2.2 Théorie statistique quantique des gaz . . . 16
2.2.1 Degré de liberté de rotation . . . 17
2.2.2 Degré de liberté de vibration (molécule diatomique) . . . 19
2.2.3 Degré de liberté électronique . . . 22
2.2.4 Remarques . . . 23
2.3 Du gaz au liquide... . . . 24
2.3.1 La transition de phase . . . 24
2.3.2 Un fluide anormal : l'eau . . . 25

3 Chaleur spécifique des solides **26**
3.1 Le modèle d'Einstein . . . 28
3.1.1 Présentation . . . 28
3.1.2 Fonction de partition et propriétés du système . . . 29
3.1.3 Discussion . . . 31
3.2 Vibrations collectives et modes normaux . . . 32
3.2.1 Un exemple simple : le cristal unidimensionnel . . . 32
3.2.2 Modes normaux d'un cristal tridimensionnel . . . 35
3.3 Quantification des modes normaux de vibration . . . 37

3.3.1 Expression générale des propriétés du cristal à l'approximation harmonique . . 37
3.3.2 L'approximation de Debye 39
3.4 Cristaux à maille polyatomique 43
3.4.1 Un exemple très simple 43
3.4.2 Généralisation 45
3.4.3 Calcul approché de la chaleur spécifique 47
3.5 Les phonons 48
3.5.1 Interactions anharmoniques dans les cristaux 49
3.6 Cas particulier des métaux 50
3.7 Formalisme particulaire : BEC 52
3.7.1 Particularité des bosons 52
3.7.2 Température d'Einstein 52
3.7.3 Mise en évidence 53
3.7.4 Capacité thermique d'un gaz condensé de bosons 53
3.8 Refroidissements par désaimantation isentropique 54
3.8.1 Bilan énergétique 54
3.8.2 Refroidissement magnétique 55
3.8.3 Substance paramagnétique parfaite 56
3.8.4 Grandeurs thermodynamiques 56
3.8.5 Désaimantation 56
3.9 La supraconductivité 59
3.9.1 Le phénomène 59
3.9.2 Grandeurs caractéristiques de la transition 60
3.10 Transition ordre-désordre dans un alliage binaire 61

Introduction

On a coutume en thermodynamique d'introduire des coefficients calorimétriques au travers des relations

$$\delta Q = T\,dS = C_v\,dT + l\,dV$$

pour le couple T, V, et

$$\delta Q = T\,dS = C_p\,dT + k\,dp$$

pour le couple (T,p). Les coefficients C_v et C_p sont respectivement appelés **capacités thermiques à volume constant et pression constante**. Ils représentent la chaleur nécessaire pour faire varier la température du système de 1 K, *de façon réversible*, les autres variables V ou p étant maintenues constantes.
Notons qu'on utilise souvent les capacités *massiques*, définies simplement par

$$c_i = \frac{C_i}{m}$$

ou encore des capacités molaires, définies de la même façon par rapport au nombre de moles.
Les coefficients l et k sont les **chaleurs latentes**, chaleurs nécessaires pour provoquer, de manière isotherme et réversible, des variations de volume ou de pression égale à l'unité.
En utilisant les expressions différentielles des potentiels U ou H,

$$dU = \delta Q + \delta W = C_v\,dT + (l-p)dV = C_v dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV$$

De la même façon,

$$dH = C_p dT + (k+V)dp = C_p dT + \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\right]dp$$

Il s'ensuit que, par définition,

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

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

En considérant le volume V comme fonction des variables T et p,

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

et en injectant cette différentielle dans la relation donnant $\delta Q = C_v\,dT + l\,dV$,

$$T\,dS = \left[C_v + l\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dT + l\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dV$$

Par identification avec la relation $\delta Q = C_v\, dT + l\, dp$, il vient

$$C_p - C_v = l \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

La relation mathématique

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1$$

permet de montrer que la différence précédente est toujours positive, puisque

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 > 0$$

puisque pour tous les corps connus, $(\partial p/\partial V)_T < 0$.
On montre alors très rapidement pour un gaz parfait obéissant à l'équation d'état $PV = nRT$, que

$$C_p - C_v = nR$$

$$C_v = n\,\frac{R}{\gamma - 1}$$

$$C_p = n\,\frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

en ayant introduit le rapport

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Dans le cas des corps condensés (liquides ou solides), la différence $C_p - C_v$ est généralement négligeable. Les deux coefficients sont sensiblement égaux lorsque $(\partial V/\partial T)_p$ est nul, ce qui se produit par exemple pour l'eau à 279 K (4^oC), température pour laquelle la masse volumique passe par un maximum.
Lorsque T tend vers 0, la différence tend elle aussi vers zéro. Vers 0 K, les deux capacités sont pratiquement égales et s'effondrent en fait, d'après le troisième principe de la thermodynamique[1].

Lorsque la température d'un corps pur tend vers 0 K, son entropie tend vers une valeur limite qui est nulle si l'état est stable. Si l'état du corps n'est pas stable, son entropie est une constante qu'on peut prendre nulle par convention.

En effet,

$$(dS)_V = C_v\,\frac{dT}{T}$$

$$(dS)_p = C_p\,\frac{dT}{T}$$

En intégrant entre les valeurs 0 et T pour la température,

$$(S - S_o)_v = \int_0^T C_v\,\frac{d\theta}{\theta}$$

$$(S - S_o)_p = \int_0^T C_p\,\frac{d\theta}{\theta}$$

Pour que ces intégrales aient des valeurs finies comme les membres de gauche, il est nécessaire que les capacités thermiques s'effondrent lorsque T tend vers zéro. C'est bien ce que confirme l'expérience,

[1] Nernst(1906) puis complété par Planck en 1911.

et ce qu'on tentera d'exprimer par la suite pour les solides dont la capacité calorifique C devient négligeable à $T \to 0$.
Cet effondrement diffère selon le type des solides : pour les solides non-métalliques, $C_v^{nm} = a.T^3$ alors que pour les solides métalliques la capacité thermique a la forme $C_v^m = a.T^3 + b.T$.

Chapitre 1

Mesure des capacités thermiques

1.1 Calorimètres

Il s'agit d'enceintes spéciales permettant la mesure des quantités de chaleur ou des transferts thermiques.

1.1.1 Schéma de principe

Un calorimètre est une enceinte E dans laquelle deux corps, l'un A qui constitue le corps à étudier et l'autre B, aux propriétés connues, appelé *corps calorimétrique*, échangent de l'énergie par transfert thermique. L'enceinte E peut éventuellement échanger de l'énergie avec une seconde enceinte Th qui joue alors le rôle de thermostat.
D'après le premier principe,

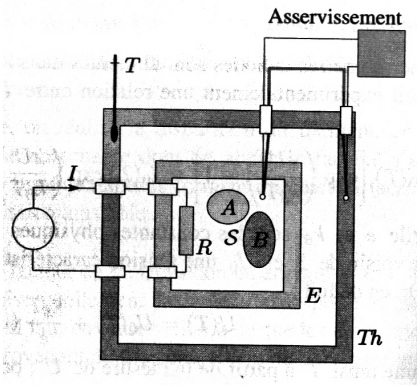
$$\Delta(U_a + U_b) = W + Q$$

Comme, expérimentalement, la pression reste constante,

$$\Delta(U_a + U_b) = -\Delta(pV) + W_u + Q \Rightarrow \Delta(H_a + H_b) = W_u + Q$$

W_u étant le travail autre que celui des forces de pression. A partir de cette équation de conservation, on classe les calorimètres en 4 catégories : les calorimètres adiabatiques, isopériboliques, isothermes et à flux thermique. Ces deux derniers types concernent essentiellement les mesures d'enthalpies de réaction et l'étude des transitions de phase, on ne les abordera pas ici.

1.1.2 Calorimètres adiabatiques



Ce sont ceux pour lesquels aucun transfert thermique n'a lieu avec le milieu extérieur

$$Q = 0$$

ce qu'on réalise à l'aide d'un asservissement qui impose au thermostat Th une température égale à la température du système S ; les échanges thermiques entre S et Th sont nuls, d'où

$$\Delta(H_a + H_b) = W_u$$

En général, ces calorimètres sont utilisés pour déterminer la capacité thermique des corps à moyenne (300-800 K) et basse température (4-300 K). On élève la température du système en fournissant de l'énergie par l'intermédiaire d'un conducteur ohmique de résistance R, parcouru par une intensité I, pendant une durée τ ; cette énergie fournie, $RI^2\tau$, sert à augmenter la température de l'échantillon A ainsi que celle du corps calorimétrique B. Ainsi,

$$(m\, c_{p,a} + C_{p,b})\Delta T = RI^2\tau$$

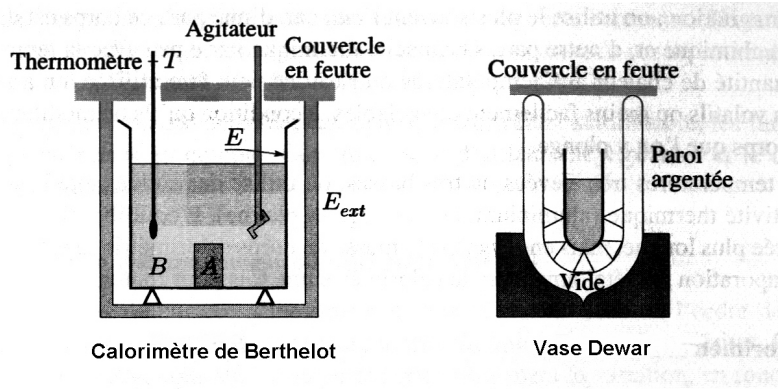
d'où l'on déduit $c_{p,a}$ en mesurant ΔT.

1.1.3 Calorimètres isopériboliques ou quasi-adiabatiques

Dans de tels calorimètres, le thermostat est à une température proche de celle du système mais non asservie à ce dernier. Il en résulte que l'isolement thermique n'est pas parfait, d'où le qualificatif de *quasi*-adiabatique. Comme la température du pourtour de l'enceinte périphérique est uniforme, on les appelle aussi calorimètres *isopériboliques*. Leur bilan s'écrit

$$\Delta(H_a + H_b) = Q$$

où Q doit être aussi faible que possible. Le calorimètre de Berthelot et le vase Dewar sont deux exemples de calorimètres isopériboliques.



1.1.4 Méthode des mélanges

Dans cette méthode couramment utilisée, la chaleur Q à mesurer est apportée ou empruntée par l'échantillon A à la masse m_b donnée du corps calorimétrique B. En négligeant les pertes thermiques,

$$\Delta H_a + \Delta H_b = 0$$

avec $\Delta H_a = m_a\, C_{p,a}(T_f - T_a)$ si m_a est la masse de A, $C_{p,a}$ sa capacité thermique massique, T_a sa température initiale et T_f la température finale d'équilibre. Une partie de l'échange thermique sert à

porter la température du calorimètre et de ses instruments (thermomètre, agitateur...) de sa valeur initiale T_b à T_f. Ainsi,

$$\Delta H_b = (m_b\, C_{p,b} + C_e)(T_f - T_b)$$

$C_{p,b}$ étant la capacité thermique massique de B et C_e la capacité thermique du calorimètre et de ses instruments. Il en résulte que

$$m_a\, C_{p,a}(T_f - T_a) + (m_b\, C_p p, b + C_e)(T_f - T_b) = 0$$

d'où la capacité thermique massique de A,

$$C_{p,a} = \frac{C_{p,b}\, m_b + C_e}{m_a} \left(\frac{T_f - T_b}{T_a - T_f}\right)$$

On utilise cette méthode pour déterminer la capacité thermique massique $C_{p,a}$ de corps solides purs sans action chimique sur le corps calorimétrique B. On chauffe le solide puis on le plonge rapidement dans le calorimètre afin de limiter les pertes thermiques ; en outre, on considère des intervalles de températures suffisamment faibles pour que les capacités thermiques soient constantes.

1.2 Capacité thermique des solides

La capacité thermique massique de solides est généralement mesurée par la méthode des mélanges avec chauffage du solide par effet Joule. C'est une fonction croissante de la température qui dépend de la masse molaire et de la variété allotropique du solide.
Pour des températures voisines de 0 K, la capacité thermique molaire des solides est pratiquement nulle. Dans le cas des métaux, elle varie selon

$$C_m = a.T^3 + b.T$$

c'est-à-dire

$$\frac{C_m}{T} = a.T^2 + b$$

ce que l'on vérifie expérimentalement.
Au-dessus d'une certaine température, la capacité thermique molaire des solides garde une valeur pratiquement constante, voisine de 25 $J.K^{-1}.mol^{-1}$: c'est la loi de Dulong et Petit. Cette valeur est atteinte plus ou moins rapidement : la plage de température où la capacité thermique varie de façon importante est comprise entre 20 et 160 K pour le cuivre, et entre 170 et 870 K pour le diamant.
A température ordinaire, la loi de Dulong et Petit est assez bien vérifiée pour les corps purs, à l'exception du bore, du carbone et du silicium.

corps	*bore*	*carbone*	*silicium*
$\mathbf{C_m(J.K^{-1}.mol^{-1})}$	$12,5$	$7,5$	21

1.3 Capacité thermique des liquides

Dans le cas des liquides, on utilise également la méthode des mélanges pour déterminer leur capacité thermique.

1.3.1 Méthodes électriques discontinues

Une première méthode simple consiste à introduire la liquide étudié dans un calorimètre et à le chauffer par effet Joule en plongeant un conducteur, de résistance R, parcouru par un courant stationnaire d'intensité I pendant une durée τ. Le bilan énergétique s'écrit

$$(m_a\, C_{p,a} + C_{p,b})\,(T_f - T_i) = RI^2\,\tau$$

m_a étant la masse de liquide A, $C_{p,a}$ sa capacité thermique massique et $C_{p,b}$ celle du calorimètre. La principale cause d'erreur est due à l'évaporation partielle de A dans le calorimètre.
Une autre méthode électrique consiste à déterminer le rapport des capacités thermiques de deux liquides, dont l'une est connue. Les liquides, de masses respectives m_1 et m_2, sont placés dans deux calorimètres identiques dans lesquels on plonge deux éléments chauffants qui apportent la même quantité de chaleur. On choisit le rapport m_1/m_2 des masses de telle sorte que l'échauffement des liquides soit le même. On a alors

$$C_{p,2} = C_{p,1}\left(\frac{m_1}{m_2}\right)$$

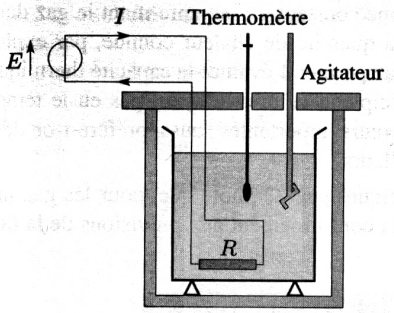


FIG. 20.13.

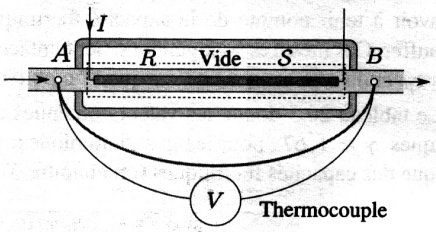


FIG. 20.14.

1.3.2 Méthode électrique en régime stationnaire

Pour éviter d'avoir à tenir compte de l'échauffement du récipient, on réalise l'écoulement stationnaire d'un liquide, dans un cylindre muni d'un conducteur ohmique parcouru par un courant d'intensité I. Le cylindre est isolé du milieu extérieur par une première enceinte dans laquelle on a fait le vide et par une seconde enceinte, maintenue à une température convenable, afin de réduire les fuites thermiques.
Le premier principe, appliqué au système ouvert constitué par le conducteur ohmique et le fluide contenus dans la surface de contrôle S, donne, le régime étant stationnaire ($dU = 0$) et le système thermiquement isolé ($\delta Q = 0$)

$$dU = \delta Q + \delta W + q_m(h_A - h_B)\,dt$$

soit

$$q_m(h_B - h_A)\,dt = RI^2\,dt$$

q_m étant le débit-masse, h l'enthalpie massique et R la résistance du conducteur. La différence des enthalpies massiques du liquide aux points A et B, $h_B - h_A$, est reliée à la différence de température, mesurée à l'aide d'un thermocouple, et à la capacité thermique moyenne par l'équation

$$h_B - h_A = C_p(T_B - T_A)$$

d'où

$$C_p = \frac{RI^2}{q_m(T_B - T_A)}$$

Dans le tableau suivant, on a rassemblé les valeurs de la capacité thermique massique de quelques liquides à température ordinaire. On constate que l'eau a la valeur la plus forte, ce qui explique, par exemple, les faibles variations saisonnières de températures des grandes masses d'eau (lacs, mers, océans) avec leur effet stabilisateur sur le climat des régions voisines, et l'intérêt de l'eau dans le stockage de l'énergie.

corps	$\mathbf{C_p(kJ.K^{-1}.kg^{-1})}$
eau	$4,187$
benzene	$1,5$
glycerol	$2,39$
alcool ethylique	$2,43$
ether ethylique	$2,30$
mercure	$0,14$

1.4 Capacités thermiques des gaz

Les valeurs des capacités thermiques massiques des gaz, à pression constante C_p, sont généralement obtenues par la méthode électrique précédente. On déduit C_p de la mesure de la différence des températures du gaz à l'entrée et à la sortie de l'enceinte et de la mesure du débit-masse.
On détermine la capacité thermique massique à volume constant C_v en enfermant le gaz dans un récipient. Si l'on opère très rapidement, en fournissant la quantité de chaleur connue, par explosion par exemple, l'échauffement pratiquement instantané du gaz permet d'évaluer la capacité thermique C_v sans avoir à tenir compte de la capacité calorifique du récipient, celui-ci n'ayant pas eu le temps de s'échauffer.
Ces mesures sont généralement entachées d'erreurs importantes ; aussi préfère-t-on déduire C_v de C_p via le rapport

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Le tableau suivant donne les valeurs de γ pour quelques gaz. On note que, pour les gaz monoatomiques, $\gamma \simeq 1,67$ et que pour les gaz diatomiques $\gamma \simeq 1,4$, conformément aux prévisions de la théorie classique (loi de Boltzmann).

gaz	**T(K)**	$\mathbf{C_{pm}(J.K^{-1}.mol^{-1})}$	γ
hélium	288	20,9	1,66
argon	288	20,8	1,66
dihydrogène	288	28,7	1,41
air	288	29,1	1,40
dioxyde carbonique	288	37,0	1,30
vapeur d'eau	373	36,3	1,32

Chapitre 2

Le cas des gaz parfaits

2.1 Théorie classique

2.1.1 Limite classique de la mécanique statistique

En mécanique classique, l'état d'une particule est parfaitement défini si l'on connaît sa position $\vec{q}$ et sa quantité de mouvement $\vec{p}$; aussi est-il commode d'introduire l'espace des phases ($\vec{q}$,$\vec{p}$), de dimension six.
D'un point de vue quantique, une particule libre est représentée par sa fonction d'onde associée, qui occupe tout le volume V accessible. Nous savons qu'un état donné correspond à un pavé dans l'espace des $\vec{k}$, de volume $\frac{(2\pi)^3}{V}$; sachant que $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, il lui correspond dans l'espace des $\vec{p}$ un pavé de volume $\frac{h^3}{V}$.
Dans l'espace des phases, un état de particule correspond donc à un pavé de volume h^3. Ce résultat, obtenu pour une particule libre dans un volume V, peut être étendue à une particule partiellement localisée en position et en quantité de mouvement ; le pavé change de forme, mais un état quantique correspond toujours à un pavé h^3 dans l'espace des phases, ce qui constitue d'ailleurs une façon d'énoncé le principe d'incertitude de Heisenberg

$$\Delta q \, \Delta p \gtrsim \hbar$$

Les état quantiques sont donc uniformément répartis dans cet espace avec une densité de $1/h^3$.
On est alors tentés de remplacer, dans les calculs de mécanique statistique, toute sommation sur les états accessibles par une intégrale sur toute l'espace des phases accessible

$$\sum_i \Rightarrow \frac{1}{h^3} \int \underbrace{d\vec{q}d\vec{p}}_{d\Gamma}$$

En faisant cette opération, on dit qu'on se place dans la limite classique de la mécanique statistique. Il s'agit bien sûr d'une approximation qui n'est justifiée que si la quantification des états joue un rôle négligeable, c'est-à-dire si la température T du système étudié est suffisamment élevée pour que l'énergie thermique $k_B T$ prédomine sur l'écart $\delta\varepsilon$ entre deux niveaux énergétiques du système d'étude.
Dans le cas d'une particule,

$$z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta\varepsilon} d\Gamma$$

Dans le cas de N particules discernables,

$$Z = z^N = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta E} \, d\Gamma_1 d\Gamma_2 ... d\Gamma_N$$

si E est l'énergie totale des N particules, $E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i(q_i, p_i)$.
Dans le cas de N particules indiscernables, on n'obtient plus que

$$Z = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta E}\, d\Gamma_1 d\Gamma_2 ... d\Gamma_N$$

