

MIT OpenCourseWare
<http://ocw.mit.edu>

5.62 Physical Chemistry II
Spring 2008

For information about citing these materials or our Terms of Use, visit: <http://ocw.mit.edu/terms>.

MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
Physical Chemistry 5.62

EINSTEIN AND DEBYE SOLIDS

1. Einstein model

The basic assumption is $3N$ harmonic vibrational modes all of the same frequency, ν_E . The thermodynamic functions are given in terms of the reduced parameter, $x \equiv h\nu_E/kT$.

Thermodynamic function	Molar value for Einstein solid
$(E - E_0)/3RT$	$x(e^x - 1)^{-1}$
$(A - E_0)/3RT$	$\ln(1 - e^{-x})$
$S/3R$	$x(e^x - 1)^{-1} - \ln(1 - e^{-x})$
$C_V/3R$	$x^2 e^x (e^x - 1)^{-2}$

2. Debye Model

In the Debye model there are $3N$ harmonic modes, whose distribution in frequencies is given by $\rho(\nu)$:

$$\rho(\nu) = 9N\nu^2 / \nu_{\max}^3 \quad \text{for } \nu < \nu_{\max}$$

$$\rho(\nu) = 0 \quad \text{for } \nu > \nu_{\max}$$

where c is the velocity of sound in the solid, V is the volume, and $\nu_{\max} = c(3N/4\pi V)^{1/3}$. The thermodynamic functions for a Debye solid are expressed in terms of the dimensionless parameter $y = \theta_D/T$, where the Debye temperature, θ_D , is

$$\theta_D = h\nu_{\max}/k$$

The thermodynamic functions are often written in terms of the Debye function, $D(y)$:

$$D(y) = 3y^{-3} \int_0^y u^3 (e^u - 1)^{-1} du$$

where $u = h\nu/kT$.

Thermodynamic function	Molar value for Debye solid
$(E - E_0)/3RT$	$3y^{-3} \int_0^y u^3 (e^u - 1)^{-1} du = D(y)$
$(A - E_0)/3RT$	$3y^{-3} \int_0^y u^2 \ln(1 - e^{-u}) du = \ln(1 - e^{-y}) - \frac{1}{3}D(y)$
$S/3R$	$(E - A)/3RT = \frac{4}{3}D(y) - \ln(1 - e^{-y})$
$C_V/3R$	$3y^{-3} \int_0^y u^4 e^u (e^u - 1)^{-2} du = 4D(y) - 3y(e^y - 1)^{-1}$

Einstein Functions

x	$\frac{x}{(e^x-1)}$	$\frac{x^2 e^x}{(e^x-1)^2}$	$-\ln(1 - e^{-x})$	$\frac{x}{(e^x-1)}$
0.05	3.99584	0.99979	3.02063	0.97521
0.10	3.30300	0.99917	2.35217	0.95083
0.15	2.89806	0.99813	1.97118	0.92687
0.20	2.61110	0.99667	1.70777	0.90333
0.25	2.38889	0.99481	1.50869	0.88020
0.30	2.20771	0.99253	1.35023	0.85749
0.35	2.05491	0.98985	1.21972	0.83519
0.40	1.92293	0.98677	1.10963	0.81330
0.45	1.80690	0.98329	1.01508	0.79182
0.50	1.70350	0.97942	0.93275	0.77075
0.55	1.61035	0.97517	0.86026	0.75008
0.60	1.52569	0.97053	0.79587	0.72982
0.65	1.44820	0.96552	0.73824	0.70996
0.70	1.37684	0.96015	0.68634	0.69050
0.75	1.31079	0.95441	0.63935	0.67144
0.80	1.24939	0.94833	0.59662	0.65277
0.85	1.19209	0.94191	0.55759	0.63450
0.90	1.13844	0.93515	0.52184	0.61661
0.95	1.08807	0.92807	0.48897	0.59910
1.00	1.04065	0.92067	0.45868	0.58198
1.05	0.99592	0.91298	0.43069	0.56523
1.10	0.95363	0.90499	0.40477	0.54886
1.15	0.91358	0.89671	0.38073	0.53285
1.20	0.87560	0.88817	0.35838	0.51722
1.25	0.83952	0.87937	0.33758	0.50194
1.30	0.80520	0.87031	0.31818	0.48702
1.35	0.77253	0.86102	0.30008	0.47245
1.40	0.74139	0.85151	0.28315	0.45824
1.45	0.71168	0.84178	0.26732	0.44436
1.50	0.68331	0.83185	0.25248	0.43083
1.55	0.65620	0.82173	0.23857	0.41762
1.60	0.63027	0.81143	0.22552	0.40475
1.65	0.60546	0.80096	0.21326	0.39221
1.70	0.58171	0.79035	0.20173	0.37998
1.75	0.55895	0.77958	0.19089	0.36806

