

## Dulong et Petit revisités

par A. GUINIER

Tout le monde connaît la vieille loi de Dulong et Petit (1823) : c'est une règle empirique, grossièrement approchée, donnant la valeur de la capacité thermique (ou calorifique) molaire de certains solides.

En fait, la connaissance exacte de capacités thermiques, à la seule température ambiante, n'est pas très intéressante, ni en elle-même ni fondamentalement. Le but de cet article est de montrer que le Professeur, dans ce sujet banal, a l'occasion d'introduire simplement quelques notions de vraie physique (1).

La température a pour effet de provoquer l'agitation des atomes, avec une énergie  $U(T)$  ; la capacité thermique est  $dU(T)/dT$ . Rappelons d'abord le cas le plus simple, celui du gaz parfait monoatomique. L'énergie thermique est toute entière emmagasinée sous forme cinétique de translation : l'énergie moyenne d'un atome est indépendante de sa nature et croît avec la température. On l'a prise comme mesure de la température, dont l'échelle absolue est définie par  $\langle 1/2 mv^2 \rangle = (3/2)k_B T$ . Donc la capacité molaire, à volume constant, est  $(3/2)R$ .

Dans la matière condensée aussi, les atomes sont agités, d'autant plus que la température est plus élevée ; mais ces mouvements sont plus ou moins couplés, parce que les atomes sont tassés les uns contre les autres. A priori, le phénomène paraît inextricable ; pourtant il se trouve que des modèles simples sont expérimentalement valables.

Considérons d'abord le cas du *cristal monoatomique*. En l'absence d'agitation thermique, les atomes seraient régulièrement disposés aux nœuds du réseau cristallin et ils auraient tous le même entourage. Si un atome est écarté de sa position d'équilibre, il y est ramené par l'action de ses voisins. Ainsi l'agitation thermique consiste en oscillations à 3 dimensions autour des nœuds. On peut la représenter par le modèle suivant : Pour  $N_a$  atomes, un ensemble de  $3N_a$  oscillateurs identiques, linéaires, indépendants et *harmoniques* (force de rappel proportionnelle à l'écart avec la position d'équilibre). L'énergie moyenne totale d'un oscillateur est le double

de son énergie cinétique et le théorème d'équipartition de l'énergie donne pour la capacité molaire  $3R = 25 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . *C'est justement ce que Dulong et Petit avaient observé.*

Cependant une faille sérieuse est apparue quand, grâce aux progrès de la cryogénie, on a pu faire des mesures à très basse température : on a observé que la capacité thermique diminuait et s'annulait au zéro absolu. C'est Einstein (1905) qui a montré que c'était là un effet à notre échelle de la quantification de l'énergie.

L'énergie des oscillateurs, de fréquence  $\nu$ , ne peut varier que par quanta  $h\nu$ . Si  $h\nu$  est petit devant l'énergie moyenne classique  $k_B T$ , l'existence d'incrément finis dans la croissance de l'énergie de l'oscillateur n'a pratiquement aucun effet ; donc la théorie classique reste valable à haute température. En revanche à très basse température, pour un faible accroissement de température, la plupart des oscillateurs restent bloqués à leur niveau initial ; seule une très faible fraction gagne un quantum  $h\nu$  ; donc la chaleur à fournir est très faible ; autrement dit, la capacité thermique est petite.

Einstein a calculé la variation de  $C$  en fonction de  $T$  pour la fréquence  $\nu$  des oscillateurs. Il a montré que pour un élément donné, on pouvait trouver une fréquence  $\nu$  qui donne un bon accord avec l'expérience. Les fréquences ainsi déterminées sont comparables à celles qu'on peut déduire des constantes élastiques du cristal ou de l'absorption des radiations infrarouges. En particulier, le diamant, très dur, a une forte constante élastique, ce qui entraîne que la fréquence des oscillations atomiques est élevée ;  $h\nu$  est grand devant  $k_B T$  à l'ambiante ; on est donc loin de la limite classique, ce qui explique que la capacité thermique du diamant est anormalement faible.