Pour tout système classique à n degrés de libertés, par conséquent parfaitement défini si l'on connaît les n variables de position q_i et les n vitesses correspondantes $\dot{q_i}$, l'énergie s'écrit $E(q_i, \dot{q_i})$ puisque la position entre dans la contribution potentielle et la vitesse dans la contribution cinétique à celle-ci. L'énergie peut cependant aussi s'exprimer en fonction des position q_i et de leurs moments conjugués $p_i = \frac{\partial E}{\partial \dot{q_i}}$.
L'espace des phases Γ est un alors un espace de dimension $2n$, chaque état quantique correspondant à un volume h^n de Γ, et

$$Z = \frac{1}{h^n} \int \exp(-\beta E(p_i, q_i)) \prod_i dp_i\, dq_i$$

2.1.2 Théorème d'équipartition de l'énergie

Supposons que l'une des variables (q_i ou p_i) varie de manière continue sur $]-\infty, +\infty[$ et n'intervienne dans l'énergie que par un terme de la forme $a\, p_i^2$ ou $a\, q_i^2$ où a est une constante. Dans la suite, nous prendrons par exemple

$$E = a\, p_j^2 + E_o$$

où E_o ne dépend pas de p_j. Nous pouvons écrire que la fonction de partition est

$$Z = Z' z'$$

avec

$$z' = \int \exp(-a\, p_j^2)\, dp_j$$

$$Z' = \frac{1}{h^n} \int e^{-Eo} dq_j \prod_{i \neq j} dp_i\, dq_i$$

Par exemple, dans le cas de particules libres, tous les moments p_i es particules interviennent uniquement en p_i^2 dans l'énergie cinétique, de sorte que p_j peut être n'importe quelle variable p_i.
Ce système satisfaisant à la distribution canonique, la valeur moyenne de la grandeur $a\, p_j^2$ s'écrit

$$< a\, p_j^2 >= \frac{1}{h^n} \frac{\int a\, p_j^2 \, \exp[-\beta(a\, p_j^2 + E_o)] \prod_i dp_i\, dq_i}{Z}$$

pour n couples de variables conjuguées. On a encore

$$< a\, p_j^2 >= \frac{1}{h^n} \frac{\int a\, p_j^2 \, \exp(-\beta a\, p_j^2)\, dp_j Z'}{z'\, Z'} =< a\, p_j^2 >= \frac{1}{h^n} \frac{\int a\, p_j^2 \, \exp(-\beta a\, p_j^2)\, dp_j}{z'}$$

c'est-à-dire

$$< a\, p_j^2 >= \frac{1}{2}\, k_B T$$

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

2.1.3 Utilisation de l'équipartition de l'énergie

Le théorème précédent ne s'applique que dans la limite de validité de la statistique classique, chaque fois que l'on peut remplacer, dans le calcul de la fonction de partition Z, la somme sur tous les états par une intégrale dans l'espace des phases. Par exemple,

- chaque rotateur rigide aura une contribution à l'énergie de k_BT
- un oscillateur harmonique à trois dimensions dont l'énergie s'écrit

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{k_o q^2}{2} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \frac{k_o(x^2+y^2+z^2)}{2}$$

contribuera en $3k_BT$, soit six fois $k_BT/2$. Ce résultat s'obtient facilement en utilisant la relation de statistique

$$E = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

avec

$$Z = \int \exp\left[-\beta\left(\frac{p_x^+ p_y^2 p_z^2}{2m} + \frac{k_o(x^2+y^2+z^2)}{2}\right)\right] dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z$$

A partir de cet exemple, on peut estimer la chaleur spécifique C_v d'un matériau.
Dans un solide, l'énergie interne est emmagasinée sous forme d'énergie de vibration ; si nous supposons, conformément au modèle d'Einstein, que tout se passe comme si chaque atome vibrait indépendamment dans les trois directions (x,y,z), l'énergie totale alors égale à la somme des énergies de vibration des N atomes constituant le solide. Si les mouvements d'un atome dans les trois dimensions peuvent être assimilés à ceux de trois oscillateurs harmoniques indépendants, l'énergie totale du solide est égale à $3N$ fois l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique en équilibre à la température T, soit $E = 3Nk_BT$. La chaleur spécifique à volume constant sera donc

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_V = 3Nk_B$$

et on retrouve la loi que Dulong et Petit avaient établie empiriquement.
Dans un fluide mono-atomique, l'énergie interne E du système est la somme des énergie cinétique $\varepsilon_i = \frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}$ des différents atomes, d'où $<\varepsilon_i>=\frac{3}{2}k_BT$ et

$$C_v = \frac{3}{2}Nk_BT$$

Dans le cas d'un gaz polyatomique, d'autres degrés de liberté apparaissent : vibrations, rotations, etc... En considérant le cas d'un gaz diatomique (CO par exemple), on doit prévoir pour chaque molécule trois degrés de liberté de translation, une degré de liberté de vibration (axial) et deux degrés de liberté de liberté de rotation[1] ; l'énergie moyenne par molécule sera donc

$$<\varepsilon>= 3\frac{k_BT}{2} + 2\frac{k_BT}{2} + 2\frac{k_BT}{2} = \frac{7}{2}k_BT$$

d'où une énergie totale de $E = \frac{7}{2}Nk_BT$ et une capacité thermique à volume constant de

$$C_v = \frac{7}{2}Nk_B$$

Rappelons bien que ces résultats ne sont valables que dans la mesure où l'on peut se placer dans la limite classique de la mécanique statistique ($k_BT \ll \delta\varepsilon$).

[1] Deux seulement car il n'existe pas de moment d'inertie suivant l'axe de symétrie de la molécule.

2.1.4 Gaz parfait monoatomique

Lorsque le gaz parfait considéré est monoatomique, les seuls moyens de particules à considérer sont les mouvements des centres de masse des particules. Comme on néglige les énergies d'interaction entre les gaz, et l'énergie d'un champ extérieur tel que le champ pesanteur, l'énergie d'une particule se réduit à son énergie cinétique

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

En raison du théorème d'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

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

on en déduit l'énergie interne

$$U = N\overline{\varepsilon} = \frac{3}{2} nRT$$

puis la capacité thermique

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

2.1.5 Gaz diatomique à molécules rigides

Dans le cas de molécules telles que HCl, O_2 ou N_2, l'énergie cinétique comporte cinq termes quadratiques : trois pour la translation, et deux pour la rotation de la molécule rigide autour des axes principaux perpendiculaires à l'axe de la molécule.
En effet, une telle molécule n'a que ces deux degrés de liberté, l'angle de rotation autour de son axe ne changeant pas sa configuration dans l'espace. L'énergie moyenne d'une molécule vaut donc

$$\overline{\varepsilon} = \frac{5}{2} k_B T$$

d'où l'énergie interne

$$U = nN_A\overline{\varepsilon} = \frac{5}{2} nRT$$

et la capacité thermique

$$C_{vm} = \frac{5}{2}R = 20,8 \ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

2.1.6 Gaz diatomique à molécules 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

$$\frac{\mu \dot{r}^2}{2} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{\dot{r}^2}{2}$$

le second est une énergie potentielle d'oscillation sinusoïdale

$$\frac{K(r - r_o)^2}{2}$$

Il en résulte que

$$\overline{\varepsilon} = \frac{7}{2} k_B T$$

donc

$$U = nN_A \frac{7}{2} k_B T = \frac{7}{2} nRT$$

et ainsi

$$C_{vm} = \frac{7}{2} R = 29,1 \ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

2.1.7 Test expérimental

On résume les résultats précédent sur le graphe suivant.

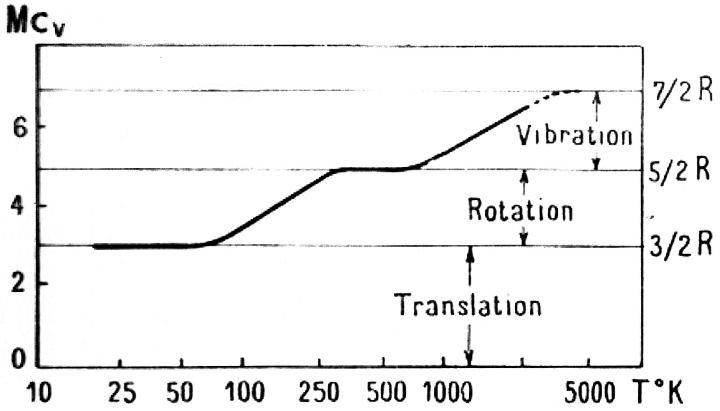


Fig. 10-13. — Variation de la capacité calorifique moléculaire de l'hydrogène avec la température.

La théorie classique précédente donne de bons ordres de grandeur des capacités thermiques pour les gaz monoatomiques et diatomiques. On teste la valeur de cette théorie en mesurant le rapport $\gamma = C_p/C_v$.
En effet, pour un gaz parfait,

$$H = U + p.V = C_v.T + nRT$$

et comme

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

nous avons

$$C_p = C_v + nR$$

soit

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

Ainsi,

- pour un gaz parfait monoatomique, $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ et $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$, d'où $\gamma = 5/3 \simeq 1,67$
- pour un gaz parfait diatomique à molécules rigides, $C_{v,m} = \frac{5}{2}R$ et $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$, d'où $\gamma = 1,4$
- pour un gaz parfait à molécules non rigides, $C_{v,m} = \frac{7}{2}R$ et $C_{p,m} = \frac{9}{2}R$, donc $\gamma = 9/7 = 1,28$

C'est sensiblement ce que l'on obtient expérimentalement. En réalité, pour des molécules diatomiques, γ varie avec la température comme le montre la figure suivante dans le cas du dihydrogène H_2. On interprète cette variation ainsi : pour une température suffisamment basse qui dépend de la nature du gaz, les molécules n'ont que le mouvement de leurs centres de masse 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 γ d'abord 1,67 , puis 1,4 et enfin 1,28.

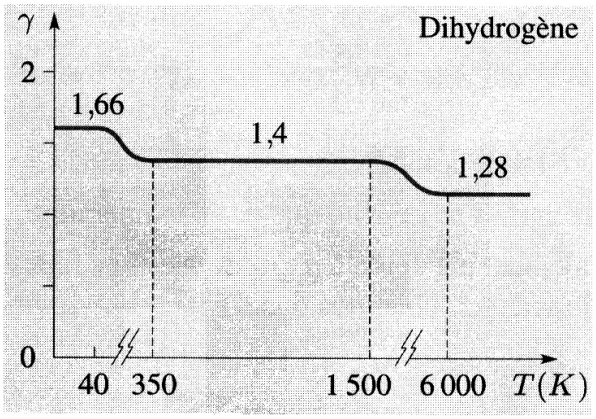


FIG. 3.10.

Pour le dihydrogène, les température T_{rot} et T_{vib} au-delà desquelles les états de rotation et de vibration ne sont pas excités sont respectivement 85,4 et 6.100 K.

2.2 Théorie statistique quantique des gaz

Lorsque la densité d'un fluide réel devient suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les interactions intermoléculaires, son équation d'état (p,V,T) tend en général vers une équation particulièrement simple,

$$pV = nRT$$

L'établissement sans approximation de l'équation d'état d'un gaz constitué de molécules indépendantes impliquerait en fait deux calculs différents, suivant qu'il s'agit d'un gaz de fermions ou de bosons. Pour que les deux calculs conduisent à la même équation d'état, il faut que les effets quantiques tendent à disparaître et que les distributions de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein deviennent équivalentes et s'approchent d'une équation du type

$$n(\varepsilon) = \exp(\frac{\mu}{k_B T}) \exp(-\beta\varepsilon)$$

correspondant à la statistique de Boltzmann.
Cette situation est réalisée lorsque la densité des molécules est suffisamment faible et la température T suffisamment élevée pour que la distance moyenne entre atomes soit très supérieure à la longueur d'onde de de Broglie, soit à

- $T \gg T_d$, température de dégénérescence, pour les fermions
- $T \gg T_c$, température de condensation, pour les bosons

ces deux conditions étant réalisées si

$$\frac{N}{V} \ll \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$$

ce qui est le cas pour les gaz à haut poids moléculaire[2]. Dans ce cas, la fonction de partition s'écrit

$$Z = \frac{(z)^N}{N!}$$

si z est la fonction de partition d'une molécule.
En l'absence de degrés de liberté internes, les états d'énergie de la molécule sont liés aux mouvements de translation,

$$z = z_{tr} = \frac{V}{\Lambda^3} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{K} \sum_{degres\, internes} \exp -\beta \left(\frac{\hbar^2 K^2}{2m}\right) = V \left(\frac{m k_B T}{2\pi\, \hbar^2}\right)^{3/2}$$

En présence de degrés de liberté internes supposés indépendants (rotation, vibration, électronique...), la fonction de partition d'une molécule est égale au produit des fonctions de partition relative à chaque degré de liberté indépendant,

$$z = z_{tr}\, z_{int} = z_{tr}\, z_{rot}\, z_{vib}\, z_{el}$$

2.2.1 Degré de liberté de rotation

Considérons ici le cas simple de molécules diatomiques hétéronucléaires (CO, NO, HCl...).
L'énergie de rotation de la molécule s'écrira

$$\varepsilon_{rot(j)} = \frac{1}{2} I \omega^2$$

[2]mais pas à basse température pour des gaz comme l'hélium ou l'hydrogène.

si $I = I_2 = I_3$ est le moment cinétique principal selon les directions perpendiculaires à l'axe de symétrie de la molécule ($I_1 = 0$)[3]. Le traitement quantique du rotateur montre que l'hamiltonien du système prend la forme

$$H_r = \frac{1}{2I}\vec{L}^2$$

Les fonctions d'onde correspondant à ces états stationnaires de rotation sont les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ et les niveaux d'énergie sont caractérisés par ($j \geqslant 0$)

$$\varepsilon_{rot(j)} = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\,I}$$

avec $j = 0$, 1, 2, ... et un facteur de dégénérescence $g = 2j + 1$. La fonction de partition de rotation de la molécule s'écrit alors

$$z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\,\exp\left(-j(j+1)\frac{\hbar^2}{2Ik_BT}\right)$$

soit

$$z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\,\exp\left(-j(j+1)\frac{\theta_{rot}}{T}\right)$$

avec $\theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$ la température caractéristique de rotation du gaz.

substance	**température de rotation (K)**	**température de vibration (K)**
H_2	85,4	6100
D_2	42,7	4300
CO	2,77	3070
N_2	2,86	3340
NO	2,42	2690
O_2	2,07	2230
CO_2		960 ; 1900 ; 3400
H_2O		2294 ; 5180 ; 5400
NH_3		1366,9 ; 2340,9 ; 4801,3
CH_4		1879,1 ; 2207,1 ; 4197

L'examen du tableau précédent montre que pour tous les gaz, à l'exception du dihydrogène et du deutérium, la température caractéristique est très faible, de sorte que la somme dans le calcul de la fonction de partition peut être remplacée par une intégrale j,

$$z_{rot} = \int_0^{\infty}(2j+1)\,\exp\left[-j(j+1)\frac{\theta_{rot}}{T}\right]\,dj$$

$$z_{rot} = \frac{T}{\theta_{rot}} = \frac{2Ik_BT}{\hbar^2}$$

On en déduit, à l'aide des relations de la mécanique statistique,

$$f_{rot} = -k_BT\log z_{rot} = -k_BT\log\left(\frac{T}{\theta_{rot}}\right)$$

[3]On considérera que $\vec{\omega}$ est contenu dans le plan $(\vec{I_1}, \vec{I_2})$, la composante selon $\vec{I_1}$ ne contribuant pas à l'énergie de rotation.

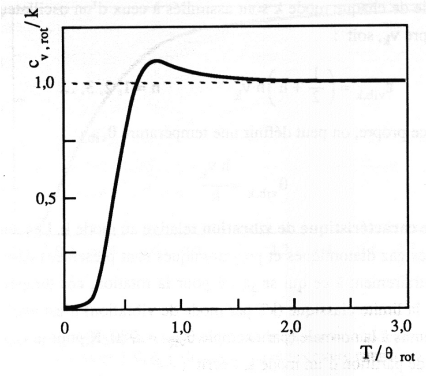
$$u_{rot} = -\frac{\partial \log z_{rot}}{\partial \beta} = k_B T$$

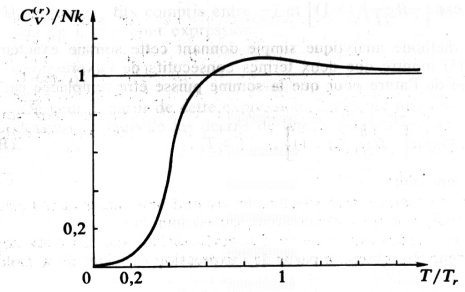
$$s_{rot} = \frac{u_{rot}}{T} - \frac{f_{rot}}{T} = k_B(1 + \log z_{rot})$$

$$\mu_{rot} = -k_B T \log\left(\frac{T}{\theta_{rot}}\right)$$

$$c_{v,rot} = c_{p,rot} = \frac{du_{rot}}{dT} = k_B$$

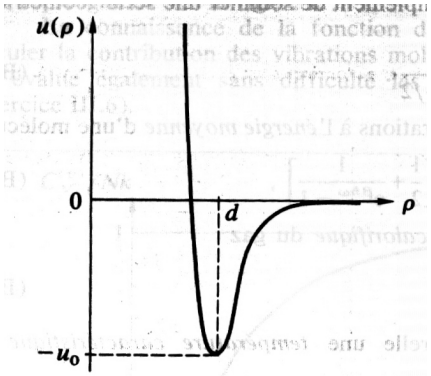
Ces résultats correspondent à la limite classique. La figure suivante donne l'évolution de la capacité thermique d'un gaz diatomique (par calcul numérique) en fonction de la température et en l'absence d'approximation ; on constate que le calcul en limite classique demeure valable tant que $T > 2\theta_{rot}$. Remarquons enfin que, conformément au troisième principe de la thermodynamique, la capacité $c_{v,rot}$ tend vers zéro lorsque la température approche le zéro absolu.





2.2.2 Degré de liberté de vibration (molécule diatomique)

Soit une molécule composée de deux atomes seulement. Pour étudier sa structure, on utilise l'approximation de Born-Oppenheimer, en supposant que les noyaux - beaucoup plus massifs que les électrons - sont fixes à une distance ρ l'un de l'autre ; on calcule ensuite l'énergie la plus basse du cortège électronique pour cette valeur de ρ. On obtient ainsi l'énergie minimale du système constitué par les deux noyaux et les électrons comme une fonction $u(\rho)$. Si les deux atomes sont peuvent former une molécule stable, $u(\rho)$ présente un minimum assez profond pour qu'il existe des états liés. La distance d'équilibre d entre les deux noyaux est celle qui correspond à ce minimum.



Mais les noyaux vibrent l'un par rapport à l'autre, c'est-à-dire que leur distance ρ oscille autour de d. Cette vibration est équivalente au mouvement d'une particule fictive qui aurait pour masse réduite

$$m_R = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

des deux noyaux, et qui serait soumise au potentiel précédent. Dans la limite des petites oscillations[4] on a affaire à un oscillateur harmonique à une dimension, de pulsation

$$\omega = \sqrt{\frac{\xi}{m_R}}$$

où la constante de rappel ξ est déterminée par la courbure de la fonction $u(\rho)$ à son minimum, puisque

$$u(\rho) \simeq u(d) + \frac{1}{2} \overbrace{\frac{d^2u}{d\rho^2}}^{\xi} (\rho - d)^2$$

On connaît alors les énergies possibles, en mécanique quantique, pour un oscillateur harmonique à une dimension : si on convient de compter les énergies de vibration à partir du minimum de u, il vient

$$\eta_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

où ν peut prendre toutes les valeurs entières positives ou nulles. Le niveau η_ν est non-dégénéré, c'est-à-dire qu'il lui correspond un seul état quantique de vibration.
Dans cette approximation harmonique, la fonction de partition relative aux vibrations s'écrit

$$z_{vib} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp -\beta \left[\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega\right]$$

[4] Ou plutôt des faibles extensions de la fonction d'onde quantique.

Elle se calcule facilement, puisqu'il s'agit simplement de la somme d'une série géométrique de raison $e^{-\beta\hbar\omega}$:

$$z_{vib} = e^{-\beta\hbar\omega/2}\,\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2}}$$

On en déduit aussitôt la contribution des vibrations à l'énergie moyenne de la molécule,

$$\overline{\varepsilon_{vib}} = -\frac{d}{d\beta}\ln z_{vib} = \frac{\hbar\omega}{2}\,\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2} = \hbar\omega\,\left[\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right]$$

et le terme qu'elles ajoutent à la capacité calorifique du gaz

$$C_v^{(vib)} = N\frac{d\overline{\varepsilon_{vib}}}{dT} = Nk_B\,\frac{\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)^2}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)}$$

On voit qu'il s'introduit de façon naturelle une température caractéristique de vibration θ_{vib} définie par $k_B\theta_{vib} = \hbar\omega$ et telle que

$$C_v^{(vib)} = Nk_B\,\frac{\left(\frac{\theta_{vib}}{2T}\right)^2}{\sinh^2\left(\frac{\theta_{vib}}{2T}\right)}$$

Cette température est d'autant plus élevée que les forces interatomiques sont plus intenses et que les atomes sont plus légers. Elle varie, selon les molécules, entre quelques centaines et quelques milliers de kelvins (cf. tableau précédent).

