

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 vibreurs (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 $2.78 \cdot 10^{13}$ 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.

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 vibreur 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 ?

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 |
| 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 : Thermodynamic properties of iron and silicon. P.D. Desai, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 15, No. 3, 1986, pp 967-983

| 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 |
| 15 | 0,138 | 220 | 22,423 |
| 20 | 0,256 | 225 | 22,640 |
| 25 | 0,456 | 230 | 22,847 |
| 30 | 0,743 | 240 | 23,245" |
| 40 | 1,552 | 250 | 23,612 |
| 50 | 2,804 | 260 | 23,962 |
| 60 | 4,496 | 270 | 24,282 |
| 70 | 6,534 | 273,15 | 24,380 |
| 75 | 7,538 | 280 | 24,580 |
| 80 | 8,518 | 290 | 24,864 |
| 90 | 10,338 | 298,15 | 25,084 |
| 100 | 12,067 | | |
| 110 | 13,555 | | |
| 120 | 14,879 | | |

| T | K (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | T | K (J mol ⁻¹ K ⁻¹) |
|-----|--|---|--|
| 125 | 15,482 | | |

- Que peut-on conclure en examinant ces données à basse température par rapport au modèle proposé par Einstein ?
- Quel est le modèle qui permettrait de mieux modéliser les données expérimentales à toute température ?
- Quelles sont les hypothèses fondamentales de cet autre modèle ?
- Comparer quantitativement les données expérimentales du fer et du diamant au [modèle de Debye](#).

Données diverses

- Fer
 - $\alpha = 3,54 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (coefficient de dilatation)
 - $V = 7,12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ (volume molaire)
 - $\kappa = 0,59 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ (coefficient de compressibilité)
- Constantes :
 - $k_B = 1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ # Constante de Boltzmann (en J mol⁻¹ K⁻¹)
 - $N_A = 6,02214129 \cdot 10^{23}$ # Nombre d'Avogadro (en mol⁻¹)
 - $c = 299792458$ # Vitesse de la lumière (valeur exacte)
 - $h = 6,62606957 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ # Constante de Planck (en J.s)
- Modes de vibration du CO₂ (en cm⁻¹) :
 - 641.49
 - 1373.01
 - 2438.
- Modes de vibration de H₂O (en cm⁻¹) :
 - 1711.15
 - 3730.03
 - 3851.06
- Mode de vibration de N₂: 2744 cm⁻¹
- Mode de vibration de O₂: 2061 cm⁻¹
- Mode de vibration de CO: 2170 cm⁻¹

Solutions

- [Ici !](#)

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=1519026402

Last update: **2018/02/19 08:46**