Quels que soient ses succès, le modèle d'Einstein soulève de graves objections : il n'est pas applicable à des cristaux polyatomiques et il n'est pas réaliste de supposer que les mouvements des atomes sont indépendants, quand ceux-ci sont proches voisins. En vérité, le phénomène de base est la vibration du cristal entier. Born et Von Karman (1913) ont calculé les modes propres de vibration du cristal : ce sont des ondes élastiques planes, ou phonons ; leurs vecteurs d'onde sont discrets, comme il y a des vibrations sinusoïdales discrètes sur la corde vibrante. La répartition des fréquences des modes dépend de la structure du cristal et son calcul est extrêmement complexe.

Cependant il émerge de la théorie générale quelques points essentiels pour le calcul de la capacité thermique. En premier lieu, celui-ci : un cristal de  $N$  atomes possède  $3N$  modes de vibration distincts ; classiquement,

chaque mode a une énergie moyenne de  $k_B T$  ; d'où une capacité molaire  $3R$ . On retrouve le résultat du modèle d'Einstein, ce qui était indispensable puisqu'il était correct. Mais les fréquences des modes sont variées : il n'y a plus de fréquence unique comme dans le modèle d'Einstein. Pour calculer la variation de la capacité thermique avec la température, il faut que la répartition des fréquences des modes soit connue, ce qui n'est pas le cas en général. Debye (1912) a pu faire un calcul en admettant une répartition très schématique : le cristal est caractérisé par un seul paramètre, la "température de Debye". On trouve qu'il est possible de choisir ce paramètre pour rendre compte de façon satisfaisante d'une courbe expérimentale. L'accord est meilleur dans le domaine des très faibles températures ( $< 20$  K) qu'avec le modèle d'Einstein ; toutefois comme celui-ci est satisfaisant dans son ensemble, l'avantage du modèle de Debye n'est pas considérable pour les cristaux monoatomiques.

En revanche, il permet d'aborder le cas des cristaux polyatomiques, grâce au résultat suivant. Un cristal de  $N$  molécules à  $p$  atomes possède  $3Np$  modes de vibration : il y a  $3N$  modes *acoustiques*, dans lesquels la molécule oscille en bloc, pratiquement sans déformation et  $3N(p - 1)$  modes *optiques* dans lesquels la molécule se déforme. Les modes optiques ont des fréquences bien plus élevées que les modes acoustiques. Si pour tous les modes, le quantum  $h\nu$  est bien inférieur à  $k_B T$ , l'énergie molaire de vibration du cristal est  $3N_a k_B pT$  ; la *capacité thermique molaire est  $3Rp$* .

Ce résultat est souvent vérifié. Pour les cristaux diatomiques,  $3R \times 2 = 50$  : pour NaCl, KBr, CaO, les données expérimentales sont respectivement 55, .51, 53. L'accord n'est pas moins bon que pour les monoatomiques. Pour SiO<sub>2</sub>, on trouve 73 au lieu de 75. Mais il y a beaucoup de substances pour lesquelles l'écart avec la limite théorique est notable : pour H<sub>2</sub>O (glace), 37,5 au lieu de 75, pour BaSO<sub>4</sub>, 128 au lieu de 150 ; C<sub>30</sub>H<sub>62</sub> (paraffine), 1224 au lieu de 2300. Cela vient de ce que dans ces cristaux, il y a des modes de haute fréquence qui ne sont pas excités à la température de la mesure : la limite classique n'est donc pas atteinte ; c'est ce qui se passait pour le diamant. Ainsi, les faits sont expliqués qualitativement ; pour aller plus loin, il faudrait déterminer le spectre de phonons au prix de calculs considérables, ce qui n'est pas justifié par un objectif sans intérêt majeur.