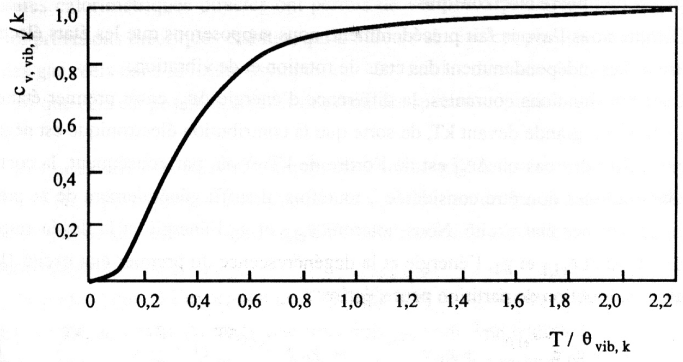
Pour des températures très inférieures à θ_{vib}, les vibrations de la molécule sont gelées ; on constate effectivement que l'expression donnant $C_v^{(vib)}$ tend vers zéro

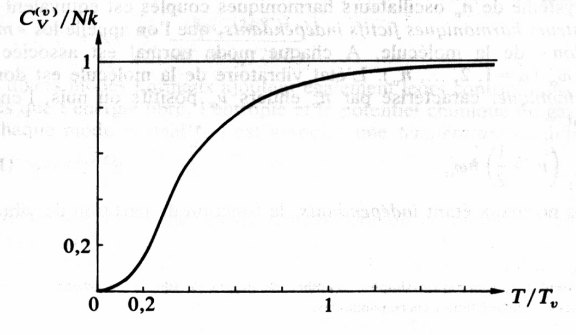
$$C_v^{(vib)} \sim Nk_B\,()^2\,\exp\left(-\frac{\theta_{vib}}{T}\right)$$

Pour des températures très supérieures à θ_{vib}, cette même expression tend vers une constante

$$C_v^{(vib)} \sim Nk_B$$

ce qui est conforme au théorème d'équipartition de l'énergie appliqué à un oscillateur harmonique à une dimension. Les variation de $C_v^{(vib)}$ avec la température sont reportées sur les figures suivantes.





Pour une molécule polyatomique, constituée de n atomes, il est facile de calculer le nombre n_v de degrés de liberté de vibration, ie. le nombre de paramètres nécessaires pour caractériser les positions relatives des n noyaux.
Il faut en effet $3n$ coordonnées pour déterminer la position de ces n noyaux. Mais le centre de masse de la molécule est lui-même repéré par 3 coordonnées - auxquelles sont associés trois degrés de liberté de translation - qui sont combinaisons linéaires des précédentes ; en outre, l'orientation dans l'espace de la molécule est caractérisée par 3 paramètres (angles d'Euler par exemple) correspondant à la rotation. Il reste donc

$$n_v = 3n - 6$$

coordonnées repérant les positions relatives des n noyaux. Si la molécule est linéaire, cependant, ie. si les n noyaux sont alignés, il suffira de deux angles, donc $n_v = 3n - 5$.
L'énergie potentielle de la molécule, obtenue en principe par la méthode de Born-Oppenheimer, est une fonction $u(\rho_i)$ des n_v paramètres ρ_i fixant les positions relatives des noyaux. Cette énergie potentielle est minimum lorsque les ρ_i prennent des valeurs particulières d_i correspondant à la configuration d'équilibre de la molécule.

$$u(\rho_i) \simeq u(d_i) + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{nv} \frac{\partial^2 u}{\partial \rho_i \partial \rho_k} (\rho_j - d_j)(\rho_k - d_k)$$

où la dérivée doit être évaluée au minimum de u. A cette approximation, les vibrations de la molécule constituent un système de n_v oscillateurs harmoniques couplés.
On peut cependant montrer, grâce au fait que la forme quadratique dans les $(\rho_i - d_i)$ figurant dans l'expression précédente est définie positive (on développe u autour de son minimum), que ce système d'oscillateurs couplés se résume à un système de n_v oscillateurs harmoniques fictifs indépendants, appelés *modes normaux de vibration* de la molécule. A chaque mode normal, noté α, est associée une pulsation propre ω_α, et l'état vibratoire de la molécule est donc, à l'approximation harmonique, caractérisée par n_v entiers ν_α positifs ou nuls, l'énergie correspondant étant

$$\eta\left(\{\nu_\alpha\}\right) = \sum_{\alpha=1}^{nv} \left(\nu_\alpha + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_\alpha$$

Les n_v modes normaux étant indépendants, la fonction de partition de vibration se factorise à raison d'un facteur par mode,

$$z_{vib} = \prod_{\alpha=1}^{nv} \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega_\alpha}{2}}$$

On en déduit alors aisément

$$\overline{\varepsilon_{(vib)}} = \sum_{\alpha=1}^{nv} \frac{\hbar\omega_\alpha}{2} \coth \frac{\beta\hbar\omega_\alpha}{2}$$

et

$$C_v^{(vib)} = Nk_B \sum_{\alpha=1}^{nv} \frac{\left(\frac{\hbar\omega_\alpha}{2k_BT}\right)^2}{\sinh^2 \frac{\hbar\omega_\alpha}{2k_BT}}$$

Les divers modes normaux ajoutent également leurs contributions aux autres grandeurs telles que l'énergie libre, l'entropie et le potentiel chimique du gaz.

2.2.3 Degré de liberté électronique

On supposera, comme précédemment, que les états électroniques peuvent être traités indépendamment des états de rotation et de vibration.
Dans les situations courantes, la différence d'énergie $\Delta\varepsilon_{el}$ entre premier état excité et état fondamental est grande devant k_BT, de sorte que la contribution électronique est négligeable. Il existe cependant des cas où $\Delta\varepsilon_{el}$ est de l'ordre de l'énergie thermique k_BT et où, par conséquent, la contribution des états électroniques doit être considérée ; toutefois, il suffit généralement de ne prendre en compte que le premier état excité. Dans une telle situation, la fonction de partition (somme d'états) peut s'écrire

$$z_{el} = g_o \exp(-\frac{\varepsilon_{el,o}}{k_BT}) + g_1 \exp(-\frac{\varepsilon_{el,1}}{k_BT})$$

ou bien

$$z_{el} = \underbrace{g_o \exp(-\frac{\varepsilon_{el,o}}{k_BT})} \left(1 + \frac{g_1}{g_o} \exp(-\frac{\Delta\varepsilon_{el}}{k_BT})\right)$$

La premier terme peut être englobé dans la fonction de partition de tanslation. L'énergie n'étant définie qu'à une constante près, on peut supposer que $\varepsilon_{el,o} = 0$, mais il faudra prendre en compte la dégénérescence g_o dans la fonction de partition de translation. Cela n'affectera que l'entropie et les potentiels qui en découlent, mais l'équation d'état restera inchangée.
Donc, la contribution électronique est réduite à l'effet de la fonction de partition z^o_{el} définie par

$$z^o_{el} = 1 + \frac{g_1}{g_o} \exp(-\frac{\Delta\varepsilon_{el}}{k_BT})$$

La contribution électronique aux différentes grandeurs thermodynamiques est évidente. Pour ce qui est de l'entropie et de la chaleur spécifique, on a

$$s_{el} = k_B \log\left(1 + \frac{g_1}{g_o} \exp(-\frac{\Delta\varepsilon_{el}}{k_BT})\right) + k_B \frac{\frac{\Delta\varepsilon_{el}}{k_BT}}{1 + \frac{g_o}{g_1} \exp(\frac{\Delta\varepsilon_{el}}{k_BT})}$$

et

$$c_{v,el} = k_B \frac{\left(\frac{\Delta\varepsilon_{el}}{k_BT}\right)^2}{\left[1 + \frac{g_1}{g_o} \exp(-\frac{\Delta\varepsilon_{el}}{k_BT})\right] \left[1 + \frac{g_o}{g_1} \exp(\frac{\Delta\varepsilon_{el}}{k_BT})\right]}$$

2.2.4 Remarques

Les équations établies ici permettent de calculer les propriétés thermodynamiques de n'importe quel gaz parfait en fonction de la température et de la pression dans la mesure où, grâce à la spectroscopie, nous connaissons la structure des molécules qui le constituent et l'évolution des paramètres structuraux en fonction de la température.
Les mesures calorimétriques directes ont permis de vérifier, à partir des données spectroscopiques, les prévisions théoriques établies, qui d'ailleurs se révèlent plus précises. Ainsi, les propriétés des gaz réels dans la limite asymptotique des faibles densités sont aujourd'hui établies, chaque fois que cela est possible, à partir des données spectroscopiques via la mécanique statistique.
Les propriétés thermodynamiques de chaque gaz se présentent sous forme d'une somme de trois ou quatre contributions : la contribution de translation, la contribution de rotation, la somme des contributions des différents modes de vibration et, éventuellement, la contribution électronique.
Rappelons que, à l'exception de l'hydrogène et de ses isotopes, la limite classique est atteinte en ce qui concerne les degrés de libertés de rotation. Les degrés de vibration ayant des températures

caractéristiques élevées, il convient d'utiliser l'expression quantique complète des fonctions de partition associées ; aussi, pour la plupart des gaz, l'évolution des chaleurs spécifiques en fonction de la température est contrôlée par les degrés internes de vibration.

Anharmonicité des vibrations et couplage rotation-vibration

Les hypothèses sur lesquelles sont fondées les résultats qu'on vient de résumer ne sont pas parfaitement vérifiées dans la réalité. Prenons le cas simple d'une molécule diatomique : le potentiel régissant les vibrations n'est bien sûr par parabolique ; on s'attend donc à ce que l'approximation harmonique perde sa validité lorsque l'amplitude des oscillations augmente. De plus, lorsqu'une molécule tourne, les noyaux ont tendance à s'écarter l'un de l'autre sous l'effet de la *force centrifuge* ; ainsi, la rotation de la molécule influe sur le potentiel d'interaction entre les atomes et modifie par conséquent la fréquence de vibration : il faut remplacer le potentiel par le potentiel effectif

$$u_{eff}(\rho) = u(\rho) + j(j+1)\,\frac{\hbar^2}{2m_R\rho^2}$$

ce qui décale légèrement la position du minimum et affecte aussi la courbe en ce point. Inversement, les vibrations de la molécule font varier la distance ρ entre les noyaux, et par là même le moment d'inertie, ce qui influe sur les mouvements de rotation.

Les effets d'anharmonicité et de couplage peuvent être analysés et leur influence sur la fonction de partition interne calculée. Les corrections obtenues sont néanmoins très faibles. On le comprend intuitivement très bien,

$$\Delta\rho = \sqrt{\left(\nu + \frac{1}{2}\right)\,\frac{\hbar}{m_R\omega}} \ll d$$

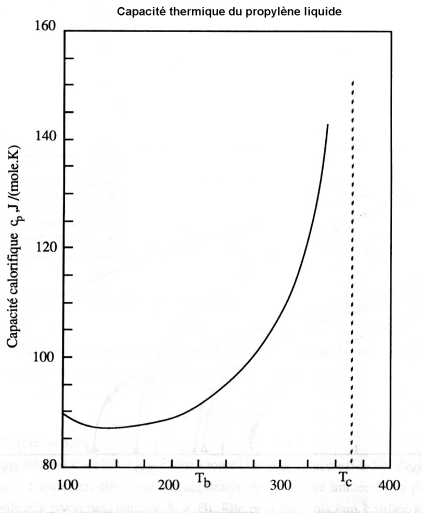
2.3 Du gaz au liquide...

2.3.1 La transition de phase

Les liquides et les gaz constituent une catégorie importante d'états de la matière auxquels on donne également l'appellation de *fluides*. Les différences de propriétés physiques entre l'état gazeux et l'état liquide - la transition liquide-gaz - est caractérisée, sauf au point critique[5], par l'existence d'une chaleur latente et d'une discontinuité de la densité ρ ; on parle d'une transition de première espèce, puisque l'enthalpie libre G est une fonction continue, à la différence de ses dérivées premières. De façon tout à fait générale, il est nécessaire de décrire l'état thermodynamique d'un fluide, quel qu'il soit, par une équation d'état, qui possède un caractère prédictif essentiel.
Une équation classique telle que celle des gaz parfaits est incapable de rendre compte de phénomènes tels que la transition liquide-gaz. Elle revient en effet à supposer qu'il n'existe pas d'interaction entre les molécules de gaz. Il convient d'utiliser des équations d'état plus réalistes, telles que celle de Van der Waals par exemple.

$$(p + n^2 \frac{a}{V^2})(V - n.b) = nRT$$

Les capacités thermiques des fluides varient assez peu avec la température (sauf pour $T/T_c > 0,8$).



Les méthodes théoriques utilisées pour calculer C_v prennent en compte la contribution des différents degré de liberté, comme on vient de le voir. Aucune méthode ne donne actuellement de résultats vraiment satisfaisants, directement utilisables en sciences de l'ingénieur. Pour les composés organiques, on essaie de calculer C_v en tenant compte des différents groupes moléculaires (CH_3, CH_2...) ; on peut aussi utiliser une approche du type loi des états correspondants, applicable aux hydrocarbures.
Pour les gaz réels, C_p et C_v sont des fonctions croissantes de la température. En dehors des cas très simples où l'on utilise la mécanique statistique pour déterminer C_v, la plupart du temps on doit recourir à des équations empiriques du type

$$C_p = R(a + b.T + c.T^2)$$

[5] L'état supercritique, correspondant à une transition de seconde espèce (G et dérivées premières continues), correspond à une discontinuité des chaleurs spécifiques (dérivées secondes de G). L'analyse du phénomène relève de la théorie des exposants critiques de Landau, qu'on n'abordera pas ici.

2.3.2 Un fluide anormal : l'eau

L'eau, à l'état liquide ou de vapeur, est le fluide le plus répandu dans la Nature et le plus utilisé dans les procédés industriels ; le paradoxe veut que l'eau, à l'état liquide plus particulièrement, possède des propriétés thermodynamiques qui en font un fluide fondamentalement anormal.
La première anomalie de l'eau est son comportement à la fusion : l'eau liquide a une densité supérieure à celle de la glace

$$\rho(glace) = 0,920\ g.cm^{-3}$$

$$\rho(liquide) = 0,997\ g.cm^{-3}$$

Cette anomalie est partagée avec d'autres liquides, tels que le bismuth. La densité de l'eau liquide passe par un maximum ($\rho_L = 1$) à 4^oC à la pression atmosphérique.
Les dérivées par rapport à la température et à la pression (dilatation thermique et compressibilité) passent également par des extréma.
A haute température, entre 100 et 1.000^oC, et à haute pression (de 1 à 250 kbars), la densité de l'eau est une fonction croissante de la température et de la pression et ne présente pas d'anomalie comme celle rencontrée à 4^oC sous 1 bar.
La chaleur spécifique C_v de l'eau est particulièrement importante.

$$C_v(eau) = 75,24\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$C_v(sodium\ liquide) = 32,18\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$C_v(benzene) = 22,57\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

On trouve aussi des anomalies dans le comportement des grandeurs de transport : la conductivité thermique λ passe par un maximum à 130^oC alors que dans la plupart des liquides cette grandeur décroît de façon continue avec la température ; la viscosité η est plus élevée que pour les autres liquides : c'est une fonction décroissante de la pression, alors qu'au contraire elle croît avec la pression pour les autres liquides (cette anomalie ne tient plus à très haute pression).
Compte tenu de ces anomalies, on comprend bien qu'il est difficile de trouver une équation d'état permettant de décrire de façon satisfaisante le comportement thermodynamique de l'eau[6].
En fait, les anomalies des propriétés thermodynamiques de l'eau ne font que traduire l'existence d'une structure de l'eau liquide. Les molécules d'eau sont en effet vite engagées dans des liaisons hydrogène, chaque molécule étant susceptible de participer à quatre de ces liaisons, donc de former une structure tridimensionnelle qui préfigure celle de la glace (où chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre composé de quatre oxygènes à la distance de $2,76\mathring{A}$). Celle-ci est tout à fait caractéristique de l'eau, ce qui la distingue d'autres substances à liaison hydrogène telles que C_2H_5OH, HCl...
Le comportement anormal de l'eau a évidemment des applications importantes, puisque ce fluide est présent dans beaucoup de milieux naturels (cellules vivantes, océans, nuages...). La présence d'un maximum de densité à 4^oC explique que l'eau des fleuves et des lacs gèle à partir de la surface : la croissance du volume spécifique lors de la solidification provoque l'éclatement des cellules vivantes comme celui des roches. La grande capacité calorifique de l'eau explique également que les océans se comportent comme de gigantesques thermostats dans lesquels l'énergie thermique peut être transportée par des courants - comme le Gulf Stream - des régions chaudes aux régions froides. L'eau est, en quelque sorte, un matériau typique du rôle que peuvent jouer les microstructures, même instables, dans les propriétés thermodynamiques.

[6]Tamman : équation de Tait en 1885 ; en 1979, Lan et Borel proposent une équation semi-empirique relativement satisfaisante.

Chapitre 3

Chaleur spécifique des solides

Lorsqu'un solide absorbe une quantité de chaleur dQ, par exemple à volume constant, l'élévation de température associée à dQ dépend d'une grandeur thermodynamique C_v appelée *capacité thermique*. On a les définitions

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

et de même à pression constante

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

On a montré en introduction que

$$C_p = C_v + \frac{VT}{\kappa_T}\,\alpha_p^2 > C_v$$

avec la compressibilité isotherme

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T$$

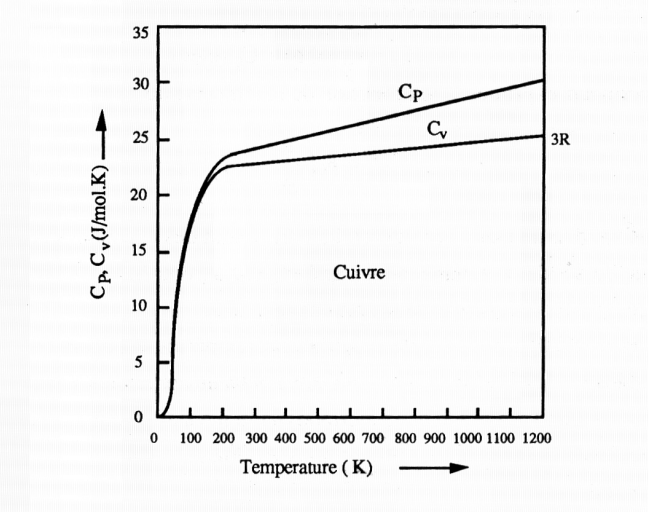
et le coefficient de dilatation volumique

$$\alpha_v = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Les chaleurs spécifiques d'un solide dépendent fortement de sa température, mais aussi de sa nature (métal, cristal, verre). On constatera par exemple que C_p pour le diamant varie entre 100 et 1.000 K environ et qu'elle tend vers zéro au voisinage de $T = 0\ K$. La chaleur spécifique du cuivre varie de quatre ordres de grandeur entre 1 K et 100 K. Le tableau suivant montre, pour différents éléments, les valeurs de C_p à 25^oC et l'ampleur de leurs variations.

élément	$\mathbf{C_p(cal.g^{-1}.K^{-1})}$
aluminium	0,215
argent	0,292
carbone diamant	0,124
carbone graphite	0,170
cuivre	0,092
fer	0,1075
gadolinium	0,056
germanium	0,077
or	0,0308
plomb	0,0305
mercure	0,0333
nickel	0,1061
platine	0,0317
potassium	0,0180
silicium	0,168
soufre	0,175
sodium	0,292
tungstène	0,0322
uranium	0,0278

A basse température, on trouve essentiellement que $C_p \simeq C_v$; le plus souvent, C_p n'est très différent de C_v qu'à très haute température (au-dessus de la température ambiante), comme le montre l'exemple du cuivre.



L'équation reliant C_p et C_v peut être réexprimée sous la forme

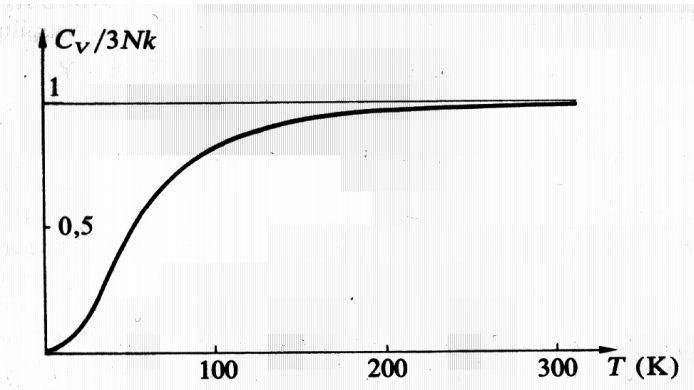
$$C_p - C_v = \frac{\alpha_p^2 V T}{C_p^2 \kappa_T} C_p^2$$

Le terme $A = \alpha_p^2 V / \kappa_T C_p^2$ est relativement indépendant de la température pour un solide donné. On peut donc écrire que

$$C_p = C_v + A\, C_p^2\, T$$

C'est la relation de Nernst-Lindemann. Pour le cuivre, par exemple, A varie de $3,85.10^{-6}$ $mol.J^{-1}$ à 50 K à $3,71.10^{-6}$ $mol.J^{-1}$ à 1.200 K : connaissant A, il est possible de calculer C_v en ayant mesuré C_p, mesure toujours plus facile que celle de C_v.

