

Série 6: Chaleurs spécifique des solides

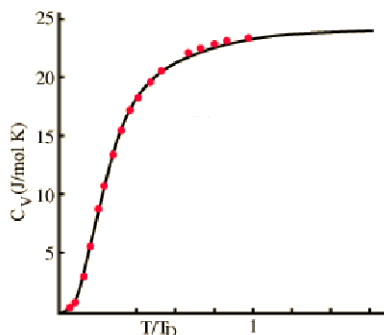
Un solide est constitué de N atomes, situés aux nœuds d'un réseau cristallin, qui peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. En première approximation, on peut assimiler le solide à un ensemble de $3N$ oscillateurs harmoniques *indépendants*.

Exercice 1 Loi de Dulong et Petit

- Q1.** Les oscillateurs harmoniques étant considérés comme *classiques*, donner sans calcul la chaleur spécifique du solide. C'est la loi de Dulong et Petit (1819). Comparer ce résultat aux valeurs expérimentales suivantes donnant la chaleur spécifique (en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) à pression constante à $T = 298 \text{ K}$: pour le cuivre $C_P = 24.5$, l'argent $C_P = 25.5$, l'aluminium $C_P = 24.4$, le diamant $C_P = 6.1$.

Exercice 2 Modèle d'Einstein pour les solides cristallins

À basse température, la chaleur spécifique des solides n'est pas constante, mais augmente avec la température (voir Fig. suivant). Pour comprendre ce phénomène, Einstein a proposé en 1907 un modèle très simple dans lequel tous les oscillateurs *quantiques* vibrent *indépendamment* avec la *même* pulsation ω_0 . On ne tiendra pas compte de l'énergie de cohésion correspondant au minimum d'énergie à l'équilibre.



Exemple de chaleur spécifique de l'argent en fonction de la température divisée par la température de Debye (pour l'argent, $T_D = 215\text{K}$). Les points correspondent à des résultats expérimentaux et la courbe noire au modèle de Debye.

- Q1.** Calculer la fonction de partition, l'énergie moyenne et l'entropie du système.
- Q2.** Calculer la chaleur spécifique à volume constant, C_V , du solide en fonction de la température d'Einstein $kT_E = \hbar\omega_0$. Quel est le comportement de $C_V(T)$ à haute et à basse température ? Tracer la courbe $C_V(T)$.

Q3. De quels paramètres physiques dépend la température d'Einstein ? Comment comprendre la faible valeur de la chaleur spécifique du diamant à l'ambiante ?

Exercice 3 Modèle de Debye pour les solides cristallins

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

$$U(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left. \frac{\partial U}{\partial q_i} \right|_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right|_0 q_i q_j + \dots \quad (9)$$

Par définition les dérivées premières s'annulent et il reste, en posant $A_{ij} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right|_0$:

$$U(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} A_{ij} q_i q_j + \dots \quad (10)$$

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

$$U(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_{3N}) = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N} m \omega_r^2 \rho_r^2 + \dots \quad (11)$$

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

$$H = U_0 + \sum_{r=1}^{3N} \left(n_r + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_r. \quad (12)$$

Q1. Donner l'expression de la fonction de partition du solide.

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

Q2. En déduire la valeur de l'intégrale $\int_0^\infty g(\omega) d\omega$.

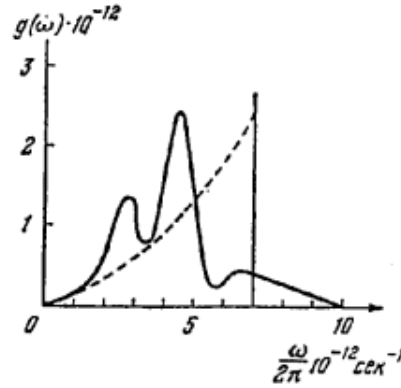
Q3. Montrer que la fonction de partition peut se mettre sous la forme

$$\ln Z = \beta N u_0 - \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) g(\omega) d\omega, \quad (13)$$

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

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

- Q4.** Quel est le nombre de modes normaux dont le vecteur d'onde est compris entre $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$? En déduire le nombre de modes normaux dont le module du vecteur d'onde est compris entre k et $k + dk$. Finalement, la relation de dispersion étant $\omega = kc$, où c est la vitesse du son dans le milieu, montrer que $g(\omega) = A\omega^2$, où A est une constante.



Densité spectrale de modes normaux mesurée expérimentalement pour NaCl et comparée à la densité spectrale en ω^2 dans le cadre de l'approximation de Debye. La fréquence maximale est la fréquence de Debye ω_D .

- Q5.** On introduit une pulsation de coupure ω_D telle que $g(\omega) = A\omega^2$, pour $\omega \leq \omega_D$ et $g(\omega) = 0$, pour $\omega > \omega_D$. Exprimer A en fonction de ω_D .
- Q6.** En déduire l'expression de la chaleur spécifique C_V du solide en fonction de la température de Debye T_D définie par $kT_D = \hbar\omega_D$. Étudier le comportement de C_V à basse température.¹

¹On donne:

$$I = \int_0^{+\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15} \quad (14)$$