Traditionnellement, on applique la loi de Dulong et Petit aux seuls cristaux. Cependant il n'y a pas de raisons pour que le modèle d'Einstein soit moins bon pour un liquide que pour un solide : les détails de structure à petite échelle ne doivent pas intervenir, puisqu'on considère les vibrations atomiques comme indépendantes. En fait on constate qu'à la température

de fusion, la variation de la capacité thermique entre solide et liquide est souvent faible : ainsi elle est à peu près nulle pour le mercure.

Le modèle, plus élaboré, des phonons s'applique aussi aux liquides ; mais la situation est plus complexe que dans les cristaux. Pour les phonons de grande longueur d'onde par rapport aux distances interatomiques, le liquide se comporte comme une matière continue ; mais la structure atomique intervient pour les phonons de courte longueur d'onde : les modes propres ne sont plus des ondes planes. En tout cas, le nombre total de modes propres est encore  $3Np$  pour un liquide de  $N$  molécules à  $p$  atomes. L'énergie thermique est équirépartie entre tous les modes. Comme pour les solides, la limite classique de la capacité thermique est  $3Rp$ , si tous les modes sont excités à la température de mesure.

L'exemple de l'eau est particulièrement frappant ; la capacité molaire est  $4,18 \times 18 = 75 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  : c'est exactement égal à la valeur théorique  $25 \times 3$ .

Quand les modes de haute fréquence ne sont pas excités, la capacité thermique est inférieure à la limite classique ; on observe que la réduction est généralement moindre que 50 %. Voici quelques exemples :

Composé	Limite théorique $3Rp$ ( $\text{J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Valeur expérimentale	Rapport
Chlorure de carbone $\text{CCl}_4$	$25 \times 5 = 125$	119	0,95
Ethanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$25 \times 9 = 225$	115	0,51
Acide acétique $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$25 \times 10 = 250$	128	0,53
Benzène $\text{C}_6\text{H}_6$	$25 \times 12 = 300$	133	0,44

Il apparaît, en conclusion, que la loi de Dulong et Petit peut être généralisée sous la forme suivante :

“A température pas trop basse (par exemple l'ambiante), la capacité thermique molaire d'un corps à l'état solide ou liquide, dont la molécule contient  $p$  atomes, est voisine de  $3Rp$  ou inférieure à cette valeur, en général de moins de 50 %.

On ne doit pas être choqué par le vague — inhabituel dans notre enseignement — de l'énoncé que nous proposons ; car, tel quel, il est riche de substance. D'abord il est peu de propriétés de solides que l'on puisse prévoir à ce degré de certitude, à partir des constantes universelles. D'autre part, les écarts entre les valeurs observées et théoriques ne sont pas mystérieux : on en comprend l'origine, on en prévoit le signe ; mais il n'est pratiquement pas possible de faire des calculs plus approchés. Donc on aboutit à une relation imprécise, mais elle est fondamentale. Car elle exprime des liens entre les faits et des objets abstraits qui sont à la base de la physique : l'atome (n'est-il pas étonnant que l'on puisse "peser" un atome avec une balance et un calorimètre ?) ; le quantum d'énergie, minuscule mais essentiel ; les pouvoirs de la statistique ; etc...

Qu'importent les subtilités qui ne peuvent être appréciées que par les spécialistes, mais qui n'apportent rien aux élèves. Ne nous égarons pas dans des détails qui ne sont que des énumérations de faits, quand nous avons l'occasion de mettre en lumière les acquis de l'imagination et de la raison des hommes : c'est cela qui vaut culture.

Simplification et approfondissement, voilà les vraies fins du Professeur. C'est en œuvrant inlassablement dans ce sens que nous pourrions persuader le public que les sciences physiques ont légitimement leur place dans la formation des jeunes esprits.

(1) La question est traitée avec plus de détails dans «La matière à l'état solide», A. Guinier et R. Jullien, Hachette-CNRS (1987).