

Comparaison microcanonique-canonique, vibreurs et cristal d'Einstein : réponses aux questions

Énoncé : [cv_vibration_einstein](#)

Comparaison des mesures de chaleur spécifique massique de quelques solides à température et pression ambiante (25 C et 1 atm)

Comment ramener ces valeurs à une base de comparaison commune ?

L'aluminium, atome léger, a une chaleur spécifique massique beaucoup plus grande que l'or et le plomb, dont les nombres atomiques sont respectivement 79 et 82. La chaleur spécifique pourrait être liée au nombre d'entités ! On peut tente de normaliser les valeurs de la chaleur spécifique par mole de substance,

Substance	C (J g ⁻¹ K ⁻¹)	M (g mol ⁻¹)	C _m (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Aluminium	0,897	26,98	24,2
Antimoine	0,21	121,76	25,57
Cuivre	0,384	63,55	24,4
Or	0,129	196,97	25,41
Argent	0,231	107,87	24,92
Plomb	0,129	207,2	26,73
Fer	0,444	55,85	24,8
KCl	0,695	74,55	51,81
Diamant	0,509	12,01	6,11

On constate que les valeurs des chaleurs spécifiques molaires sont presque identique, à l'exception du chlorure de potassium, une substance ionique (deux ions K⁺ et Cl⁻) et du diamant (carbone).

Ces chaleurs spécifiques ont été mesurées à pression constante. Est-ce une difficulté ?

Les chaleurs spécifiques et volume constant et pression constante sont pratiquement identiques. La différence Cp-Cv peut en effet s'exprimer suivant la [relation de Mayer avec les coefficients thermoélastiques](#) :

$$C_P - C_V = T \frac{V \alpha^2}{\chi_T}$$

À vérifier en prenant des coefficients de l'une ou l'autre substance !

Analyser ces valeurs par rapport à la loi de Dulong et Petit (1819)

Wikipedia : ["En thermodynamique, la loi de Dulong et Petit est une loi empirique selon laquelle « la capacité thermique isobare molaire Cp des éléments solides est voisine de 3 R, soit 25 J K⁻¹ mol⁻¹ »](#)

Les mesures suivent-elles systématiquement la loi, y-a-t-il une exception ?

Pour la plupart des éléments la loi est assez bien vérifiée à température ambiante. Un cristal ionique comme le KCl peut aussi être examiné dans le cadre de la loi de Dulong et Petit, puisque les deux ions ont presque la même masse. Question additionnelle : s'intéresser à d'autres cristaux ionique d'halogénures alcalins !

Par contre, le diamant ne suit pas du tout la loi de Dulong et Petit !

Les mesures en fonction de la température pour le diamant



Ces valeurs dépendent fortement de la température jusqu'à une température proche de 1000 K !

Modèle d'Einstein

- Quelles sont les hypothèses ?
 - On considère les vibrations comme issues d'un système de vibreurs harmoniques quantiques tridimensionnels discernables et indépendants, caractérisés par la même fréquence de vibration. La mécanique quantique propose la forme suivante des énergies de vibration : $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$ avec n entier positif ou nul (les niveaux ne sont pas dégénérés et correspondent à un seul état quantique). Cf. [Modèle d'Einstein](#)

Résolution utilisant les relations de l'ensemble microcanonique

- Quelles sont les variables ?
 - L'énergie totale E , le volume V et le nombre de particules N (en fait le volume n'intervient pas dans les calculs)
- Quelle est la "somme d'état" et sa relation avec une grandeur thermodynamique ?
 - la somme d'état Ω correspond au nombre d'états accessibles pour le système total de N vibreurs, avec une énergie totale E .
 - $S = k_B \log \Omega$
- Quelles sont les hypothèses utilisées ?
 - vibreurs harmoniques quantiques, nombres quantiques n_i indépendants
- Disposez-vous d'une autre relation thermodynamique ?
 - expression de la [relation thermodynamique fondamentale](#) exprimant la différentielle de l'entropie, et la définition thermodynamique de l'inverse de la température absolue $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}$
- Comment calculer en pratique la somme d'état pour des vibreurs (modèle microscopique) ?
 - On peut définir X comme le nombre de quanta de vibration disponible pour les vibreurs. La somme d'état est donc le nombre de solutions entières de l'équation $X = (n_1 + n_2 + \dots + n_N)$. Le problème se ramène au problème combinatoire de dénombrer le nombre de façon d'attribuer X quanta à N vibreurs, ou de mettre X boules dans N boîtes. Cela équivaut à permuter X boules indiscernables et $(N - 1)$ séparations indiscernables de boîtes :

$$\Omega = \frac{(X + N - 1)!}{(X)! (N - 1)!}$$

- Comment en déduire des grandeurs thermodynamiques (aspect macroscopique) ?
 - On peut définir une température caractéristique Θ telle que $k\Theta = h\nu$. Les relations thermodynamiques permettent de calculer l'inverse de la température, en appliquant l'[approximation de Stirling](#) et en considérant que N et X sont grands devant 1 :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right) \frac{dX}{dE} = \frac{1}{\Theta} \log \frac{N+X}{X}$$