Les solides cristallins sont constitués par un arrangement régulier, périodique dans l'espace, de motifs microscopîques identiques. Mais ce sont en fait les positions d'équilibre des divers atomes ou ions qui sont agencées de façon parfaitement régulière ; leurs positions réelles s'en écartent légèrement, car ils oscillent constamment. Il s'agit d'étudier ici les vibrations du réseau cristallin, qui fournissent la contribution dominante à la chaleur spécifique d'un solide.
Les données expérimentales qu'il s'agit de comprendre sont schématisées par la figure suivante (exemple de l'argent).



A haute température, c'est-à-dire au-dessus de quelques centaines de kelvins, la capacité calorifique d'un solide obéit à la loi de Dulong et Petit : elle est indépendante de la température T et du corps considéré, et vaut $3Nk_B$ si N est le nombre total d'atomes du cristal. Lorsque la température décroît puis tend vers zéro, la capacité calorifique fait de même ; elle se comporte en T^3 à basse température [1], c'est-à-dire au-dessous d'une dizaine de kelvins.
La mécanique statistique classique permet d'expliquer la loi que Dulong et Petit ont décrite empiriquement, à partir du théorème d'équipartition de l'énergie. Mais la décroissance de la chaleur spécifique vers les basses températures est un phénomène d'origine quantique. C'est ce qu'a montré Einstein, dans le cadre d'un modèle très simple, dès 1907, alors que les idées quantiques en étaient à leurs tout premiers développements. Il faut cependant une théorie plus précise, développée par Debye en 1912, pour prédire correctement le comportement à basse température de la chaleur spécifique des solides.
On se limitera dans la suite quasi exclusivement au cas où la maille cristalline se réduit à un seul atome ou ion. Ces résultats se généralisent cependant aux solides dont la maille cristalline est polyatomique.

3.1 Le modèle d'Einstein

3.1.1 Présentation

Dans un solide, les interactions entre particules ne sont jamais négligeables. Le modèle proposé par Einstein suppose néanmoins que chacun des atomes ou ions du cristal vibre autour de sa position d'équilibre indépendamment des autres. Le principal intérêt du modèle d'Einstein réside dans sa très grande simplicité mais, de façon plus précise, la possibilité de ramener l'étude d'un solide à celle d'un

[1] Pour les métaux, il convient d'ajouter à la capacité calorifique du réseau cristallin celle du gaz d'électrons quasi-libres qui le baigne. Cette dernière est en fait négligeable devant la précédente, sauf à très basse température (inférieure à quelques kelvins) où elle est proportionnelle à T.

système de particules indépendantes découle de ce que l'on nomme *approximation de champ moyen.* Considérons en effet l'un quelconque des N atomes ou ions qui constituent le cristal. En première approximation, il ressent l'influence des $(N-1)$ autres particules de façon globale, à travers une énergie potentielle moyenne $u_m(\vec{r})$ dépendant de sa position $\vec{r}$ mais pas de celle des autres particules. Repérons $\vec{r}$ par rapport à la position d'équilibre de l'atome considéré, et supposons pour simplifier que le potentiel moyen est isotrope, ie. fonction seulement de la distance r à la position d'équilibre. Comme l'atome s'en écarte peu, on peut développer le potentiel moyen $u_m(r)$ au voisinage de $r=0$, ce point correspondant à un minimum du champ moyen, de sorte que

$$\frac{du_m}{dr}(0) = 0$$

$$\frac{d^2u_m}{dr^2}(0) = K > 0$$

A l'ordre non trivial le plus bas en r, il vient

$$u_m(r) \simeq -u_o + \frac{K}{2}r^2$$

où u_o est l'énergie de liaison (positive) par atome de cristal. A cette approximation, chaque atome ou ion du réseau constitue un oscillateur harmonique à trois dimensions, puisque son énergie s'écrit, m étant sa masse,

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} - u_o + \frac{K}{2}r^2 = \frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2) + \frac{K}{2}(x^2+y^2+z^2) - u_o$$

Les vibrations du cristal sont alors décrites comme un système de N oscillateurs harmoniques à trois dimensions indépendants, ayant tous la pulsation

$$\omega_E = \sqrt{\frac{K}{m}} \qquad (*)$$

3.1.2 Fonction de partition et propriétés du système

Les N atomes ou ions du cristal, bien qu'identiques, sont *discernables* puisqu'ils occupent des sites différents ; dans ce modèle, on les considère comme indépendants ; la fonction de partition Z du système est donc de la forme

$$Z = z^N$$

où z est le fonction de partition d'un atome.
On connaît les états propres quantiques d'un oscillateur harmonique à une dimension et les énergies associées ; comme il s'agit ici d'oscillateurs harmoniques à trois dimensions, leurs états sont caractérisés par trois nombres entiers positifs ou nuls n_x, n_y, n_z, l'énergie d'un état (n_x, n_y, n_z) ayant l'expression

$$\varepsilon(n_x,n_y,n_z) = -u_o + \left[\left(n_x+\frac{1}{2}\right)+\left(n_y+\frac{1}{2}\right)+\left(n_z+\frac{1}{2}\right)\right]\hbar\omega_E$$

D'où la fonction de partition atomique

$$z = \sum_{nx,ny,nz=0}^{\infty} \exp\beta\left[u_o - (n_x+n_yn_z+\frac{3}{2})\hbar\omega_E\right]$$

qui se décompose en un produit de trois sommes identiques, donnant aisément le résultat

$$z = \exp(\beta u_o)\left(\frac{\exp(-\frac{\beta\hbar\omega_E}{2})}{1-\exp(-\beta\hbar\omega_E)}\right)^3 = \exp(\beta u_o)\left(\frac{1}{2\sinh\frac{\beta\hbar\omega_E}{2}}\right)^3$$

d'où l'on déduit

$$Z = z^N = \exp(N\beta u_o) \left(\frac{1}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega_E}{2}} \right)^{3N}$$

L'énergie moyenne du système

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = N \left[-u_o + \frac{3}{2} \hbar\omega_E \coth \left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T} \right) \right]$$

permet de calculer sa capacité calorifique

$$C_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{2 \sinh \frac{\hbar\omega_E}{2k_B T}} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T})}{(\exp(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}) - 1)^2}$$

Il est commode de définir alors la *température d'Einstein* par

$$k_B T_E = \hbar\omega_E$$

Ainsi, comme ω_E, la température d'Einstein dépend du matériau considéré : la formule (*) donnant ω_E indique que c'est une fonction décroissante de la masse des atomes et une fonction croissante de la constante de rappel K, c'est-à-dire de l'intensité du potentiel moyen u_m [2]. On a donc

$$C_v = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{2T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \frac{T_E}{2T}}$$

A haute température, on peut remplacer le sinus hyperbolique par son argument et la capacité calorifique tend vers une constante, indépendante du corps considéré

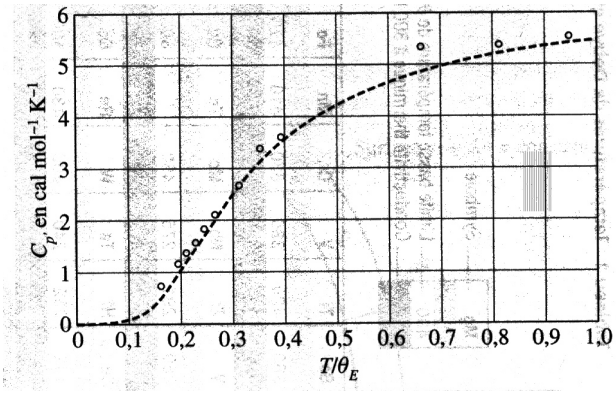
$$C_v \simeq 3Nk_B \quad si\ T \gg T_E$$

Ce résultat remarquable, conforme à la loi empirique de Dulong et Petit (1819), est en réalité une conséquence du théorème d'équipartition de l'énergie, valable lorsque le système peut être décrit par la mécanique classique ; en effet, dans ce cas, l'énergie moyenne d'un oscillateur harmonique classique à trois dimensions vaut $3k_B T$, ce qui donne aussitôt $3Nk_B$ pour la capacité calorifique des N particules du cristal.
A basse température, nous pouvons écrire

$$C_v \simeq 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \exp\left(-\frac{T_E}{T} \right)$$

Cette expression tend vers zéro avec T de façon exponentielle, car c'est ce terme qui domine la dépendance en T.

[2] La constante de rappel K est donnée par la dérivée seconde de la fonction u_m en son minimum, qui est de l'ordre de grandeur $\frac{d^u_m}{dt^2}(0) \sim u_o/\rho_o^2$ si ρ_o est la distance entre deux atomes voisins dans le cristal. Comme cette distance reste la même pour tous les corps (quelques angströms), à un facteur 2 ou 3 près, K est surtout sensible à la profondeur u_o du puits de potentiel ou se déplace l'atome.



Le graphe précédent établit la comparaison entre les valeurs expérimentales de la capacité calorifique du diamant avec les valeurs calculées par le premier modèle quantique d'Einstein en utilisant la température caractéristique $\theta_E = \frac{\hbar\omega}{k_B} = 1.320\ K$.

3.1.3 Discussion

L'importance du modèle d'Einstein est considérable du point de vue historique : il a montré que la décroissance de la chaleur spécifique des solides vers les basses températures, inexplicable dans le cadre des considérations classiques, est un phénomène d'origine quantique. En outre, la courbe représentant C_v en fonction de la température est semblable à celle de la figure donnée à titre d'exemple (pour l'argent), qui donne l'allure des résultats expérimentaux : en ajustant pour chaque corps la température d'Einstein T_E, on reproduit approximativement la variation de sa chaleur spécifique avec la température.
Ce modèle présente cependant des insuffisances et des défauts : s'il donne une allure générale de $C_v(T)$, le comportement qu'il prédit à basse température est nettement différent de celui observé $C_v \propto T^3$. La présence de l'exponentielle dans l'approximation d'Einstein à basse température est une conséquence directe de l'existence d'un quantum d'excitation minimum $\hbar\omega_E$ non nul. En effet, si l'on note E_o et E_1 les deux niveaux d'énergie les plus bas du système, ils sont ici séparés par l'intervalle $E_1 - E_o = \hbar\omega_E$; pour T tendant vers zéro, la fonction de partition prend donc la forme

$$Z \simeq g_o \exp(-\beta E_o) + g_1 \exp(-\beta E_1) = \exp(-\beta E_o)\,(g_o + g_1 \exp(-\beta\hbar\omega_E))$$

où g_o et g_1 sont les degrés de dégénérescence respectifs des niveaux E_o et E_1. L'énergie moyenne est alors

$$\overline{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z \simeq E_o + g_1\hbar\omega_E \frac{1}{g_o \exp(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}) + g_1}$$

et la capacité calorifique

$$C_v = \frac{d\overline{E}}{dT} = g_o g_1 \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T})}{(g_o \exp(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}) + g_1)^2} \sim_{T\to 0} \frac{g_1}{g_o} \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \exp(-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T})$$

On ne peut donc pas espérer reproduire le comportement en puissance de T observé que si le spectre d'énergie du système est pratiquement continu au voisinage du niveau fondamental E_o. Remarquons pour finir que l'existence d'une pulsation caractéristique ω_E unique est liée à l'indépendance des divers oscillateurs harmoniques : lorsqu'on tient compte des termes de couplage, les fréquences porpres d'un système de deux ou plusieurs oscillateurs harmoniques identiques s'écartent de leur valeur commune initiale.

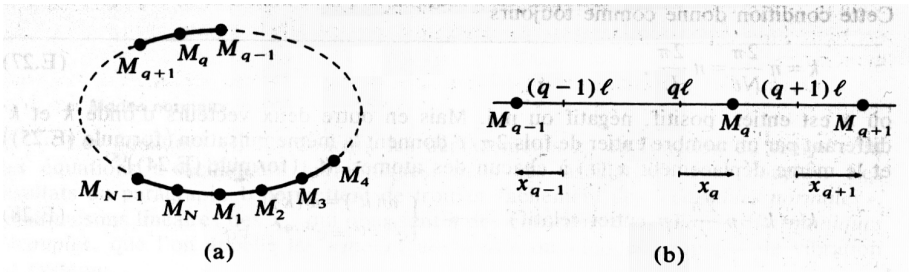
3.2 Vibrations collectives et modes normaux

Les vibrations des divers atomes d'un cristal sont évidemment couplées : lorsque l'un des atomes s'écarte de sa position d'équilibre, il exerce des forces sur ses voisins, repoussant ceux dont il s'approche et attirant ceux dont il s'éloigne ; ceux-ci agissent à leur tour sur leurs proches voisins, et ainsi de suite de proche en proche. Les vibrations du cristal sont donc collectives : elles intéressent non pas chaque atome indépendamment des autres, mais l'ensemble des atomes constituants le réseau. En outre, elles se propagent sous forme d'ondes, puisque chaque atome transmet le mouvement à ses voisins.

3.2.1 Un exemple simple : le cristal unidimensionnel

Description et mise en équation

Considérons une chaîne linéaire de N atomes identiques M_q ($q = 1, 2, ..., N$), de masse m, régulièrement espacés. Pour n'avoir pas à se préoccuper des effets de bord et pouvoir appliquer commodément les conditions aux limites périodiques, imaginons que ces atomes soient répartis sur un cercle de longueur L, de sorte que M_{N+1} coïncide avec M_1. La position d'équilibre de l'atome M_q est située au point d'abscisse (curviligne) $q\,l$ avec $l = L/N$ le pas de ce réseau. On ne considérera que des mouvements longitudinaux et on notera x_q l'écart algébrique de M_q par rapport à sa position d'équilibre.



Chaîne linéaire fermée de N atomes M_q, constituant un cristal à une dimension sans effets de bords. La figure a. indique les positions d'équilibre des atomes, la figure b. leurs écarts x_q par rapport à ces positions, à un instant donné.

Supposons que chaque atome M_q de la chaîne est soumis, de la part de ses deux voisins M_{q-1} et M_{q+1}, à une force de rappel de type harmonique, c'est-à-dire proportionnel à l'écart relatif $(x_q - x_{q\pm1})$

$$F_q = -K(x_q - x_{q+1}) - K(x_q - x_{q-1})$$

où F_q est la mesure algébrique de la force le long de la chaîne orientée et K une constante de rappel positive. L'ensemble des forces F_q dérive de l'énergie potentielle

$$U = U_o + \frac{1}{2}K \sum_{q=1}^{N}(x_q - x_{q+1})^2$$

c'est-à-dire que

$$F_q = -\frac{\partial U}{\partial x_q}$$

Les équations classiques du mouvement se déduisent immédiatement,

$$\frac{d^2x_q}{dt^2} = -\omega_o^2\,(2x_q - x_{q+1} - x_{q-1}) \qquad (E)$$

avec $\omega_o = \sqrt{K/m}$; elles forment un système de N équations couplées pour les N variables x_q.

Solutions en ondes progressives

Le mouvement le plus général du cristal linéaire que nous étudions peut être décomposé en une superposition d'ondes progressives. Dans une onde progressive, longitudinale, de vecteur d'onde k (positif ou négatif) et de pulsation ω (positive), le déplacement $x_q(t)$ de l'atome M_q d'abscisse à l'équilibre $q\,l$ est de la forme

$$x_q(t) = a\,\exp i(k.q\,l - \omega t)$$

On vérifie en effet facilement (par substitution) que cette expression est solution des équations du mouvement à condition que ω et k vérifient la **relation de dispersion**

$$\omega(k) = 2\omega_o\,|\sin\frac{k\,l}{2}|$$

Le vecteur d'onde k ne peut pas être quelconque. En premier lieu, ses valeurs permises doivent vérifier la condition aux limites périodique

$$x_{N+1} \equiv x_1$$

qui donne, comme toujours,

$$k = n\,\frac{2\pi}{N\,l} = n\,\frac{2\pi}{L} \qquad (*)$$

où n est un entier positif, négatif ou nul. Mais en outre, deux vecteurs d'onde k et k' différant par un nombre entier de fois $\frac{2\pi}{l}$ donnent la même pulsation et le même déplacement $x_q(t)$ à chacun des atomes M_q

$$k' = k + p\,\frac{2\pi}{l}\ \ (p\ entier\ relatif) \Rightarrow \left\{\begin{array}{l}\omega(k') = \omega(k)\\ \exp() = \exp()\ \ \forall q\end{array}\right.$$

On obtient donc une seule fois toutes les ondes progressives distinctes physiquement en restreignant la variation de k à un intervalle de largeur $2\pi/l$, par exemple à la *première zone de Brillouin*

$$-\frac{\pi}{l} \leqslant k < \frac{\pi}{l}$$

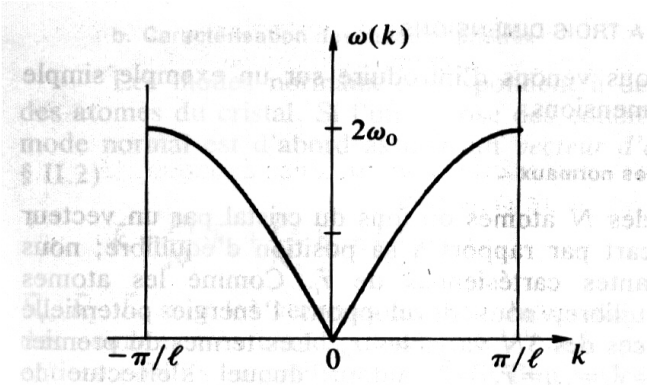
où les vecteurs d'onde ont donc la forme donnée par (*), avec

$$-\frac{N}{2} \leqslant n < \frac{N}{2} \qquad (**)$$

Ils sont au nombre de N.
La relation de dispersion est représentée, pour la première zone de Brillouin, sur la figure suivante. Notons que, dans un domaine assez large autour de $k = 0$, la pulsation ω de l'onde est pratiquement proportionnelle au module du vecteur d'onde

$$\omega \simeq c\,|k|$$

pour k petit, où $c = \omega_o\,l$ est la vitesse du son dans le cristal.



Modes normaux

Les équations (E) donnent les déplacements x_q en fonction du temps sont des équations d'oscillateurs harmoniques, mais ces oscillateurs sont couplés. Les résultats du paragraphe précédent permettent de trouver facilement des *variables normales*, combinaisons linéaires des x_q, qui obéissent à des équations d'oscillateurs harmoniques découplés, que l'on appelle les **modes normaux** ou **modes propres** de vibration du système.
Posons en effet

$$\xi(k,t) = \sum_{q=1}^{N} \exp(ik\,q\,l)\,x_q(t)$$

En prenant successivement pour k les N valeurs permises données par (*) et (**), on définit N variables ξ. On peut voir que chacune d'elles est régie par l'équation

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\,\xi(k,t) = -[\omega(k)]^2\,\xi(k,t) \qquad (EN)$$

où $\omega(k)$ est donné par la relation de dispersion : on obtient bien N équations d'oscillateurs harmoniques découplées.
Pour obtenir ces équations, multiplions les deux membres de l'équation (E) par $\exp(ik\,q\,l)$ et sommons sur q de 1 à N.

$$\sum_{q=1}^{N} \frac{d^2x_q}{dt^2}\,\exp(ik\,q\,l) = -\omega_o^2 \sum_{q=1}^{N}(2x_q - x_{q+1} - x_{q-1})\,\exp(ik\,q\,l)$$

$$\sum_{q=1}^{N} \frac{d^2x_q}{dt^2}\,\exp(ik\,q\,l) = -\omega_o^2 \left[\sum_{q=1}^{N} 2x_q\,\exp(ik\,q\,l) - \sum_{q=1}^{N} x_{q+1}\,\exp(ik\,q\,l) - \sum_{q=1}^{N} x_{q-1}\,\exp(ik\,q\,l)\right]$$

Le premier membre et le premier terme du second membre donnent directement $\xi(k,t)$. Pour les deux derniers termes, il faut calculer les sommes

$$\sum_{q=1}^{N} x_{q+1}\,\exp(ik\,q\,l) = \exp(ik\,l) \sum_{q=1}^{N} \exp(ik(q+1)l)\,x_{q+1} \qquad (1)$$

$$\sum_{q=1}^{N} x_{q-1}\,\exp(ik\,q\,l) = \exp(ik\,l) \sum_{q=1}^{N} \exp(ik(q-1)l)\,x_{q-1} \qquad (2)$$

Or, on a imposé

$$x_{N+1} = x_1$$

et le fait que k vérifie (*) implique $\exp(ik\,N\,l)$ de sorte que (1) donne

$$\sum_{q=1}^{N} \exp(ik(q+1)l)\, x_{q+1}(t) = \xi(k,t)$$

La somme à calculer dans (2) fait intervenir x_o, déplacement de l'atome précédent immédiatement M_1 dans la chaîne, c'est-à-dire $x_o = x_N$. Le coefficient de x_o est égal à 1, comme celui de x_N : on obtient donc aussi $\xi(k,t)$. En définitive,

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\,\xi(k,t) = -\omega_o^2\,(2 - e^{-ikl} - e^{ikl})\,\xi(k,t)$$

ce qui équivaut à (EN).

3.2.2 Modes normaux d'un cristal tridimensionnel

Les notions et résultats que nous venons d'introduire sur un exemple simple se généralisent aux cristaux à trois dimensions.

