

# 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 <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
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 <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
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  $T/\theta$  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 <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	T	K (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
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 <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	T	K (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
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 <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	T	K (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
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 :
  - $k_B = 1,38064852(79) \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  # Constante de Boltzmann (en J K<sup>-1</sup>)
  - $N_A = 6,022140857(74) \cdot 10^{23}$  # Nombre d'Avogadro (en mol<sup>-1</sup>)
  - $c = 299792458$  # Vitesse de la lumière (valeur exacte)
  - $h = 6,626070040(81) \cdot 10^{-34} \text{ J s}$  # Constante de Planck (en J.s)
  - $R = k_B \cdot N_A = 8,3144599 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- Modes de vibration du CO<sub>2</sub> (en cm<sup>-1</sup>) :
  - 641.49
  - 1373.01
  - 2438.
- Modes de vibration de H<sub>2</sub>O (en cm<sup>-1</sup>) :
  - 1711.15
  - 3730.03
  - 3851.06
- Mode de vibration de N<sub>2</sub>: 2744 cm<sup>-1</sup>
- Mode de vibration de O<sub>2</sub>: 2061 cm<sup>-1</sup>
- Mode de vibration de CO: 2170 cm<sup>-1</sup>

## Solutions

- [Ici !](#)

## Références

- [http://fr.wikipedia.org/wiki/Mod%C3%A8le\\_d%27Einstein](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=1519114885](https://dvillers.umons.ac.be/wiki/teaching:exos:cv_vibration_einstein?rev=1519114885)

Last update: **2018/02/20 09:21**

