

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

Énoncé : [http://dvillers.umons.ac.be/wiki/teaching:exos:cv\\_vibration\\_einstein](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'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 tenter de normaliser les valeurs de la chaleur spécifique par mole de substance,

Substance	C (J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	M (g mol <sup>-1</sup> )	C <sub>m</sub> (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
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 identiques, à l'exception du chlorure de potassium, une substance ionique (deux ions K<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>) 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 C<sub>p</sub>-C<sub>v</sub> peut en effet s'exprimer suivant la [relation de Mayer avec les coefficients thermoélastiques](#) :  $C_P - C_V = T \left\{ V \alpha^2 \over \chi_T \right\}$

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  $C_p$  des éléments solides est voisine de  $3 R$ , soit  $25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  »

### 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 800x800> 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 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  $\Omega$  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  $\Theta$  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 :  $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} \frac{dX}{dE} = \frac{1}{\Theta} \log \frac{N+X}{X}$  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  $C_{V,vib} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$
    - Le calcul donne :  $\frac{Nk(\Theta/T)^2}{\exp(\frac{\Theta}{T}) - 1}$
    - Cas limites :
      - $T \ll \Theta_{vib}$  :  $E = \frac{Nk\Theta}{2}$  ;  $C_V = 0$  et  $\frac{\partial C_V}{\partial T} = 0$
      - $T \gg \Theta_{vib}$  :  $E = NkT$  ;  $C_V = Nk = R$
  - 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 ?
  - Combien de vibreurs 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=1518783928](https://dvillers.umons.ac.be/wiki/teaching:exos:cv_vibration_einstein-solutions?rev=1518783928)

Last update: **2018/02/16 13:25**

