Comparaison microcanonique-canonique, vibrateurs et cristal d'Einstein

Les mesures de chaleur spécifique massique de quelques solides à température et pression ambiante (25 C et 1 atm) donnent ces résultats :

Substance	C (J g-1 K-1)
Aluminium	0.897
Antimoine	0.210
Cuivre	0.384
Or	0.129
Argent	0.231
Plomb	0.129
Fer	0.444
KCl	0.695
Diamant	0.509

- Comment ramener ces valeurs à une base de comparaison commune ?
- Ces chaleurs spécifiques ont été mesurées à pression constante. Est-ce une difficulté ?
- Analyser ces valeurs par rapport à la loi de Dulong et Petit (1819)
- Les mesures suivent-elles systématiquement la loi, y-a-t-il une exception ?

Les mesures en fonction de la température pour le diamant

Capacité calorifique massique

T	C (J g-1 K-1)
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

- Examiner ces valeurs

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-ellle 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.

Les mesures à basse température pour le diamant, le fer

Diamant

T	K (J mol-1 K-1)	T	K (J mol-1 K-1)
12,9	0,00053	76,1	0,092
16,1	0,00081	87	0,147
19,8	0,00138	100,4	0,24
24,1	0,00257	113,1	0,378
30,1	0,00494	126,3	0,56
33,4	0,0074	143,4	0,88

T	K (J mol-1 K-1)	T	K (J mol-1 K-1)
41,3	0,0133	159	1,19
47,7	0,02	176	1,66
57,2	0,0365	197	2,21
67	0,0595		

Fer

Source :

T	K (J mol-1 K-1)	T	K (J mol-1 K-1)
1	0,004961	130	16,067
2	0,01004	140	17,120
3	0,01535	150	18,08
4	0,02101	160	18,895
5	0,02713	170	19,652
6	0,0335	175	20,011
7	0,0406	180	20,336
8	0,0487	190	20.952
9	0,0583	200	21,503
10	0,0698	210	21,981

- Que peut-on conclure en examinant ces données à basse température par rapport au modèle proposé par Einstein ?

Modèle d'Einstein et gaz polyatomiques

- Peut-on utiliser le modèle d'Einstein ?
- Calculer la contribution à la chaleur spécifique due aux vibrations pour des molécules usuelles (azote, oxygène, dioxyde de carbone, eau,...), à température ambiante, à haute température.
    - Justifier le nombre de vibrations à prendre en considération
- Exprimer la probabilité pour qu'un vibrateur maintenu à une température égale à sa température caractéristique ait un nombre quantique de vibration égal à 2.
- Dresser un tableau indiquant les probabilités pour divers rapports T/θ et nombre quantique n
- Que peut-on en conclure pour les transitions observées par spectroscopie IR ?

Données diverses

- Fer
    - α = 3,54.10-5 K-1 (coefficient de dilatation)
    - V = 7,12.10-6 m3 (volume molaire)
    - κ = 0,59.10-11 Pa-1 (coefficient de compressibilité)
- Constantes :
    - kB = 1.3806488E-23 # Constante de Boltzmann (en J mol^{-1} K^{-1})
    - NA = 6.02214129E23 # Nombre d'Avogadro (en mol^{-1})
    - c = 299792458. # Vitesse de la lumière (valeur exacte)

    - h = 6.62606957E-34 # Constante de Planck (en J.s)
- Modes de vibration du CO_2 (en cm^{-1}) :
    - 641.49
    - 1373.01
    - 2438.
- Modes de vibration de H_2O (en cm^{-1}) :
    - 1711.15
    - 3730.03
    - 3851.06
- Mode de vibration de N_2: 2744 cm^{-1}
- Mode de vibration de O_2: 2061 cm^{-1}

Références

- http://fr.wikipedia.org/wiki/Mod%C3%A8le_d%27Einstein (+ version anglaise)
- http://www.chem.purdue.edu/gchelp/vibs/index.html
- http://www.chemtube3d.com/Organic%20Structures%20and%20Bonding.html

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

Permanent link:
https://dvillers.umons.ac.be/wiki/teaching:exos:cv_vibration_einstein?rev=1427305972

Last update: **2015/03/25 18:52**