

Optimisation de la température caractéristique du diamant suivant le modèle d'Einstein

Ce modèle prévoit la dépendance à la température de la capacité calorifique d'un solide cristallin.

La détermination de la température caractéristique nécessite de "fitter" les données expérimentales en suivant une relation impliquant un paramètre qui sera optimisé pour minimiser la somme des carrés des écarts entre les valeurs modélisées et les valeurs expérimentales.

Le programme Python nécessite les bibliothèques `scipy` (optimisation), `numpy` (manipulation des données) et `matplotlib` (représentation du fit).

```
<sxh python; title : fit-Cv-diamant-Einstein-03.py> #!/usr/bin/env python # -*- coding: utf-8 -*- """ Fit
des données (température absolue, chaleur spécifique molaire à volume constant Diamant Modèle
d'Einstein """ import numpy as np import scipy as sp from scipy.optimize import leastsq import
matplotlib.pyplot as plt
```

```
def cvEinstein(T,TE):
```

```
    # fonction à fitter
    return 3.*NA*kB*(TE/T)**2*sp.exp(TE/T)/(sp.exp(TE/T) - 1)**2
```

```
def residuals(p,x,y):
```

```
    # erreur entre y donné et y calculé
    return cvEinstein(x,p[0]) - y
```

```
kB = 1.3806488E-23 # Constante de Boltzmann NA = 6.02214129E23 # Nombre d'Avogadro #
données expérimentales (T, Cv) : liste_data=[ [12.9,0.00053], [16.1,0.00081], [19.8,0.00138],
[24.1,0.00257], [30.1,0.00494], [33.4,0.0074], [41.3,0.0133], [47.7,0.02], [57.2,0.0365], [67,0.0595],
[76.1,0.092], [87,0.147], [100.4,0.24], [113.1,0.378], [126.3,0.56], [143.4,0.88], [159,1.19],
[176,1.66], [197,2.21], [215,2.61], [264,4.18], [273,5.2], [280,5.43], [306,6.59], [335,7.81],
[363,9.02], [412,11.8], [471,14.6], [516,15.6], [874,22.3], [1079,22.4], [1238,22.7]]
```

```
# transformation en tableau numpy data=np.array(zip(*liste_data)) # cf.
```

```
http://docs.python.org/2.7/library/functions.html#zip
```

```
p=[1000.] # valeur initiale de l'unique paramètre recherché (TE) plsq = leastsq(residuals, p,
args=(data[0], data[1])) # fit par moindres carrés # Résultat : print "Température caractéristique
suivant le modèle d'Einstein: ",plsq[0]
```

```
# graphe x=np.linspace(1.,1.5*plsq[0],200) plt.plot(x,cvEinstein(x,plsq[0]),data[0], data[1],'o')
plt.title(u'Capacité calorifique du diamant : optimisation par moindres carrés') #plt.legend(['Fit',
'Experimental']) plt.show() </sxh>
```

Le programme fournit comme température caractéristique pour le diamant 1275.76 K.

Voici la graphe obtenu :



La zone à basse température pour laquelle on constate que le modèle d'Einstein n'est pas suffisamment correct :



Le modèle de Debye, qui utilise un spectre de fréquences plutôt qu'une fréquence unique de vibration, pourra remplacer le modèle d'Einstein.

Références

- http://en.wikipedia.org/wiki/Einstein_solid
- <https://pythonhosted.org/algopy/examples/leastsquaresfitting.html>
- <http://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/tutorial/optimize.html#least-square-fitting-leastsq>
- <http://wiki.scipy.org/Cookbook/FittingData>

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

Permanent link:
https://dvillers.umons.ac.be/wiki/teaching:progappchim:fit_modele_einstein?rev=1394805993

Last update: **2014/03/14 15:06**