Approximation harmonique et modes normaux

Repérons chacun des N atomes ou ions du cristal par un vecteur $r_{i=1,\vec{2},...,N}$ caractérisant son écart par rapport à sa position d'équilibre ; on notera $r_{i\alpha}(\alpha = x,y,z)$ les composantes cartésiennes de $\vec{r_i}$. Comme les atomes s'écartent peu de leur position d'équilibre, l'énergie potentielle $U(\vec{r_1},\vec{r_2},...,\vec{r_N})$ du cristal peut être développée en puissances des 3N variables $r_{i\alpha}$. Les termes du premier ordre sont nuls, car le point $\vec{r_1} = \vec{r_2} = ... = \vec{r_N} = \vec{0}$ autour duquel s'effectue le développement est un minimum de U. En posant

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r_{i\alpha}\partial r_{i\beta}}(\vec{0},\vec{0},...,\vec{0}) \doteq K_{i\alpha,i\beta}$$

on peut écrire

$$U(\vec{r_1},\vec{r_2},...,\vec{r_N}) \simeq -U_o + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N}\sum_{\alpha,\beta=x,y,z} K_{i\alpha,j\beta}\, r_{i\alpha}\, r_{j\beta}$$

où $U_o > 0$ est l'énergie de liaison totale du cristal.
A cette approximation harmonique, les vibrations des N atomes du cristal sont décrites comme un système de 3N oscillateurs harmoniques à une dimension couplés : les termes "diagonaux" de l'expression précédente, en $K_{i\alpha,i\alpha}r_{i\alpha}r_{i\beta}$, correspondent aux forces de rappel élastiques de ces 3N oscillateurs, et les termes "non diagonaux" dans lesquels $(i,\alpha) \neq (j,\beta)$ sont responsables du couplage.
On peut montrer de façon générale qu'il existe toujours[3] des variables normales $\rho_{i\alpha}$, combinaisons linéaires des $r_{i\beta}$, qui permettent d'écrire la formule précédente sous la forme

$$U = -U_o + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=x,y,z} \widetilde{K_{i\alpha}}\,\rho_{i\alpha}^2$$

Comme $-U_o$ est le minimum de U, les coefficients $\widetilde{K_{i\alpha}}$ sont tous positifs. On a donc maintenant, dans le cadre de la même approximation que ci-dessus, un système de 3N oscillateurs harmoniques à une dimension découplés, c'est-à-dire indépendants les uns des autres ; ce sont les modes normaux de vibration du cristal.

[3]La matrice $3N \times 3N$ constituée par les coefficients $K_{i\alpha,i\beta}$ est réelle et symétrique. Elle est donc diagonalisable, et ses valeurs propres sont réelles.

Caractérisation des modes normaux

Les modes normaux correspondent à des vibrations collectives de l'ensemble des atomes du cristal. Si l'on impose des conditions aux limites périodiques, à chaque mode normal est d'abord associé un vecteur d'onde $\vec{k}$ de la forme

$$\vec{k} = \frac{p_1}{N_1}\vec{b_1} + \frac{p_2}{N_2}\vec{b_2} + \frac{p_3}{N_3}\vec{b_3}$$

$\vec{b_1}$, $\vec{b_2}$ et $\vec{b_3}$ sont les vecteurs de base du réseau réciproque du cristal [4] ; N_1, N_2 et N_3 sont des nombres très grands, d'ordre $N^{1/3}$ tels que $N_1, N_2, N_3 = N$; p_1, p_2, p_3 sont des entiers positifs, négatifs ou nuls. Si l'on restreint en outre $\vec{k}$ à la première zone de Brillouin du réseau réciproque, le nombre de vecteurs $\vec{k}$ permis est égal au nombre N de noeuds du réseau cristallin.
Mais, dans le cristal à trois dimensions, à chaque vecteur d'onde permis sont associés trois modes normaux, différant les uns des autres par la *polarisation* de la vibration, c'est-à-dire la direction dans laquelle se fait le déplacement des atomes au passage de l'onde, par rapport au vecteur d'onde $\vec{k}$. On les repèrera par un indice λ prenant les trois valeurs 1,2,3.
La pulsation ω associée à un mode normal dépend en général du vecteur d'onde $\vec{k}$ et de la polarisation (λ) de ce mode

$$\omega = \omega_\lambda(\vec{k})$$

On dit que la relation de dispersion possède trois *branches* distinctes.

Relation de dispersion pour les modes de petit vecteur d'onde

Lorsque le vecteur d'onde $\vec{k}$ est suffisamment petit en module, plus précisément lorsque

$$|\vec{k}| \ll \frac{\pi}{l}$$

où l est l'ordre de grandeur du pas du réseau, le mode normal correspondant est pratiquement insensible à la structure discontinue du cristal, car sa longueur d'onde $2\pi/|\vec{k}|$ est grande devant ls distances entre atomes voisins. Pour de tels modes normaux, le cristal se comporte comme un milieu continu. Les ondes de vibration d'un milieu continu sont des **ondes sonores**, qui obéissent à l'équation de propagation

$$\Delta n - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} = 0$$

$n(\vec{r}, t)$ désigne ici par exemple l'écart algébrique de la densité des particules, au point $\vec{r}$ et à l'instant t, par rapport à sa valeur au repos ; c est la vitesse du son dans le cristal (pris isotrope, pour simplifier).

En effet, reprenons pour simplifier le mode unidimensionnel. La densité de particules (par unité de longueur) y est égale à $1/l$ en valeur moyenne. L'écart par rapport à cette valeur moyenne s'écrit, au voisinage du point d'abscisse q_l

$$n(q_l, t) = \frac{1}{l + x_q - x_{q-1}} - \frac{1}{l} \simeq -\frac{x_q - x_{q-1}}{l^2}$$

Les équations (E) donnent

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} n(q_l, t) = \omega_o^2 \left[(n((q+1)l, t) - n(q\,l, t)) - (n(q\,l, t) - n((q-1)l, t))\right]$$

[4] Le réseau réciproque est constitué par les extrémités des vecteurs $\vec{K}$ tels que $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$ pour tous les $\vec{r}$ du réseau direct. Ceci conduit à des vecteurs du type $\vec{b_1} = 2\pi \frac{\vec{a_2}\wedge\vec{a_3}}{\vec{a_1}\cdot(\vec{a_2}\wedge\vec{a_3})}$. C'est un réseau de paramètre $2\pi/a$ dont la maille élémentaire de Wigner-Seitz constitue la première zone de Brillouin.

Pour des vibrations dont la longueur d'onde $2_p i/|\vec{k}|$ est grande devant l, on peut considérer que

$$\frac{1}{l}\,[n((q+1)l,t) - n(q\,l,t)]$$

est la dérivée par rapport à l'abscisse x de la fonction $n(x,t)$ où x est une variable pratiquement continue. C'est donc la dérivée seconde de n par rapport à x qui apparaît au second membre de l'égalité précédente, ce qui s'écrit donc

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} n(x,t) = \omega_o^2 l^2 \,\frac{\partial^2}{\partial x^2} n(x,t)$$

d'où l'équation obtenue.

L'équation de propagation

$$\Delta n - \frac{1}{c^2}\,\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} = 0$$

admet pour solutions des ondes progressives sinusoïdales de la forme

$$n(\vec{r},t) = n_o \,\exp i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)$$

à condition que la pulsation soit liée au vecteur d'onde par

$$\omega = c\,|\vec{k}|$$

En réalité, un solide peut être le siège d'ondes sonores *transversales* (oscillations du milieu dans une direction perpendiculaire au vecteur $\vec{k}$ qui donne la direction de propagation de l'onde) aussi bien que *longitudinales* (oscillations parallèles à $\vec{k}$). Les vitesses de propagation c_t et c_l des ondes transversales et longitudinales sont le plus souvent différentes, de sorte que la relation de dispersion comporte deux *branches acoustiques* différentes caractérisées respectivement par (*)

$$\omega_t(\vec{k}) = c_t\,|\vec{k}|$$

$$\omega_l(\vec{k}) = c_l\,|\vec{k}|$$

La branche transversale est double, car il existe deux directions indépendantes dans le plan perpendiculaire au vecteur $\vec{k}$; on retrouve donc les trois branches introduites de manière plus générale au paragraphe précédent.

3.3 Quantification des modes normaux de vibration

3.3.1 Expression générale des propriétés du cristal à l'approximation harmonique

Dans le domaine des faibles écarts par rapport à leur position d'équilibre, (approximation harmonique), l'étude des N atomes constituant le cristal à trois dimensions se ramène à celle d'un système de 3N oscillateurs harmoniques indépendants, les modes normaux de vibration.
Comme le nombre d'oscillateurs indépendants reste toujours égal à 3N, le comportement de la chaleur spécifique à haute température, c'est-à-dire dans le domaine classique, est le même que dans le modèle d'Einstein : on retrouve la loi de Dulong et Petit. Mais le comportement à basse température va être très différent, puisqu'on a ici un spectre de pulsations ω possibles, et non plus une pulsation unique ω_E.
Chaque mode normal est repéré par un vecteur d'onde $\vec{k}$ et une polarisation (λ). Un état quantique

microscopique du système est donc caractérisé par 3N entiers positifs ou nuls $n(\vec{k}\lambda)$ et son énergie s'écrit

$$E(n_{\vec{k}\lambda}) = -U_o + \sum_{\vec{k},\lambda} \left(n(\vec{k}\lambda) + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_\lambda(\vec{k})$$

La somme sur $\vec{k}$ porte sur les N vecteurs d'onde permis, et la somme sur λ porte sur les trois polarisations possibles. La fonction de partition Z du système prend alors la forme

$$E = \exp(\beta U_o) \prod_{\vec{k},\lambda} z_{\vec{k}\lambda}$$

où

$$z_{\vec{k}\lambda} = \sum_{n(\vec{k},\lambda)}^{\infty} \exp -\beta(n(\vec{k},\lambda) + \frac{1}{2})\hbar\omega_\lambda(\vec{k})$$

est la fonction de partition du mode normal $(\vec{k},\lambda)$,

$$z_{\vec{k}\lambda} = \frac{\exp\left[-\beta\frac{\hbar\omega_\lambda(\vec{k})}{2}\right]}{1 - \exp\left[-\beta\beta\bar{\omega}_\lambda(\vec{k})\right]} = \frac{1}{2\,\sinh(\frac{\beta\hbar\omega_\lambda(\vec{k})}{2})}$$

On en déduit les propriétés du système

$$\overline{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = -U_o + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar\omega_\lambda(\vec{k}) + \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar\omega_\lambda(\vec{k}) \frac{1}{\exp\left[\frac{\hbar\omega_\lambda(\vec{k})}{k_B T}\right] - 1}$$

et sa capacité calorifique

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = k_B \sum_{\vec{k},\lambda} \left(\frac{\hbar\omega_\lambda(\vec{k})}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left[\frac{\hbar\omega_\lambda(\vec{k})}{k_B T}\right]}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_\lambda(\vec{k})}{k_B T}\right) - 1\right]^2} \qquad (**)$$

Comme les vecteurs $\vec{k}$ permis sont très proches les uns des autres, on peut remplacer la somme discrète sur $\vec{k}$ par une intégrale, à condition de diviser le volume infinitésimal $d\vec{k}$ de l'espace des $\vec{k}$ par celui de la maille élémentaire du réseau réciproque, $\frac{(2\pi)^3}{V}$, si V est le volume du cristal dans l'espace direct

$$\sum_{\vec{k}} \to \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k}$$

l'intégrale étant limitée à la première zone de Brillouin. On peut tout autant introduire la densité $\rho(\omega)$ de modes normaux : par définition, $\rho(\omega)\, d\omega$ est le nombre de modes normaux $(\vec{k},\lambda)$ dont la pulsation $\omega_\lambda(\vec{k})$ est comprise entre ω et $\omega + d\omega$. L'énergie moyenne s'écrit alors

$$\overline{E} = -E_o + \int_0^{\omega M} \rho(\omega)\, d\omega\, \frac{\hbar\omega}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1}$$

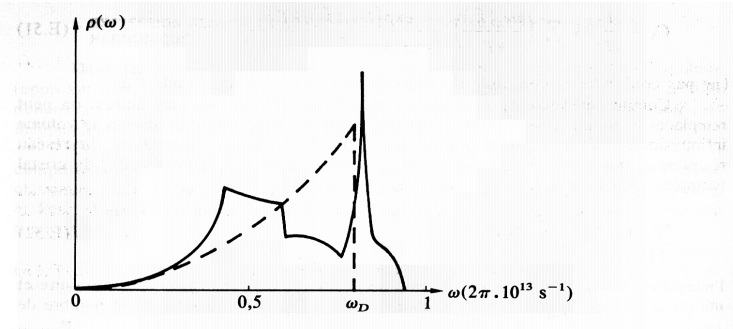
où

$$E_o = U_o - \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar\omega_\lambda(\vec{k}$$

est une constante indépendante de T qui prend en compte l'énergie de point zéro des 3N modes normaux[5] ; le nombre de modes normaux étant fini, l'intégrale sur la pulsation ω est bornée supérieurement à une valeur ω_M donnée par

$$\int_0^{\omega M} \rho(\omega) d\omega = 3N$$

La densité $\rho(\omega)$ de modes normaux peut être déterminée expérimentalement par diffusion inélastique de rayons X ou de neutrons. La figure suivante donne l'allure de la courbe ainsi obtenue.



Densité de modes normaux dans un cristal tel que l'aluminium. La courbe en trait plein schématise la densité déterminée expérimentalement, la courbe pointillée correspond à l'approximation de Debye

Sa forme, relativement compliquée, présente le plus souvent deux maximums : le plus étroit, qui se produit pour ω proche de la borne supérieure ω_M du spectre, correspond aux modes longitudinaux ; l'autre, plus large et situé vers $\omega_M/2$ ou $\omega_M/3$, provient principalement des modes transversaux. Pour les petites valeurs de la pulsation, la courbe démarre comme ω^2.

3.3.2 L'approximation de Debye

A haute température, chacun des termes de la somme présente dans l'expression (**) de C_v tend vers 1 ; comme ils sont au nombre de 3N, on retrouve comme on s'y attendait la loi de Dulong et Petit. D'autre part, une discussion nous avait permis de comprendre que ce sont ls modes normaux de faible pulsation qui dominent à basse température : lorsque l'énergie caractéristique k_BT décroît, la contribution des modes normaux dont la pulsation devient grande devant $\frac{k_BT}{\hbar}$ chute exponentiellement. Or, la relation de dispersion est connue dans ce domaine : elle est donnée par les formules simples (*).

Expression approchée des propriétés du système

L'approximation de Debye consiste à étendre à tous les modes normaux une relation de dispersion linéaire de la forme $\omega_\lambda(\vec{k}) = c_\lambda |\vec{k}|$. On obtient ainsi une interpolation approchée entre les hautes températures, où la forme de la relation de dispersion est sans importance, et les basses températures où les formes précédentes dominent.
Avec la relation de dispersion simple précédente, la densité $\rho_\lambda(\omega)$ de modes normaux de polarisation (λ) est donné via le nombre de modes normaux dont la pulsation est comprise entre ω et $\omega + d\omega$,

$$\rho_\lambda(\omega) d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \, dk$$

soit

$$\rho_\lambda(\omega) = \frac{4\pi V}{(2\pi c_\lambda)^3} \omega^2$$

[5] E_o est l'énergie de dissociation du cristal, énergie minimale à fournir (à température nulle) pour séparer les N atomes qui le constituent.

Dans l'expression donnant $\overline{E}$, la fonction à intégrer ne dépend pas de la polarisation des modes normaux : la densité de modes normaux s'écrit alors

$$\rho(\omega) = 2\rho_t(\omega) + \rho_l(\omega)$$

c'est-à-dire

$$\rho(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2\widetilde{c}^3}\,\omega^2$$

en définissant $\widetilde{c}$ par

$$\frac{2}{\widetilde{c}^3} = \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}$$

La *pulsation de coupure* ω_M, déterminée par la relation générale donnée au paragraphe précédent, devient ici la *pulsation de Debye* ω_D se déduisant aussitôt de la forme précédente de la densité des modes normaux

$$\int_0^{\omega D} \frac{3V}{2\pi^2\widetilde{c}^3}\,\omega^2 d\omega = 3N \;\Rightarrow\; \omega_D = \widetilde{c}\left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$$

et il est habituel d'introduire la *température de Debye* T_D par

$$k_B T_D = \hbar\omega_D$$

Avec l'approximation e Debye, l'énergie moyenne du cristal s'écrit

$$\overline{E} = -E_o + \frac{3V}{2\pi^2\widetilde{c}^3}\int_0^{\omega D} \frac{\hbar\omega^3\,d\omega}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1}$$

Introduisons la variable sans dimension $x = \hbar\omega/k_B T$:

$$\overline{E} = -E_o + 9Nk_BT, \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{TD/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

La capacité calorifique se calcule alors très facilement dans le modèle de Debye : il suffit de dériver l'expression de $\overline{E}$ avant le calcul précédent et d'effectuer le même changement de variable, d'où

$$C_v = 9Nk_B\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{TD/T} \frac{x^4 dx}{e^x - 1}$$

Discussion

A basse température, c'est-à-dire pour $T \ll T_D$, l'approximation de Debye devient pratiquement exacte. En effet, la contribution des modes normaux pour lesquels la relation de dispersion s'écarte de la forme simple

$$\omega_\lambda(\vec{k}) = c_\lambda|\vec{k}|$$

décroît exponentiellement avec T. Corrélativement, la borne supérieure des intégrales, T_D/T, devientt rès grande, et comme la fonction à intégrer est très rapidement décroissant à cause de l'exponentielle du dénominateur, on peut à moindre frais prolonger l'intégration jusqu'à l'infini ; les intégrales ainsi définies sont tabulées :

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

L'énergie moyenne s'écrit donc

$$\overline{E} \simeq -E_o + \frac{3}{5}\pi^4\, Nk_BT\left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$

pour $T \ll T_D$, et on déduit

$$C_v \simeq \frac{12}{5}\pi^4 N k_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \simeq 233,8.Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$

si $T \ll T_D$. Le comportement en T^3 de la chaleur spécifique aux basses températures est donc parfaitement reproduit dans le modèle de Debye. En ajustant les données expérimentales dans ce domaine, on peut déterminer pour chaque corps sa température de Debye T_D.

Corps	$\mathbf{T_D(K)}$	**Corps**	$\mathbf{T_D(K)}$
Na	150	Zn	234
K	100	Cd	120
Mg	318	Cr	460
Ca	230	Mn	400
B	1.250	Fe	420
Al	394	Pt	230
Si	625	$NaCl$	321
Pb	88	KCl	231
Ne	63	$NaBr$	227
Cu	315	KBr	173
Ag	215	KI	131

A haute température, lorsque la borne d'intégration T_D/T devient petite devant l'unité, on peut développer la fonction à intégrer au voisine de $x \sim 0$

$$\frac{x^4\, e^x}{(e^x-1)^2} \sim x^2$$

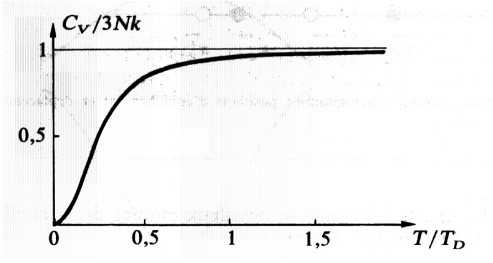
donc

$$\int_0^{TD/T} x^2 dx = \frac{1}{3}\left(\frac{T_D}{T}\right)^3$$

et on retrouve la loi de Dulong et Petit

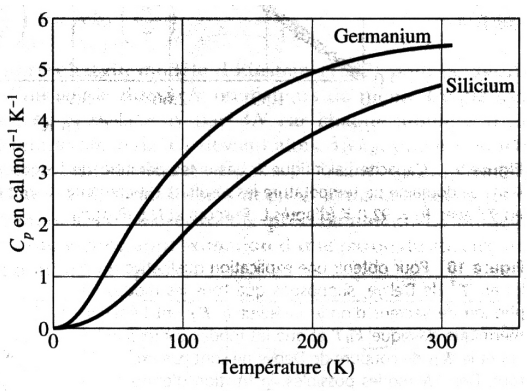
$$C_v = 3Nk_B \quad \text{pour } T \gg T_D$$

Aux températures intermédiaires, c'est-à-dire pour $T \sim T_D$, le modèle de Debye est seulement approché. Mais, comme les comportements à haute et basse température sont tous deux correctement reproduits, l'interpolation approchée entre ces eux domaines est forcément proche de la réalité.
La figure qui suit représente les variations de la chaleur spécifique avec la température dans l'approximation de Debye. Même si une confrontation précise des formules de Debye avec les données expérimentales fait apparaître des différences sensibles aux températures intermédiaires, il est clair que l'essentiel des phénomènes est compris et que la température de Debye, déterminée à partir du comportement à basse température, donne correctement l'échelle des variations de la chaleur spécifique d'un solide cristallin avec la température dans tout le domaine accessible.

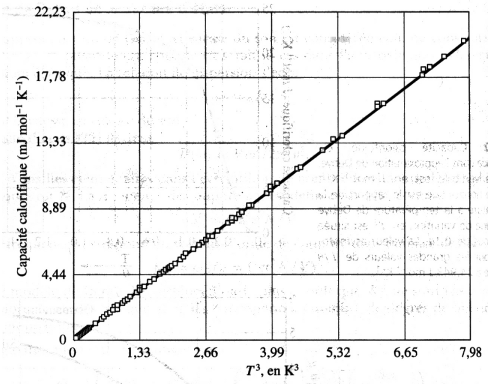


Pour préciser la signification de l'approximation de Debye, on peut comparer la densité de modes normaux déterminée expérimentalement avec la densité approchée du modèle de Debye, parabolique pour $\omega < \omega_D$ et nulle au-delà (cf. figure antéreure). On pourrait évidemment améliorer les résultats en utilisant la densité $\rho(\omega)$ expérimentale pour effectuer un calcul numérique à partir des formules générales du premier paragraphe.