d'où l'énergie de vibration peut s'écrire comme

$$E = N \frac{k\Theta}{2} + \frac{Nk\Theta}{\exp(\frac{\Theta}{T}) - 1}$$

- Comment obtenir la chaleur spécifique et comparer avec les mesures ?
 - On a la chaleur spécifique à volume constant $C_{V \text{ vib}} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$
 - Le calcul donne :

$$\frac{Nk(\Theta/T)^2 \exp(\frac{\Theta}{T})}{(\exp(\frac{\Theta}{T}) - 1)^2}$$

- Cas limites :
 - $T \ll \Theta_{\text{vib}} : E = \frac{Nk\Theta}{2} ; C_V = 0$ et $\frac{\partial C_V}{\partial T} = 0$
 - $T \gg \Theta_{\text{vib}} : E = NkT ; C_V = Nk = R$
- Quel paramètre peut-on obtenir pour un matériau particulier (diamant par exemple) ? voir [ici](#)
- Des spectroscopistes indiquent que la fréquence de vibration fondamentale dans le diamant est $2.78 \cdot 10^{13}$ Hz. Que peut-on en déduire ?
- Même question pour le plomb avec la fréquence $1.9 \cdot 10^{12}$ Hz

Résolution utilisant les relations de l'ensemble canonique

- Adopter la même démarche :
 - Quelle est la somme d'état à utiliser ?
 - Les variables utilisées pour l'[ensemble canonique](#) sont la température T , le volume V et le nombre de particules N (en fait le volume n'intervient pas dans les calculs). La somme d'état, ou fonction de partition canonique $Z(T, V, N)$ s'exprime comme suit :

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

, où $\beta = 1/kT$ et i représente les états accessibles.

- Combien de vibreurs doit-on prendre en considération, pourquoi ? Comment passer à un grand nombre ?
 - La somme d'état peut se factoriser pour les différents vibreurs, puisque les états énergétiques du système total sont la somme d'états accessibles à des vibreurs individuels (*NB*: les états et les niveaux sont équivalents dans le cas de vibreurs harmoniques pour lesquels il n'y a pas de dégénérescence). Les vibreurs étant indépendants, la somme d'état se factorise en des facteurs qui ont tous la même forme :

$$Z(T, N) = Z_{Ivib}^N$$

- Comment l'indiscernabilité est-elle prise en compte ?
 - Les vibreurs sont discernables dans le modèle d'Einstein puisqu'on peut considérer qu'ils sont ordonnés dans le solide, et orientés dans l'espace suivant des directions de référence. Pour un gaz, on ne doit pas non plus tenir compte de l'indiscernabilité des molécules, car celle-ci a déjà été prise en compte dans le traitement de la translation des molécules.
- Donner des relations avec des grandeurs thermodynamiques ?

$$F = -kT \log Z$$

On a bien sûr $dF = -SdT - pdV$, et $-\frac{\partial F}{\partial T} = k \log Z + kT \frac{\partial \log Z}{\partial T}$ Donc $F = E - TS$, ou les différentes égalités suivantes :

$$E = F + TS = kT^2 \frac{\partial \log Z}{\partial T} = -k \frac{\partial \log Z}{\partial (1/T)} = \frac{kT^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = -\frac{k}{Z} \frac{\partial Z}{\partial (1/T)}$$

- Retrouver l'expression de la chaleur spécifique de vibration

$$Z_{Ivib} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-(n + 1/2) \frac{\Theta}{T}) = \exp(-\Theta/2T) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\Theta/T)$$

Sachant que la somme d'une série géométrique convergent de raison r dont le premier élément vaut 1 est égale à $1/(1 - r)$:

$$Z_{Ivib} = \frac{\exp(-\Theta/2T)}{1 - \exp(-\Theta/T)}$$

À basse température, le dénominateur est proche de 1, donc $Z_{Ivib} \approx \exp(-\Theta/2T)$, tendant vers zéro lorsque T tends vers zéro.

À température élevée, les exponentielles peuvent être approchées par le développement de Taylor limité au premier terme :

$$Z_{Ivib} \approx \frac{1 - \Theta/2T}{1 - (1 - \Theta/T)} \approx \frac{T}{\Theta} - \frac{1}{2} \approx \frac{T}{\Theta}$$

On peut calculer E (et la chaleur spécifique) pour un vibreur. Pour un système de N vibreurs, il suffit de multiplier par N . Plutôt que de dériver par rapport à la température, les calculs sont plus faciles en dérivant par rapport à Θ/T

$$E_{vib} = -k\Theta \frac{\partial \log Z}{\partial \Theta/T} = k\Theta \left(\frac{1}{2} + \frac{\exp(-\Theta/T)}{1 - \exp(-\Theta/T)} \right)$$

$$E_{vib} = \frac{1}{2}k\Theta + k \frac{\Theta}{\exp(\Theta/T) - 1}$$

On a retrouvé à un facteur N près l'expression obtenue à l'aide de l'ensemble microcanonique. On peut également obtenir cette énergie en calculant la moyenne $\langle E_{vib} \rangle = \sum E_n p_n$ où la

probabilité p_n peut être exprimé à partir de chaque terme correspondant de la somme d'état canonique :

$$\langle E_{vib} \rangle = \sum_n E_n p_n = \sum_n (n + \frac{1}{2}) k\Theta \frac{\exp(-(n + \frac{1}{2})\Theta/T)}{Z}$$

