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

Énoncé : http://dvillers.umons.ac.be/wiki/teaching:exos: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'aluminum, 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)	Cm (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 : $C_P - C_V = T {V \alpha^2 \over \chi_T}$

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

<dataplot center points xlabel="Température (K)" xrange=0.0:1300.0 ylabel=" Capacité calorifique massique du diamant" yrange=-0.0:2.0 800×800> 215 0.217 264 0.348 273 0.433 280 0.452 306 0.549 335 0.65 363 0.751 412 0.983 471 1.215 516 1.301 874 1.857 1079 1.869 1238 1.887 </dataplot>

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

Modèle d'Einstein

- Quelles sont les hypothèses ?

Résolution utilisant les relations de l'ensemble microcanonique

- Quelles sont les variables ?
- Quelle est la "somme d'état" et sa relation avec une grandeur thermodynamique ?
- Quelles sont les hypothèses utilisées ?
- Disposez-vous d'une autre relation thermodynamique ?
- Comment calculer en pratique la somme d'état pour des vibrateurs (modèle microscopique) ?
- Comment en déduire des grandeurs thermodynamiques (aspect macroscopique) ?
- Comment obtenir la chaleur spécifique et comparer avec les mesures ?
- 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 10^{13} Hz. Que peut-on en déduire ?
- Même question pour le plomb avec la fréquence 1.9 10^{12} Hz

Résolution utilisant les relations de l'ensemble canonique

- Adopter la même démarche :
  - Quelle est la somme d'état à utiliser ?
  - Combien de vibrateurs doit-on prendre en considération, pourquoi ? Comment passer à un grand nombre ?
  - Comment l'indiscernabilité est-elle prise en compte ?
  - Donner des relations avec des grandeurs thermodynamiques ?
  - Retrouver l'expression de la chaleur spécifique de vibration
  - Comment obtenir la variance sur l'énergie ?

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?rev=1518445710

Last update: **2018/02/12 15:28**