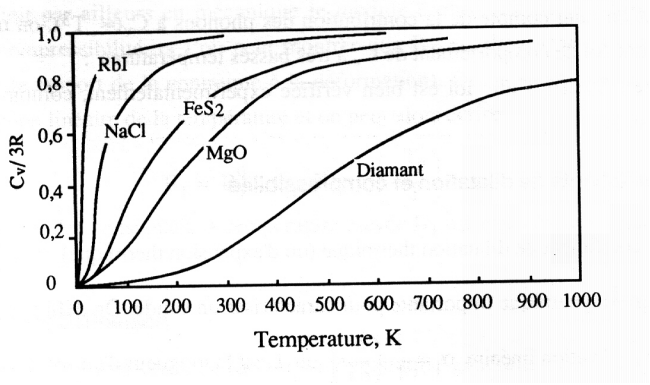
La figure suivante retrace l'évolution expérimentale des capacité calorifiques du silicium et du germanium.



La figure suivante concerne la capacité calorifique à basse température de l'argon solide, représentée en fonction de T^3 : dans ce domaine de températures, les résultats expérimentaux sont en excellent accord avec la loi de Debye en T^3 si l'on prend $\theta_o = 92,0\ K$.



La figure suivante donne la chaleur spécifique C_v de solides non métalliques en fonction de la température : on a pris 1/2 mole pour tous les composés sauf pour FeS_2 pour lequel on a pris 1/3 mole. La loi de Debye est particulièrement bien vérifiée.

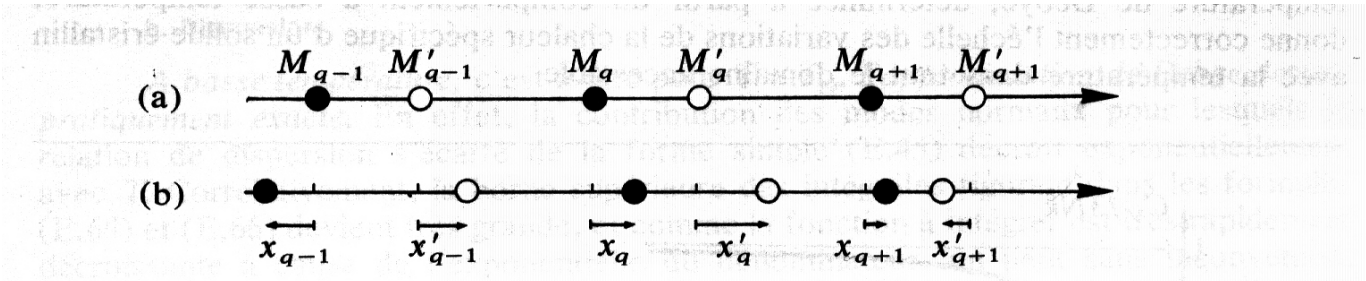


3.4 Cristaux à maille polyatomique

Jusqu'ici étaient considérés uniquement les cristaux dont la maille élémentaire est constituée d'un seul atome ou ion. Indiquons maintenant les modifications qu'apporte une maille polyatomique aux propriétés thermiques du cristal.

3.4.1 Un exemple très simple

Reprenons ici aussi un cristal unidimensionnel. Les atomes qui le constituent, toujours identiques, sont maintenant au nombre de 2N et disposés de la façon suivante : la moitié d'entre eux a pour positions d'équilibre les points d'abscisses $q\,l$ avec $q = 1, 2, ..., N$ et l le pas du réseau, et les N autres les points d'abscisses $q\,l + d$; la distance d étant supposée inférieure à $l/2$, les atomes sont groupés deux par deux, formant ainsi N mailles diatomiques.



« Cristal » à une dimension constitué de « mailles » diatomiques : positions d'équilibre (a) et déplacements des atomes (b).

Seules les interactions entre plus proches voisins seront prises en compte ; mais la force qui s'exerce à l'intérieur d'une maille (ie. entre deux atomes dont la distance à l'équilibre est d) est différente de celle qui s'exerce entre des atomes appartenant à deux mailles voisines (dont la distance est $l - d$ à l'équilibre.

Si x_q et x'_q désignent les écarts à l'équilibre des deux atomes de la maille (q), les équations du mouvement s'écrivent

$$m\frac{d^2x_q}{dt^2} = -K_1(x_q - x'_q) - K_2(x_q - x_{q-1})$$

$$m\frac{d^2x'_q}{dt^2} = -K_1(x'_q - x_q) - K_2(x'_q - x_{q+1})$$

avec $K_1 \neq K_2$. Elles admettent à nouveau des solutions en ondes progressives, caractérisées ici par[6]

$$x_q(t) = a.\exp i(k.q\,l - \omega t)$$

$$x'_q(t) = a'.\exp i(k.q\,l - \omega t)$$

En effet, si l'on reporte ces expressions dans les équations du mouvement, on aboutit à un système de deux équations couplées pour les amplitudes

$$[m\omega^2 - (K_1 + K_2)]\,a + [K_1 + K_2.e^{-k\,l}]\,a' = 0$$

$$[K_1 + K_2.e^{ik\,l}]\,a + [m\omega^2 - (K_1 + K_2)]\,a' = 0$$

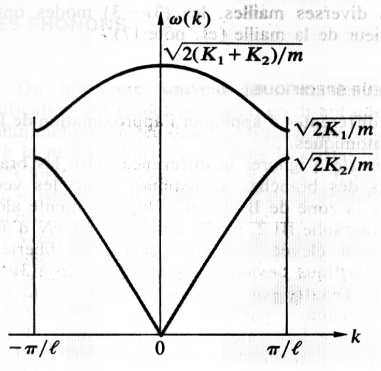
Ce système homogène n'admet de solution non triviale que si le déterminant de ses coefficients est nul

$$\left(m\omega^2 - (K_1 + K_2)\right)^2 = |K_1 + K_2.e^{-ik\,l}|^2$$

Cette équation, considérée comme une équation en ω, admet deux racines positives,

$$\omega = \left(\frac{1}{m}(K_1 + K_2) \pm \frac{1}{m}\sqrt{K_1^2 + K_2^2 + 2K_1K_2\cos kl}\right)^{1/2}$$

Les conditions aux limites périodiques donnent encore ici N valeurs permises pour le vecteur d'onde k, les mêmes que celles qui ont déjà été citée ; cependant, pour chacune de ces valeurs de k, il existe ici deux pulsations différentes : la relation de dispersion comporte deux branches distinctes, représentées sur la figure suivante.



Les deux branches de la relation de dispersion pour un « cristal » à une dimension constitué de « mailles » diatomiques (nous avons pris $K_1 > K_2$)

La branche inférieure, dite *branche acoustique*, est très semblable à la courbe unique que nous avions précédemment obtenue : en particulier, pour $|\vec{k}| \ll \pi/l$, la pulsation ω est sur cette branche bien proportionnelle à $|\vec{k}|$.
La branche supérieure est appelée *branche optique* car les modes correspondants peuvent, dans les

[6]Dans la notation complexe utilisée, le rapport a'/a est à priori un complexe, dont le module et l'argument donnent respectivement le rapport des amplitudes et le déphasage entre les oscillations des deux atomes d'une même maille.

cristauc ioniques notamment, être excités par des ondes électromagnétiques ; sur cette branche, la pulsation ω ne s'annule jamais et la tangente en $k = 0$ est horizontale, c'est-à-dire que ω est pratiquement indépendante de k pour $k \sim 0$.
Pour $|\vec{k}| \ll \pi/l$,

$$\cos kl \sim 1 - \frac{1}{2}k^2l^2$$

d'où

$$\omega_- = \sqrt{\frac{K_1K_2}{2m(K_1+k_2)}}\,|\vec{k}|l$$

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{2(K_1+K_2)}{m}} + \mathcal{O}(k^2l^2$$

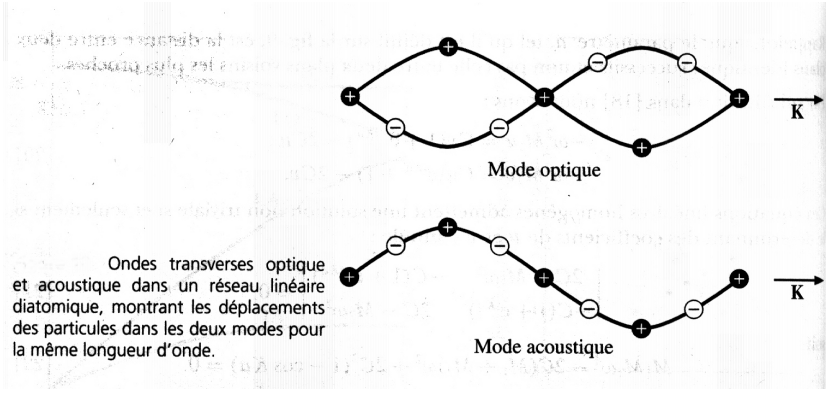
Quant au rapport a'/a des amplitudes complexes de x'_q et x_q, il vaut

$$\frac{a'}{a} = \mp\frac{K_1 + K_2.e^{ikl}}{|K_1 + K_2.e^{ikl}|}$$

et devient donc, pour $|\vec{k}|$ petit,

$$\left(\frac{a'}{a}\right)_{\mp} \simeq \pm 1$$

si $|\vec{k}| \ll \pi/l$.
La branche acoustique (signe supérieur) correspond alors à des vibrations en phase pour les deux atomes d'une même maille, qui oscille "en bloc" sans se déformer ; pour la branche optique (signe inférieur), les deux atomes vibrent en opposition de phase, c'est-à-dire que la maille se dilate et se rétrécit périodiquement.

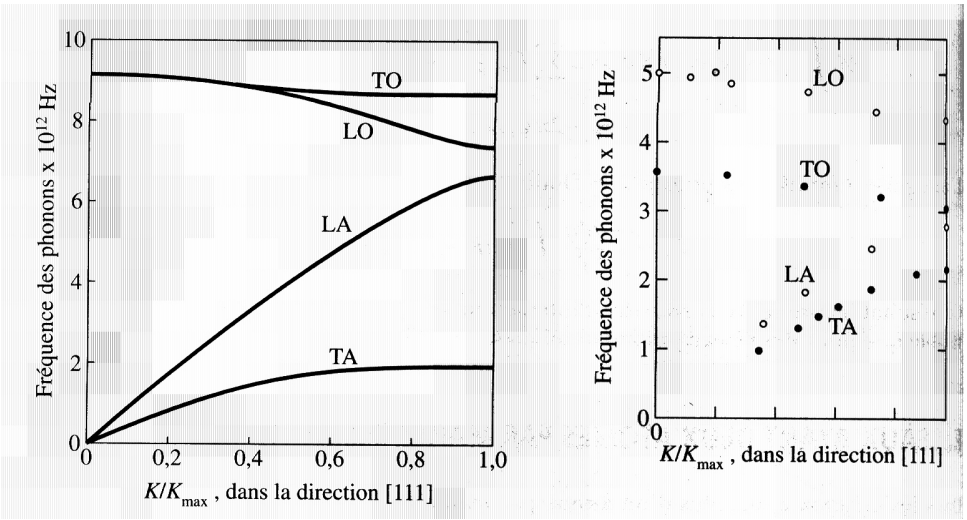


Ondes transverses optique et acoustique dans un réseau linéaire diatomique, montrant les déplacements des particules dans les deux modes pour la même longueur d'onde.

3.4.2 Généralisation

Dans un cristal à trois dimensions, une maille polyatomique a pour principal effet d'induire des branches optiques dans la relation de dispersion des modes normaux. Leur nombre doit, évidemment, ajouté à celui des branches optiques, redonner le nombre total de degrés de liberté du réseau cristallin. Si nous notons toujours N le nombre de mailles du cristal, il existe N vecteurs d'onde $\vec{k}$ permis par les conditions périodiques, et non équivalents. Si ν est le nombre d'atomes ou d'ions constituant un maille, la nombre total de degrés de liberté du réseau vaut $3\nu N$. Il y a donc 3ν modes normaux distincts pour chaque vecteur d'onde $\vec{k}$ permis, c'est-à-dire 3ν branches pour la relation de dispersion $\omega_\lambda(\vec{k})$ avec $\lambda = 1, 2, ...3\nu$. Trois d'entre elles sont des branches acoustiques, sur lesquelles ω est linéaire en $|\vec{k}|$

pour $|\vec{k}|$ petit ; les $(3\nu - 3)$ autres branches sont du type optique, la pulsation y est partout non nulle et elle devient indépendante de $|\vec{k}|$ pour $|\vec{k}|$ suffisamment petit. On peut représenter les trois modes normaux acoustiques comme des vibrations déplaçant en bloc les diverses mailles ; les $(3\nu - 3)$ modes optiques correspondent aux vibrations à l'intérieur de la maille.



La figure précédente représente les courbes de dispersion des phonons pour le germanium à 80 K (courbe de gauche) et pour KBr à 90 K (courbe de droite). Ces résultats sont obtenus par diffusion inélastique de neutrons.

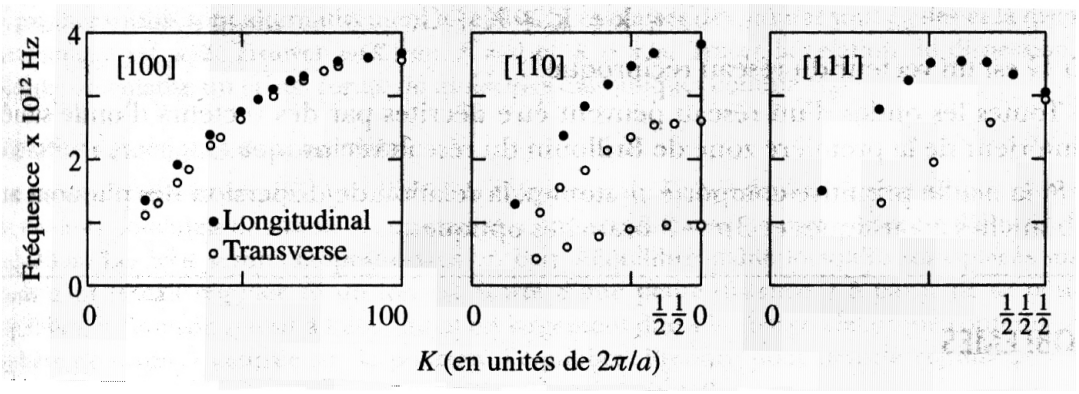
La diffusion inélastique des neutrons avec émission ou absorption d'un phonon est la méthode idéale de détermination expérimentale du spectre des phonons $\omega(\vec{K})$. La méthode n'est pas applicable en cas de forte absorption des neutrons par les noyaux du cristal. La largeur angulaire du faisceau diffusé permet aussi d'obtenir la durée de vie du phonon. Un neutron voit le réseau cristallin par interaction avec les noyaux des atomes. La cinématique de la diffusion d'un faisceau de neutrons par un réseau cristallin est décrite par la relation générale de conservation du vecteur d'onde

$$\vec{k} + \vec{G} = \vec{k'} \pm \vec{K}$$

et par la condition de conservation de l'énergie. Ici, $\vec{K}$ est le vecteur d'onde du phonon créé (+) ou absorbé (-) au cours du processus, et $\vec{G}$ un vecteur quelconque du réseau réciproque. Pour un phono, on choisit $\vec{G}$ de sorte que $\vec{K}$ appartienne à la première zone de Brillouin.
L'énergie cinétique du neutron incident est $p^2/2m_n$; la quantité de mouvement $\vec{p}$ est donnée par $\hbar\vec{k}$ où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde du neutron : par conséquent, $\hbar^2k^2/(2m_n)$ est l'énergie cinétique du photon incident. Si $\vec{k'}$ est le vecteur d'onde du neutron diffusé, l'énergie de ce neutron est $\hbar^2k'^2/(2m_n)$, et la loi de conservation s'écrit

$$\frac{\hbar^2k^2}{2m_n} = \frac{\hbar^2k'^2}{2m_n} \pm \hbar\omega$$

où $\hbar\omega$ est l'énergie du phonon créé (+) ou absorbé (-) au cours du processus.
Pour obtenir la relation de dispersion à partir de ces deux lois de conservation, il faut trouver expérimentalement le gain ou la perte d'énergie des neutrons diffusés en fonction de la direction de diffusion $\vec{k} - \vec{k'}$. Les résultats pour le germanium et KBr sont présentés ci-dessus. La figure qui suit présente la courbe de dispersion du sodium pour des phonons se propageant dans trois directions, à 90 K.



3.4.3 Calcul approché de la chaleur spécifique

On peut envisager deux façons différentes d'appliquer l'approximation de Debye à un cristal constitué de mailles polyatomiques.
La méthode la plus simple consiste à ignorer la différence entre les branches optiques et les portions non linéaires des branches acoustiques (pour les vecteurs d'ondes $\vec{k}$ se rapprochant de la zone de Brillouin). On se contente de remplacer alors N dans les formules précédentes par le nombre total νN d'atomes du cristal. A une température suffisamment élevée, les $3\nu N$ degrés de liberté sont classiques, de sorte que la capacité calorifique devient constante et égale à $3\nu N k_B$, en accord avec la loi de Dulong et Petit. D'autre part, le comportement de la chaleur spécifique à basse température est inchangé par rapport au cas où $\nu = 1$ (maille monoatomique). En effet, le facteur ν que l'on rajoute dans la formule

$$C_v = \frac{12}{5}\pi^4 \nu N k_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$

est compensé par un facteur égal dans T_D^3 au dénominateur dû à l'expression de la température de Debye

$$k_B T_D = \hbar\omega_D = \hbar c \left(\frac{6\pi^2 \nu N}{V}\right)^{1/3}$$

Ceci est compréhensible physiquement : à basse température, seules trois branches acoustiques contribuent de façon significative à la capacité calorifique.
Dans la seconde méthode, on traite de façon différente (et plus appropriée) les branches optiques. On garde - sans la modifier - la contribution des branches acoustiques calculées avec le nombre N de mailles du cristal. On calcule celle des branches optiques dans le modèle d'Einstein, c'est-à-dire que l'on approche la fonction $\omega(k)$ caractérisant une branche optique par une constante ω_{opt} indépendante de k, dont la valeur (intermédiaire entre le minimum et le maximum de ω sur la branche) est déterminée ensuite par ajustement des données expérimentales pour le cristal considéré. Chaque branche optique ajoute alors à la capacité calorifique un terme de la forme vue dans la première section, deuxième paragraphe, de ce chapitre.

$$C_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T}\right)^2 \frac{1}{2\sinh\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T}} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T})}{(\exp(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T})-1)^2}$$

Comme il y a $(3\nu - 3)$ branches optiques, la capacité calorifique totale est la somme de l'expression obtenue dans la troisième partie de ce chapitre

$$C_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{TD/T} \frac{x^4 dx}{e^x - 1}$$

et de[7]

$$C_v^{(opt)} = (3\nu - 3)\, N k_B \left(\frac{\hbar\omega_{opt}}{2k_B T}\right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \frac{\hbar\omega_{opt}}{2k_B T}}$$

A basse température, $C_v^{(opt)}$ tend vers zéro exponentiellement et la contribution acoustique est seule présente. A haute température, l'expression précédente tend vers $(3\nu - 3)Nk_B$; en aojoutant $3Nk_B$ provenant des branches acoustiques, on retrouve à nouveau $3\nu N k_B$, c'est-à-dire la loi de Dulong et Petit, puisque νN est le nombre total d'atomes ou d'ions du cristal. C'est évidemment aux températures intermédiaires que cette seconde méthode s'avère meilleure que la première.

3.5 Les phonons

On interprète souvent les formules de la troisième partie de ce chapitre, provenant de la quantification des modes normaux, en disant que les excitations collectives d'un réseau cristallin mettent en jeu des *quasiparticules* nommées *phonons* puisqu'elles sont liées à la propagation du son dans le cristal - du moins celles qui correspondent aux grandes longueurs d'onde (cf. deuxième partie, deuxième section). Il ne s'agit pas de véritables particules en cel qu'elles n'existent que dans la mesure où le cristal leur fournit son support matériel.
Voici comment s'exprime, en langage particulaire, les résultats de la première section de la troisième partie : le cristal contient un gaz parfait de phonons. Un mode normal de vecteur $\vec{k}$, de polarisation (λ) et de pulsation $\omega_\lambda(\vec{k})$, est un état individuel possible pour les phonons. Un phonon qui se trouverai dans cet état possèderait l'impulsion

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$

(λ) caractérisant son état de spin, et son énergie serait de

$$\varepsilon_{lambda}(\vec{p}) = \hbar\omega_\lambda(\vec{k})$$

Si le mode normal $(\vec{k}, \lambda)$ est excité de telle sorte qu'il ait l'énergie

$$\left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_\lambda(\vec{k})$$

on dira que l'état individuel qui correspond est occupé par n phonons. La densité d'états individuels $\rho_\phi(\varepsilon)$ est, à un facteur trivial près (lié au passage $\varepsilon = \hbar\omega$), égale à la densité de modes normaux

$$\rho_\phi(\varepsilon) = \frac{1}{\hbar}\,\rho\left(\frac{\varepsilon}{\hbar}\right)$$

Les phonons étant indiscernables, un état microscopique du gaz qu'ils constituent est caractérisé par un ensemble de nombres d'occupation $\{n_{\vec{p}\lambda}\}$ pour les divers états individuels possibles [8] Comme les phonons sont indépendants (gaz parfait), l'énergie correspondant à cet état est de la forme

$$E = -E_o + \sum_{\vec{p},\lambda} n_{\vec{p}\lambda}\, \varepsilon_\lambda(\vec{p})$$

Mais les états individuels possibles pour les phonons sont en nombre limité, contrairement à ce qui se passe pour un gaz de particules ordinaires : il y a seulement N valeurs permises pour l'impulsion $\vec{p}$

[7] On prend ici, pour simplifier, la même pulsation ω_{opt} pour les $(3\nu - 3)$ branches optiques.
[8] $n_{\vec{p}\lambda}$ est le nombre de phonons se trouvant dans l'état individuel $(\vec{p}, \lambda)$.