Les différents termes de la somme s'identifient à un facteur $-k\Theta$ près à la dérivée de l'exponentielle par rapport à Θ/T . En sortant de la somme ce qui ne dépend pas de n :

$$\langle E_{vib} \rangle = \frac{-k\Theta}{Z} \sum_n \frac{\partial}{\partial \Theta/T} \exp(-(n + \frac{1}{2})\Theta/T)$$

Les opérateurs de sommation et de dérivée peuvent être inversés, faisant apparaître la somme d'état :

$$\langle E_{vib} \rangle = \frac{-k\Theta}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \Theta/T}$$

On a bien une expression de l'énergie déjà obtenue à partir des relations thermodynamiques. Il est possible de généraliser cette relation à d'autres formes des valeurs propres de l'énergie.

Pour la chaleur spécifique, par vibrateur (en moyenne), on a :

$$C_V = \frac{k(\Theta/T)^2 \exp(\frac{\Theta}{T})}{(\exp(\frac{\Theta}{T}) - 1)^2}$$

- Comment obtenir la variance sur l'énergie ?

La **variance** de l'énergie correspond à la moyenne du carré de l'énergie moins le carré de la moyenne de l'énergie :

$$V = \langle E_{vib}^2 \rangle - \langle E_{vib} \rangle^2$$

L'énergie moyenne a été trouvée. Il suffit d'exprimer la moyenne de l'énergie au carré :

$$\langle E_{vib}^2 \rangle = \sum_n E_n^2 p_n = \sum_n (n + \frac{1}{2})^2 (k\Theta)^2 \frac{\exp(-(n + \frac{1}{2})\Theta/T)}{Z}$$

Les différents termes de la somme s'identifient à un facteur $k^2\Theta^2$ près à la dérivée seconde de l'exponentielle par rapport à Θ/T . En sortant de la somme ce qui ne dépend pas de n :

$$\langle E_{vib}^2 \rangle = \frac{(k\Theta)^2}{Z} \sum_n \frac{\partial^2}{\partial (\Theta/T)^2} \exp(-(n + \frac{1}{2})\Theta/T)$$

Les opérateurs de sommation et de dérivée seconde peuvent être inversés, faisant apparaître la somme d'état :

$$\langle E_{vib}^2 \rangle = \frac{(k\Theta)^2}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial (\Theta/T)^2}$$

À ce stade, on connaît les expressions de $\langle E_{vib}^2 \rangle$ et de $\langle E_{vib} \rangle^2$. Il apparaît intéressant d'effectuer cette dérivée :

$$\frac{\partial}{\partial(\Theta/T)} \frac{(k\Theta)^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(\Theta/T)} = -\frac{(k\Theta)^2}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial(\Theta/T)} \right)^2 + \frac{(k\Theta)^2}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial(\Theta/T)^2}$$

Cette expression est exactement la variance $V = \langle E_{vib}^2 \rangle - \langle E_{vib} \rangle^2$, et, étant donné que $\langle E_{vib} \rangle = -\frac{k\Theta}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(\Theta/T)}$, peut aussi s'écrire comme :

$$-k\Theta \frac{\partial \langle E_{vib} \rangle}{\partial(\Theta/T)} = -k \frac{\partial \langle E_{vib} \rangle}{\partial(1/T)} = kT^2 \frac{\partial \langle E_{vib} \rangle}{\partial T} = kT^2 C_V$$

À ce stade, on a finalement traité un seul vibreur, mais on peut analyser l'influence de la taille (N) d'un système. La variance (ou C_V) sera multipliée par N. L'écart-type sera donc proportionnel à \sqrt{N} , et l'écart type relatif sera inversement proportionnel à \sqrt{N} .

Les fluctuations relatives de l'énergie d'un système thermodynamique qui peuvent être importantes pour un système donné de N particules seront donc réduites d'un facteur 10 si le nombre de particules est cent fois plus important. Cela explique qu'un système sera décrit correctement par la thermodynamique s'il comporte un nombre minimum de particules. Dix milles, un million sont des ordres de grandeurs d'une taille minimale.

Comparaison

- Discuter de l'avantage de l'un ou l'autre des ensembles utilisés.

From:
<https://dvillers.umons.ac.be/wiki/> - Didier Villers, UMONS - wiki

Permanent link:
https://dvillers.umons.ac.be/wiki/teaching:exos:cv_vibration_einstein-solutions

Last update: 2018/02/20 11:07