(autant que de noeuds dans le cristal), et donc 3N états individuels. Ceci fixe pour l'énergie individuelle une borne supérieure ε_M donnée par

$$\int_0^{\varepsilon M} \rho_\phi(\varepsilon) d\varepsilon = 3N$$

Pour retrouver les formules de la troisième partie (première section), et notamment l'expression de l'énergie moyenne $\overline{E}$, il faut admettre que le nombre d'occupation moyen, à la température T, d'un état individuel d'énergie ε a pour expression

$$< n(\varepsilon, T) >= \frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon}{k_B T} - 1}$$

Cette formule porte le nom de distribution de Bose-Einstein, prise ici pour un potentiel chimique nul. Les phonons sont, comme les photons, des bosons dontle nombre total n'est pas conservé.
Bien qu'il s'agisse d'une simple reformulation de résultats, la notion de phonon s'avère très utile car elle fournit une interprétation commode de la quantification des modes normaux de vibration du cristal. Elle facilite en outre la compréhension de phénomènes plus compliqués : on peut traiter les corrections à l'approximation harmonique comme résultat d'interactions entre les phonons (les effets d'anharmonicité couplent les modes normaux) et décrire les transferts d'énergie entre les gaz d'électrons d'un métal et le réseau d'ions comme provenant d'interactions entre les électrons et les phonons (celles-ci sont à l'origine de la résistance électrique du métal). Il est même possible de mettre expérimentalement en évidence les phonons, notamment par diffusion inélastique de neutrons lents : lorsqu'un neutron incident excite un mode normal de vecteur d'onde $\vec{k}$ et de pulsation ω - c'est-à-dire crée un photon d'impulsion $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ et d'énergie $\varepsilon = \hbar\omega$ -, son impulsion diminue de $\hbar\vec{k}$ et son énergie de $\hbar\omega$.
Dans l'approximation de Debye, l'énergie ε d'un phonon est simplement proportionnelle à son impulsion. Les phonons apparaissent alors comme très semblables aux photons, la vitesse du son dans le cristal remplaçant la vitesse de la lumière. Cependant, cette proportionnalité entre énergie et impulsion, exacte et toujours valable pour les photons (qui sont de véritables particules de masse nulle), est seulement approchée pour les phonons : sa validité est restreinte aux phonons acoustiques de faible impulsion (c'est-à-dire aux quasiparticules associées aux modes normaux acoustiques de petit vecteur d'onde).

3.5.1 Interactions anharmoniques dans les cristaux

Dans la théorie des vibrations du réseau ici étudiée, l'expression de l'énergie potentielle a été limitée aux termes quadratiques par rapport au déplacement relatif des atomes. Ceci constitue la théorie harmonique, dont les principales conséquences sont les suivantes

- il n'y a pas de dilatation thermique
- les constantes d'élasticité adiabatiques et isothermes sont égales
- les constantes élastiques sont indépendantes de la pression et de la température
- la capacité calorifique devient constante aux températures élevées
- deux ondes élastiques n'interagissent pas ; une onde unique ne s'amortit pas et ne change pas de forme au cours du temps

Dans les cristaux réels, aucune de ces lois n'est rigoureusement satisfaite. Les écarts peuvent être attribués au fait que l'on a négligé les termes anharmoniques (de degré supérieur à deux) par rapport aux déplacements interatomiques.
Parmi les plus belles expériences mettant en évidence les effets anharmoniques, citons les expériences d'interactions entre deux phonons pour un produire un troisième à la fréquence $\omega = \omega_1 + \omega_2$.

3.6 Cas particulier des métaux

Dans un métal, au zéro absolu, le potentiel chimique relatif à un électron de conduction est appelé *énergie de Fermi* ε_F ; les électrons de conduction remplissent tous les états dont l'énergie est inférieure à ε_F.

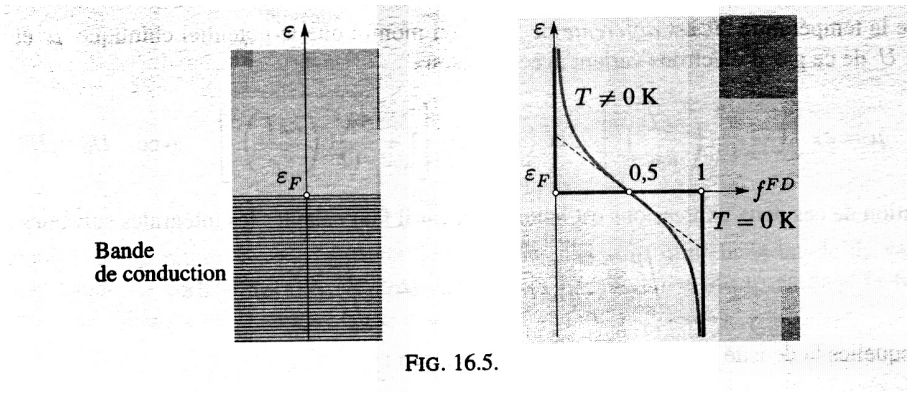


FIG. 16.5.

L'énergie de Fermi ε_F et l'énergie moyenne $\overline{\varepsilon}$ par électron de conduction, à 0 K, sont reliées au nombre d'électrons par unité de volume n_v par

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e}\,(3\pi^2 n_v)^{2/3}$$

$$\overline{\varepsilon} = \frac{3}{5}\,\varepsilon_F$$

Pour le montrer, écrivons que le nombre total N d'électrons de conduction est relié au nombre d'états entre l'énergie du niveau fondamental et ε_F. Le nombre d'états, dont l'énergie est inférieure à ε_F, est celui correspondant à une quantité de mouvement de norme inférieure à p_F tel que

$$\varepsilon_F = \frac{pF^2}{2m_e}$$

Il vient, puisqu'un état microscopique à trois dimensions occupe h^3 dans l'espace des phases et qu'un électron a deux états de spin différents,

$$N = 2 \times \frac{V \times \frac{4}{3}\pi p_F^3}{h^3} = V\,\frac{8\pi}{3}\,\left(\frac{2m_e\varepsilon_F}{h^2}\right)^{3/2}$$

On en déduit

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e}\,(3\pi^2 n_v)^{2/3}$$

Quant à l'énergie moyenne par électron, on l'obtient en calculant la valeur moyenne de ε sachant que le nombre d'états dont l'énergie est comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ est

$$2 \times \frac{V \times 4\pi p^2 dp}{h^3} \equiv 2 \times 2\pi V\,\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2}\,\varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

il vient

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{N}\int_0^{\varepsilon F} \varepsilon \times 4\pi V\,\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2}\,\varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{4\pi}{n_v}\,\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^{\varepsilon F}\varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

ce qui donne en remplaçant n_v par son expression en terme de ε_F,

$$\overline{\varepsilon} = \frac{8\pi}{5n_v}\,\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{3/2}\,\varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5}\,\varepsilon_F$$

Ordre de grandeur
Pour le cuivre monovalent, pour lequel chaque atome libère un électron $n_v = 85.10^{27}\ m^{-3} = 85\ nm^{-3}$, et

$$\varepsilon_F \simeq 7\ eV$$

$$\overline{\varepsilon} \simeq 4,2\ eV$$

Lorsque la température T est différente de 0 K, on montre que le potentiel chimique et l'énergie interne U de ce gaz d'électrons varient avec la température selon

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2\right]$$

$$U = U_o \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2\right]$$

où $U_o = N\overline{\varepsilon}$. L'obtention de ces deux expressions est laborieuse car nécessite le calcul des intégrales

$$N = \int_0^\mu \overline{N}(\varepsilon)\rho(\varepsilon)d\varepsilon$$

$$U = \int_0^\mu \overline{N}(\varepsilon)\,\varepsilon\,\rho(\varepsilon)d\varepsilon$$

dans lesquelles la densité d'états s'écrit

$$\rho(\varepsilon) = 2\pi(2S+1)\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} V\,\varepsilon^{1/2}$$

S étant le spin demi-entier du fermion exprimé en unités de $\hbar$. On en déduit la contribution du gaz d'électrons à la capacité thermique molaire du solide à volume constant

$$C_{vm}^{el} = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{U_o}{n}\,\frac{5\pi^2}{6}\,\left(\frac{k_B}{\varepsilon_F}\right)^2 \times T = \frac{U_o}{nT}\,\frac{5\pi^2}{6}\,\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2$$

Comme $U_o = \frac{3}{2}Nk_BT = \frac{3}{2}nRT$, il vient

$$C_{vm}^{el} = \frac{\pi^2}{2}R\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right) = \frac{\pi^2}{2}R\left(\frac{T}{T_F}\right)$$

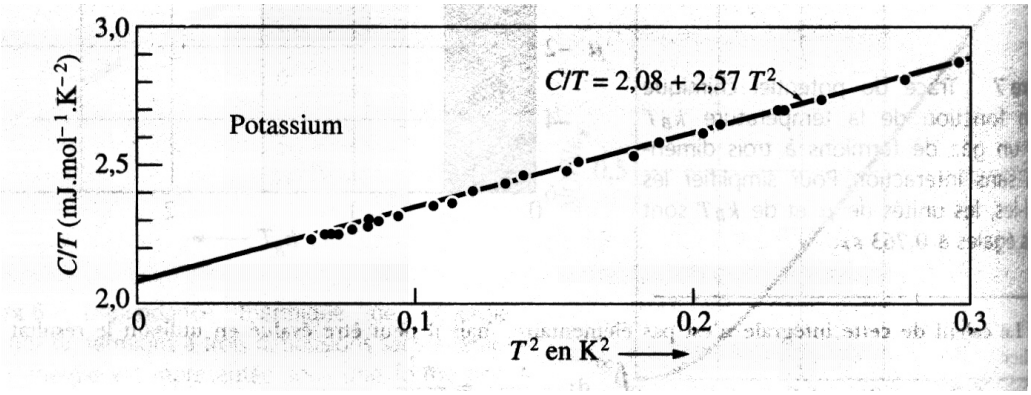
Ordre de grandeur
Pour le cuivre,

$$T_F \simeq 81.000\ K$$

d'où l'on peut calculer

$$C_{vm}^{el} = 0,15\ J.mol^{-1}$$

Ainsi, la contribution des électrons d'un métal à capacité thermique est négligeable devant celle de ses ions, qui est de l'ordre de $3R \sim 25\ J.mol^{-1}$ (loi de Dulong et Petit) : elle est donc très inférieure à la contribution $\frac{3}{2}R$ d'un gaz monoatomique non dégénéré.
A très basse température, la contribution électronique n'est plus négligeable devant celle du réseau, car cette dernière s'effondre comme le montre la loi de Debye en T^3 : elle devient même prépondérante.



3.7 Formalisme particulaire : BEC

3.7.1 Particularité des bosons

Dans l'état fondamental où l'énergie ε_i est minimale, la fonction de distribution de Bose-Einstein a pour valeur, en choisissant une valeur nulle pour cette énergie minimale,

$$\overline{N_o} = \frac{1}{\exp(-\beta\mu) - 1}$$

Notons que ce choix implique que $\mu < 0$, puisque $\overline{N_o} > 0$. Si $\beta\mu$ est suffisamment proche de zéro, le nombre $\overline{N_o}$ tend vers le nombre N de particules.

$$N = \frac{1}{1 - \beta\mu - 1} = -\frac{1}{\beta\mu}$$

soit

$$\mu = -\frac{k_B T}{N}$$

Par exemple, pour $N = N_A$, $T = 1\ K$,

$$\mu = -1,7.10^{-28}\ eV$$

Ainsi, lorsque $\beta\mu$ s'effondre, les bosons se rassemblent dans l'état fondamental. Notons bien que ce phénomène consiste en un rassemblement des particules sur un seul niveau d'énergie : le phénomène est donc différent du rassemblement en position que l'on observe lors de la condensation d'un gaz en liquide. Ce comportement grégaire des photons dans l'état fondamental a été prévu, en dehors de tout aspect expérimental, par Einstein en 1925 : on parle de condensation d'Einstein, ou condensation de Bose-Einstein (B.E.C., en anglais).

3.7.2 Température d'Einstein

Pour une densité de particules donnée n_v, la température d'Einstein T_E est la température pour laquelle le nombre de bosons N_e dans l'ensemble des états excités est pratiquement égal au nombre total N de bosons. Cependant, le nombre de bosons N_o dans l'état fondamental est, à cette température, suffisamment grand pour que l'on puisse prendre $\mu \sim 0$.
Le nombre de bosons dans l'ensemble des états excités s'obtient, en excluant l'état fondamental et en intégrant sur l'énergie entre la valeur 0 - pour laquelle la densité d'états $\rho(\varepsilon)$ est nulle - et l'infini. Ainsi,

$$N_e = \int_0^\infty \overline{N}\,\rho(\varepsilon)d\varepsilon = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{\exp(\beta\varepsilon) - 1}\,d\varepsilon$$

Sachant que

$$\int_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{e^x-1} \simeq 2,612 \times \frac{\pi^{1/2}}{2}$$

nous avons

$$N_e = 2,612 \times V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$$

Comme

$$2,612 \times V \left(\frac{2\pi m k_B T_E}{h^2}\right)^{3/2} \simeq N$$

il vient

$$T_E \simeq \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{N}{2,612.V}\right)^{2/3} \simeq 1,60.10^{-21} \frac{n_v^{2/3}}{M}$$

3.7.3 Mise en évidence

Les propriétés singulières de l'hélium 4, lorsque la température passe en-dessous de 2,17 K, furent interprétées en 1936 par London à l'aide de la notion de BEC : lorsque la température est suffisamment faible, les atomes de ^4He - qui sont des bosons ! - subissent une telle condensation et forment l'hélium II. Comme $M = 4\ g.mol^{-1}$, et $\rho = 0,146\ kg.cm^{-3}$, le calcul précédent donne la valeur théorique de

$$T_E \simeq 114,5 \times \frac{\rho^{2/3}}{M^{5/3}} \simeq 3,15\ K$$

Cette prévision théorique est remarquable, car le modèle théorique ne prend pas en compte les interactions entre particules, lesquelles ne sont pas négligeables dans un liquide à si basse température.
En 1998, on a pu mettre en évidence la BEC sur des atomes d'hydrogène freinés par des faisceaux laser et donc refroidis (à 200 nK) : la confirmation expérimentale est excellente.

Remarque
Paradoxalement, la condensation de Bose-Einstein a été observée en 1972 aussi sur des atomes d'hélium 3 par les américains Lee, Osheroff et Richardson, alors que ces particules sont des fermions. En réalité, à très basse température, les atomes se regroupent par paires et forment des entités qui se comportent comme des bosons[9].

3.7.4 Capacité thermique d'un gaz condensé de bosons

Comme l'énergie des bosons dans l'état fondamental est nulle, l'énergie interne d'un condensat de bosons se réduit à celle des bosons excités

$$U = \int_0^\infty \varepsilon\, \rho(\varepsilon) d\varepsilon = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\exp(\beta\varepsilon) - 1}$$

soit

$$U = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \frac{1}{\beta^{5/2}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}dx}{e^x-1}$$

et sachant que

$$\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x-1} = 1,340 \times \frac{3\pi^{1/2}}{4} \simeq 1,78$$

[9] Prix Nobel 1996

on obtient

$$U = 3,56.\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} (k_B T)^{5/2}$$

En introduisant la température d'Einstein, on en déduit

$$U = 0,77.Nk_B T_E \left(\frac{T}{T_E}\right)^{5/2}$$

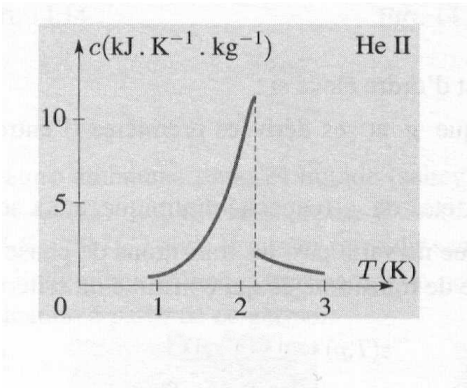
puis la capacité thermique à volume constant

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2} \times 0,77 \times Nk_B \left(\frac{T}{T_E}\right)^{3/2}$$

c'est-à-dire

$$C_v = 1,925.nR \left(\frac{T}{T_E}\right)^{3/2}$$

Ce calcul permet d'interpréter la courbe expérimentale de variation de C_v de l'hélium 4 lorsque $T < T_E$. Les écarts observés sont imputables aux interactions - non négligeables à ces températures - entre les atomes d'hélium.



3.8 Refroidissements par désaimantation isentropique

En 1908, les physiciens canadien Giauque et hollandais Debye proposèrent séparément une méthode entièrement nouvelle, utilisant les propriétés magnétiques des matériaux, pour atteindre des températures inférieures à 1 K.
Plaçons un barreau de sel paramagnétique (ex : sulfate de gadolinium $Gd_2(SO_4)_3$) dans un champ magnétique $\vec{B}$. Sous l'effet de ce champ, le matériau acquiert une certaine aimantation $\vec{\mathcal{M}}$ orientée suivant $\vec{B}$.

3.8.1 Bilan énergétique

Selon le premier principe,

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - dt \oint_S (\vec{E} \times \vec{H}) \cdot \vec{n}\, dS$$

où l'on considère le travail δW reçu par le matériau du fait de l'échange d'énergie électromagnétique à travers la surface S qui le délimite, et l'énergie δQ qu'il reçoit ; $\vec{E}$ est le champ électrique et $\vec{H}$

l'excitation magnétique.
Or, en électromagnétisme des milieux matériels aimantés, on établit le bilan suivant :

$$dt \int_V \left(\frac{\partial \varpi}{\partial t}\right) dV = \delta W + \delta W_{in} = \delta W + dt \int_V \left(-\vec{M} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\right) dV$$

ϖ étant l'énergie électromagnétique volumique et $\vec{M}$ l'aimantation volumique. Si le champ magnétique $\vec{B}$ est uniforme en tout point du faible volume occupé par le matériau, il vient que, $\vec{M}$ et $\vec{B}$ étant colinéaires,

$$\delta W = dt \int_V \left(\frac{\partial \varpi}{\partial t}\right) dV - \delta W_{in} = d\varepsilon_{em} - \mathcal{M}\, dB$$

La transformation étant supposée réversible, $\delta Q = T.dS$ d'où

$$d(U - \varepsilon_{em}) = -\mathcal{M}.dB + T.dS$$

L'énergie $U - \varepsilon_{em}$ représente l'énergie interne de laquelle on a enlevé l'énergie du champ électromagnétique. Cette quantité apparaît comme une fonction des variables B et S : à l'aide d'une transformation de Legendre, on obtient la fonction d'état suivante $\mathcal{U}$ associée aux variables $\mathcal{M}$ et S

$$d\mathcal{U} = dU - d\varepsilon_{em} + d(\mathcal{M}.B) = B.d\mathcal{M} + T.dS$$

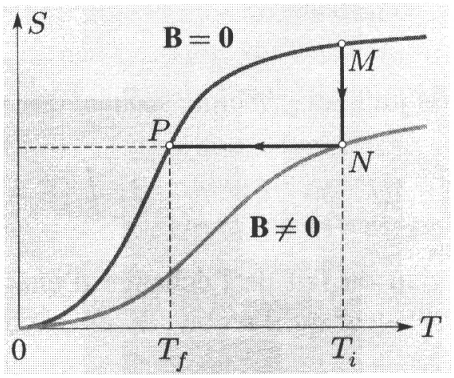
soit

$$d\mathcal{U} = B.d\mathcal{M} + T.dS$$

Cette dernière écriture rappelle celle du bilan énergétique d'un fluide ($dU = T.dS - p.dV$), $\mathcal{M}$ et B jouant respectivement les rôles du volume et l'opposé de la pression.

3.8.2 Refroidissement magnétique

Pour refroidir le corps paramagnétique, on procède en deux étapes. On commence par l'aimanter, de façon isotherme, ce qu'on réalise en appliquant un champ magnétique, le système étant thermiquement en équilibre avec l'extérieur. Comme les moments magnétiques de la matière s'orientent selon $\vec{B}$, l'ordre augmente et l'entropie diminue ; le point figuratif sur le diagramme (T,S) de la figure suivante décrit la portion MN au cours de laquelle le système perd de l'énergie sous forme thermique.
Dans la seconde étape, on désaimante le matériau en supprimant $\vec{B}$ de façon isentropique (portion NP) ; le système ne pouvant recevoir de la chaleur, sa température baisse.



Ce procédé ressemble beaucoup au refroidissement classique des fluides par détente isentropique. Dans une première étape, on comprime le fluide de façon isotherme ; de la chaleur est cédée au milieu extérieur. Dans une seconde étape, on détend le fluide de façon isentropique. Il en résulte une diminution de la température.

3.8.3 Substance paramagnétique parfaite

3.8.4 Grandeurs thermodynamiques

Au cours d'une écolution élémentaire réversible,

$$\delta Q = T.dS = C_{\mathcal{M}}.dT + l.d\mathcal{M} = C_B.dT + k.dB$$

Introduisons les fonctions d'état $\mathcal{F} = \mathcal{U} - T.S$ et $\mathcal{G} = \mathcal{U} - T.S - B.\mathcal{M} = U - T.S$:

$$d\mathcal{F} = d(\mathcal{U} - T.S) = B.dM + T.dS - d(T.S) = B.dM - S.dT$$

d'où

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}}\right)_T = -\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}}$$

et, d'autre part,

$$d\mathcal{G} = d(U - B.\mathcal{M} - T.S) = -\mathcal{M}.dB - S.dT$$

d'où

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_B$$

On en déduit donc

$$l = T\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}}\right)_T = -T\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}}$$

$$k = T\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = T\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_B$$

3.8.5 Désaimantation

Une substace paramagnétique est dite parfaite lorsque son équation d'état, reliant l'aimantation $\mathcal{M}$ au champ magnétique $\vec{B}$ et à la température T, peut se mettre sous la forme

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}\left(\frac{B}{T}\right)$$

Il résulte, en dérivant les deux membres par rapport à T, à aimantation constante,

$$0 = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}} - \frac{B}{T^2}$$

soit

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}} = \frac{B}{T}$$

Par conséquent,

$$l = -T\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}} = -B$$

$$\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathcal{M}} = 0$$

Ainsi, l'énergie $\mathcal{U} = U - \varepsilon_{em} + \mathcal{M}.B$ d'une substance paramagnétique parfaite ne dépend que de la température

$$dU = C_{\mathcal{M}}.dT$$

On notera ici l'analogie avec les propriétés d'un gaz parfait dont l'énergie interne U ne dépend aussi que de la température (première loi de Joule).
Si l'on introduit la susceptibilité magnétique définie par

$$\vec{\mathcal{M}} = \chi_m \frac{\vec{B}}{\mu_o}$$

on voit que, pour une substance paramagnétique parfaite,

$$\chi_m = \frac{C}{T}$$

où C est la constante de Curie ne dépendant que du matériau considéré.
Au cours d'une évolution élémentaire réversible, la différentielle de l'entropie a pour expression

$$dS = \frac{C_\mathcal{M}}{T}dT + \frac{l}{T}d\mathcal{M} = \frac{C_\mathcal{M}}{T}dT - \frac{B}{T}d\mathcal{M}$$

D'après ce qui précède, une désaimantation isentropique d'une substance parfaite provoque un abaissement de température

$$\frac{C_\mathcal{M}}{T}dT - \frac{B}{T}dM = 0$$

$$dT = \frac{B}{C_\mathcal{M}}dM < 0$$

si $d\mathcal{M} < 0$. L'importance de cette abaissement est fonction de $C_\mathcal{M}$ et donc de la température. Deux cas peuvent être distingués :

a. Désimantation isentropique à température ordinaire
Lorsque $T_i = 300\ K$, la capacité thermique $C_\mathcal{M}$, pratiquement constante, est grande. Le refroidissement obtenu est faible.

$$dT = \frac{B}{C_\mathcal{M}}d\mathcal{M} = \frac{\mu_o}{\chi_m C_\mathcal{M}}\,\mathcal{M}.d\mathcal{M}$$

soit

$$\frac{dT}{T} = \frac{\mu_o}{C.C_\mathcal{M}}\,\mathcal{M}.d\mathcal{M}$$

En intégrant, on obtient

$$\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = \frac{\mu_o}{2C.C_\mathcal{M}}\left(\mathcal{M}_f^2 - \mathcal{M}_i^2\right) = -\ \mathcal{M}_i^2 = -\frac{C}{2\mu_o C_\mathcal{M}}\left(\frac{B_i}{T_i}\right)^2$$

Dans le cas d'une mole de chlorure ferrique $FeCl_3$, avec un champ magnétique de 1 T, sachant que $\chi_m = 0,19.10^{-6}$ et $C_{\mathcal{M},m} = 160 J.K^{-1}.mol^{-1}$, on trouve

$$\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \simeq -5,2.10^{-9}$$

d'où

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T_i}\right) \simeq \frac{\Delta T}{T_i} \simeq -5,2.10^{-9}$$

soit

$$\Delta T \simeq -1,5.10^{-6}\ K$$

Le refroidissement est donc négligeable.

b. Désaimantation isentropique à basse température

A très basse température, la capacité thermique $C_{\mathcal{M}}$ devient très faible. Admettons, pour simplifier, que cette grandeur soit nulle. L'équation caractéristique de la désaimantation isentropique montre que l'aimantation reste constante :

$$0 = C_{\mathcal{M}} \frac{dT}{T} - B \frac{d\mathcal{M}}{T} \Rightarrow d\mathcal{M} = 0$$

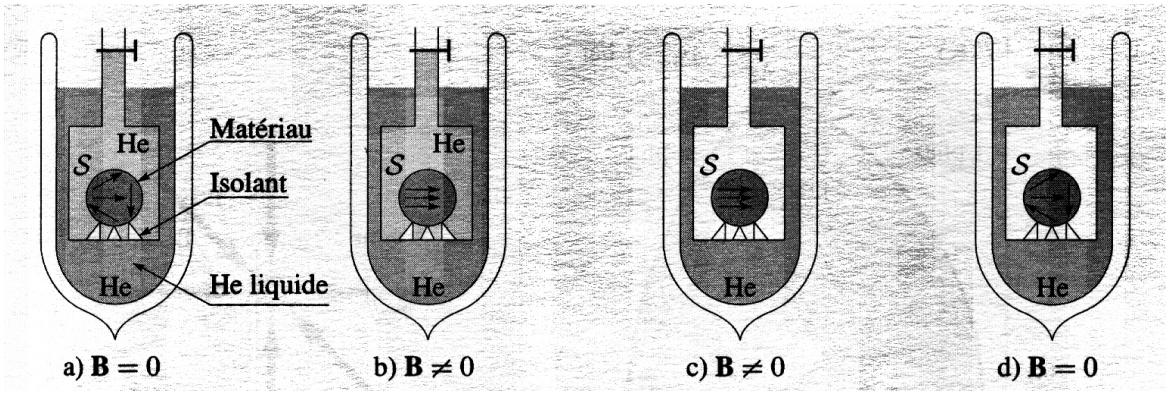
Il en résulte que, pour une substance parfaite, qui est caractérisée par $\mathcal{M}(B/T)$, le rapport B/T est constant et par conséquent

$$T_f = T_i \frac{B_f}{B_i}$$

Cette formule est effectivement approchée, puisque, pour $B_f = 0$, elle donne $T_f = 0$, ce qui est impossible (cf. remarque).

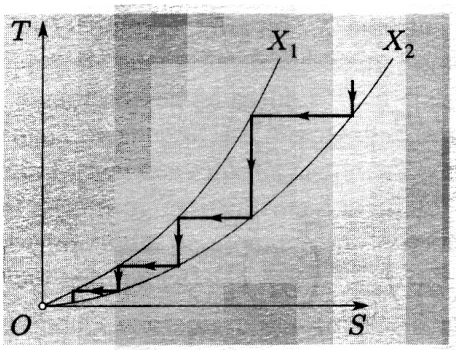
Ordre de grandeur : pour une température initiale de 2 K, obtenue en plongeant le matériau paramagnétique dans de l'hélium sous pression réduite, et un champ magnétique de 4 T, on atteint $T_f = 5\ mK$ si le champ magnétique final est de 10 mT.

En 1933, Giauque a obtenu, par cette technique sur un cristal de sulfate de gadolinium, des températures inférieures à 1 K. Depuis, des champs magnétiques plus intenses, des matériaux paramagnétiques plus adaptés et une technique plus sûre ont permis d'atteindre des températures plus faibles, jusqu'à 1 mK, avec du nitrate de cérium et de magnésium (CMN). Le limitation provient alors de la transition de phase para-ferromagnétisme dès que la température devient inférieure à la température de Curie T_c.

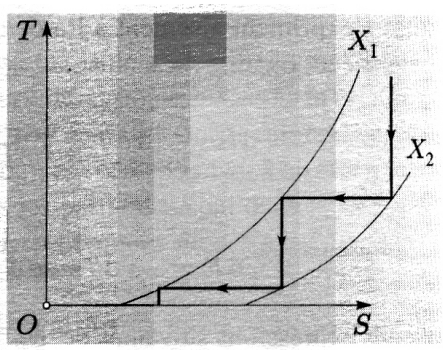


Remarque : impossibilité d'atteindre 0 K.

D'après le 3ème principe, les courbes représentant S(T,X) où X désigne toute autre variable intensive caractérisant l'état du système (pression, champ magnétique, etc.) doivent passer par l'origine (figure de gauche). En effet, s'il n'en était pas ainsi, une succession alternée de transformations isothermes puis isentropiques permettrait de refroidir le corps et d'atteindre, au bout d'un nombre fini d'opérations, l'axe des températures nulles (figure de droite). En revanche, dans le cas réel, ce même type de successions alternées exigerait un nombre infini d'opérations.



Cadre du 3ème principe

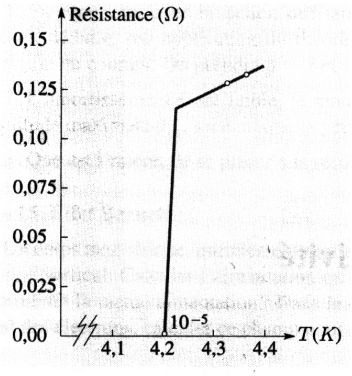


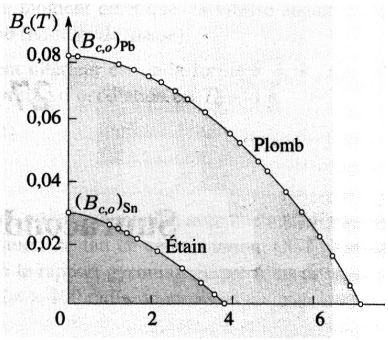
Autre cas : impossibilité d'atteindre 0 K

3.9 La supraconductivité

3.9.1 Le phénomène

La supraconductivité a été découverte en 1911 par Kaemmerlingh-Onnes alors qu'il étudiait la résistivité électrique du mercure : il constata l'effondrement brutal de cette dernière en franchissant la température de 4,16 K.





On peut étudier assez simplement, d'un point de vue thermodynamique, la transition pour un conducteur de son état normal à son état supraconducteur en présence d'un champ magnétique appliqué. Pour une température T inférieure à une valeur T_c (caractéristique du matériau), on observe que le milieu retourne à son état normal pour une valeur du champ appliqué supérieur à une valeur B_c qui suit avec une excellente approximation une loi quadratique

$$B_c = B_{c,o}\left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right)$$

Les grandeurs $B_{c,o}$ et T_c sont caractéristiques du matériau. Par exemple, pour l'aluminium $T_c(Al) = 1,2\ K$, pour le plomb $T_c(Pb) = 7,2\ K$, pour le nobiate d'étain $T_c(Nb_3Sn) = 18\ K$ et pour les YBaCuO[10] $T_c(YBa_2CuO_7) = 93\ K$...
Dans un supraconducteur, le champ magnétique est nul, ce qui implique l'opposition, dans le matériau, de l'aimantation volumique $\vec{M}$ et de l'excitation $\vec{H}$,

$$\vec{M} = \vec{H_{int}}$$

[10]Bednorz et Muller, prix Nobel 1987.

C'est l'effet Messner. Les deux états du matériau sont tels que
i. état supraconducteur S : $\vec{\mathcal{M}} = -\vec{B}V/\mu_o$ et $\vec{B_{int}} = \vec{0}$ si $\vec{b}$ est le champ magnétique appliqué
ii. état normal N, où $\vec{\mathcal{M}} = \vec{0}$ et $\vec{B_{int}} = \vec{B}$

3.9.2 Grandeurs caractéristiques de la transition

Les bilans énergétique et entropique, pour une évolution réversible élémentaire, fournissent l'équation

$$d\mathcal{U} = d(U - \varepsilon_{em} + \mathcal{M}B) = B\,d\mathcal{M} + T\,dS$$

On en déduit la fonction thermodynamique G associée aux variables intensives T et B

$$G = \mathcal{U} - \mathcal{M}B - TS$$

d'où

$$dG = -S\,dT - \mathcal{M}\,dB$$

Pour une valeur T de la température et B du champ magnétique, la fonction G a une valeur indépendante de l'état du matériau,

$$G_S(T,B) = G_N(T,B)$$

Ainsi,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial B}\right)_T = -\mathcal{M}$$

avec des valeurs de l'aimantation $\mathcal{M}$ différentes selon l'état considéré. Nous obtenons donc

$$G_S(T,B) = \frac{1}{\mu_o}\int B\,dB + cte(T) = \frac{B^2}{2\mu_o} + G_S(T,0)$$

et de la même manière

$$G_N(T,B) = cte = G_N(T,0) = G_S(T,0)$$

Pour calculer la variation d'entropie lors de cette transition, considérons deux points infiniment voisins le long de la courbe de transition. Comme $G_N(T,B) = G_S(T,B)$ et $G_N(T+dT, B+dB) = G_S(T+dT, B+dB)$, il vient

$$dG_N(T,B) = dG_S(T,B)$$

c'est-à-dire

$$-S_N\,dT - \mathcal{M}_N\,dB = -S_S\,dT - \mathcal{M}_S\,dB$$

Ainsi,

$$(S_N - S_S)dT = (\mathcal{M}_S - \mathcal{M}_N)dB$$

En insérant les expressions de l'aimantation normale et supraconductrice, il vient

$$S_N - S_S = -M_s\frac{dB}{dT} = -V\frac{B}{\mu_o}\frac{dB}{dT} = -V\frac{d}{dT}\left(\frac{B^2}{2\mu_o}\right)$$

et, puisqu'à l'équilibre $B = B_c(T)$,

$$S_N - S_S = V\frac{B_{c,o}^2}{\mu_o}\left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right)\frac{2T}{T_c^2}$$

On définit alors une chaleur latente de transition de phase

$$L_{S\to N} = T(S_N - S_S) = V\frac{B_{c,o}^2}{2\mu_o}\frac{T^2}{T_c^2}\left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right) \geqslant 0$$

A une température T autre que T_c, c'est-à-dire sous l'influence d'un champ magnétique, la transition vers l'état normal absorbe de la chaleur. C'est donc une transition de phase de première espèce.
En revanche, à la température critique $T = T_c$, lorsque $B = 0$, la chaleur latente de la transition est nulle, et l'entropie ne subit pas de discontinuité. La transition est alors de deuxième espèce. Comme

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = T\frac{dS}{dT}$$

il vient

$$C_N - C_S = T\,\frac{d(S_N - S_S)}{dT} = -V.T\,\frac{d^2}{dT^2}\left(\frac{B^2}{2\mu_o}\right) = V\,\frac{B_c^2}{2\mu_o}\,\frac{4T}{T_c^2}\,\left(1 - 3\frac{T^2}{T_c^2}\right)$$

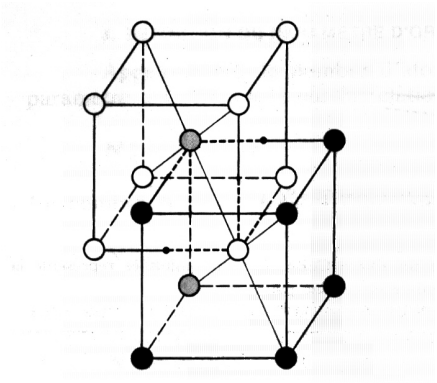
et puisque $T = T_c$,

$$C_N - C_S = -\frac{8V}{T_c}\,\frac{B_c^2}{2\mu_o}$$

3.10 Transition ordre-désordre dans un alliage binaire

Cf. Diu *et al.*, "Physique statistique" (éd. Hermann), p. 478.

Considérons, pour fixer les idées, l'alliage équiatomique ($N_A = N_B$) cuivre-zinc. Dans cet alliage, les atomes Cu et Zn occupent les sites d'unr réseau cubique centré.
A température nulle, le cristal est parfaitement ordonné, c'est-à-dire que les atomes des deux espèces sont diposés de façon parfaitement régulière : on peut distinguer deux sous-réseaux cubiques (α) et (β), imbriqués de telle sorte que les sommets de l'un coïncident avec les centres des mailles cubiques de l'autre ; les atomes de cuivre occupent par exemple les sites α et les atomes de zinc les sites β ; ainsi, un atome de cuivre est situé au centre d'un cube dont les sommets portent chacun un atome de zinc, et vice versa.



A température T non nulle, cet ordre rigoureux s'atténue sous l'effet de l'agitation thermique : deux atomes d'espèce diférente échangent parfois leurs places, de sorte que certains sites α sont occupés par des atomes de zinc et certains sites β par des atomes de cuivre. Mais, pour des températures pas trop élevées, la probabilité pour que ce soit un atome de cuivre Cu qui se trouve sur un site α choisi au hasard - ou un atome de zinc sur un site β - est supérieure à 1/2, de sorte qu'on a encore affaire à une phase ordonnée.
Lorsque T dépasse la température dite critique T_c (742 K pour l'exemple considéré), l'alliage devient désordonnée : bien qu'en nombre toujours égal, les atomes Cu et Zn sont distribués de façon totalement aléatoire sur les sites α et β du réseau, c'est-à-dire que la présence, sur un site déterminé choisi au hasard, d'une atome Cu a même probabilité que celle d'un atome Zn.

La transition ordre-désordre s'observe directement en analysant la diffraction de rayons X ou de neutrons par un échantillon de l'alliage considéré. On mesure également, au passage de la température critique, des variations très marquées de certaines grandeurs physiques telles que la capacité calorifique ou la résistivité électrique.

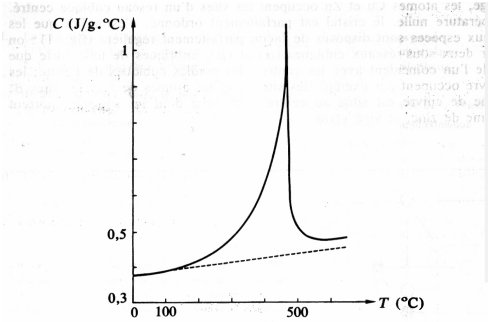


FIGURE 2
Variation de la chaleur spécifique avec la température pour un alliage CuZn. La ligne pointillée représente la chaleur spécifique de l'alliage évaluée à partir de celles du cuivre et du zinc purs.

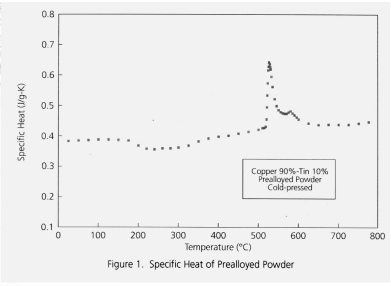


Figure 1. Specific Heat of Prealloyed Powder

Annexe 1 : Intégrales H

Pour calculer l'intégrale

$$H_m(b) = \int_0^\infty \frac{x^m}{b\,e^x - 1}\,dx$$

il faut tout d'abord s'intéresser au dénominateur de l'intégrande.

$$\frac{1}{b\,e^x - 1} = \frac{\frac{1}{b}\,e^{-x}}{1 - \frac{1}{b}e^{-x}} = \frac{q}{1-q}$$

en posant $q = (b\,e^x)^{-1} < 1$. Or,

$$\frac{q}{1-q} = q(1 + q + q^2 + ...+) = q + q^2 + q^3 + ... = \sum_{n=1}^{\infty} q^n$$

dont

$$\frac{1}{b\,e^x - 1} = \sum_n (b\,e^x)^{-n}$$

Ainsi,

$$H_m(b) = \int_0^\infty x^m \sum_n (b\,e^x)^{-n} dx$$

et

$$H_m(b) = \sum_n b^{-n} \int_0^\infty x^m\,e^{-n\,x} dx$$

Posons $x = t/n$ pour calculer la somme discrète.

$$\frac{b^{-n}}{n^{m+1}} \int_0^\infty t^m\,e^{-t} dt = \frac{b^{-n}}{n^{m+1}}\,\Gamma(m+1)$$

d'où

$$H_m(b) = \Gamma(m+1) \sum_n \frac{b^{-n}}{n^{m+1}}$$

où l'on introduit les fonctions réelles positives Γ

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1}\,e^{-t} dt$$

qui, intégrées par parties, donnent la relation

$$\Gamma(z) = (z-1)\Gamma(z-1)$$

permettant d'écrire, si z est entier,

$$\Gamma(n) = (n-1)!$$

Ainsi,

$$H_3(1) = \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \sum_n \frac{1}{n^4} = \Gamma(4) \sum_n \frac{1}{n^4} = 6 \times \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}$$