Einstein Functions

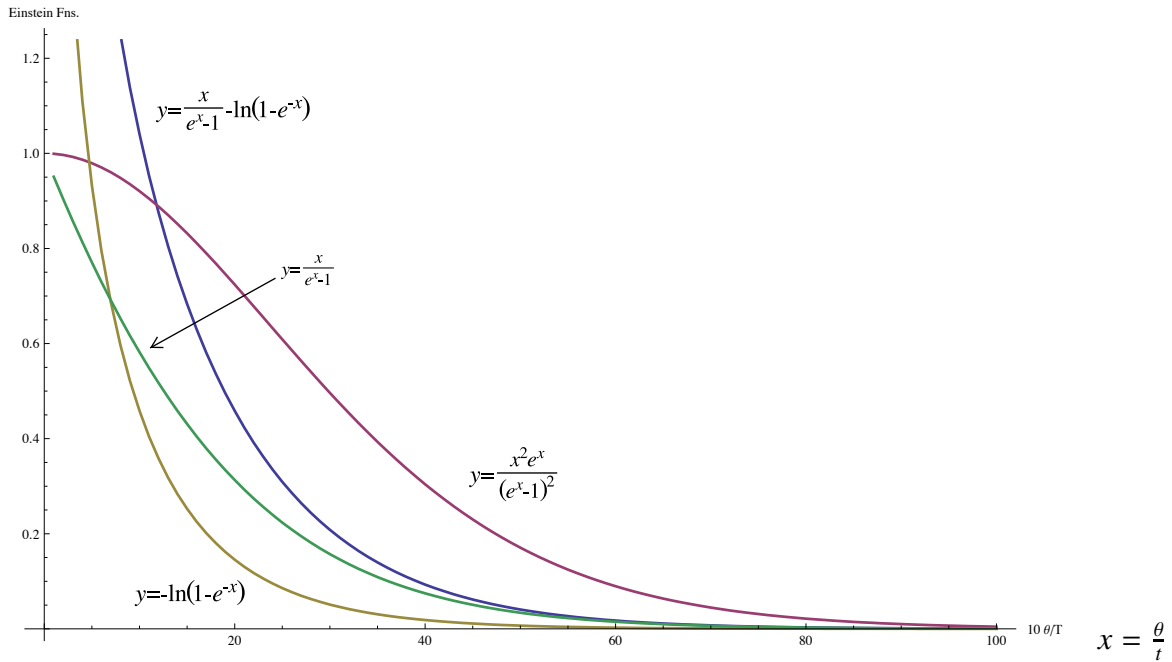
x	$\frac{x}{(e^x-1)}$	$\frac{x^2 e^x}{(e^x-1)^2}$	$-\ln(1 - e^{-x})$	$\frac{x}{(e^x-1)}$
1.80	0.53714	0.76869	0.18068	0.35646
1.85	0.51623	0.75768	0.17107	0.34516
1.90	0.49617	0.74657	0.16201	0.33416
1.95	0.47692	0.73536	0.15347	0.32345
2.00	0.45845	0.72406	0.14541	0.31304
2.05	0.44071	0.71269	0.13781	0.30290
2.10	0.42367	0.70127	0.13063	0.29304
2.15	0.40731	0.68979	0.12385	0.28346
2.20	0.39158	0.67827	0.11744	0.27414
2.25	0.37647	0.66672	0.11138	0.26509
2.30	0.36194	0.65515	0.10565	0.25629
2.35	0.34797	0.64358	0.10023	0.24774
2.40	0.33454	0.63200	0.09510	0.23945
2.45	0.32163	0.62044	0.09025	0.23139
2.50	0.30921	0.60889	0.08565	0.22356
2.55	0.29727	0.59737	0.08130	0.21597
2.60	0.28578	0.58589	0.07718	0.20861
2.65	0.27473	0.57445	0.07327	0.20146
2.70	0.26410	0.56307	0.06957	0.19453
2.75	0.25387	0.55174	0.06606	0.18781
2.80	0.24403	0.54049	0.06274	0.18129
2.85	0.23456	0.52930	0.05958	0.17498
2.90	0.22545	0.51820	0.05659	0.16886
2.95	0.21669	0.50719	0.05376	0.16293
3.00	0.20826	0.49627	0.05107	0.15717
3.05	0.20014	0.48545	0.04852	0.15163
3.10	0.19234	0.47473	0.04610	0.14624
3.15	0.18482	0.46413	0.04380	0.14103
3.20	0.17760	0.45363	0.04162	0.13598
3.25	0.17065	0.44326	0.03955	0.13110
3.30	0.16396	0.43301	0.03758	0.12638
3.35	0.15752	0.42289	0.03571	0.12181
3.40	0.15133	0.41289	0.03394	0.11739
3.45	0.14537	0.40304	0.03226	0.11311
3.50	0.13964	0.39331	0.03066	0.10898

Einstein Functions

x	$\frac{x}{(e^x-1)}$	$\frac{x^2 e^x}{(e^x-1)^2}$	$-\ln(1 - e^{-x})$	$\frac{x}{(e^x-1)}$
3.55	0.13413	0.38373	0.02915	0.10499
3.60	0.12883	0.37429	0.02770	0.10113
3.65	0.12373	0.36499	0.02633	0.09740
3.70	0.11883	0.35584	0.02503	0.09380
3.75	0.11411	0.34684	0.02380	0.09032
3.80	0.10958	0.33799	0.02262	0.08695
3.85	0.10522	0.32928	0.02151	0.08371
3.90	0.10102	0.32073	0.02045	0.08057
3.95	0.09699	0.31233	0.01944	0.07755
4.00	0.09311	0.30409	0.01849	0.07463
4.05	0.08939	0.29599	0.01758	0.07181
4.10	0.08580	0.28806	0.01671	0.06909
4.15	0.08236	0.28027	0.01589	0.06647
4.20	0.07905	0.27264	0.01511	0.06394
4.25	0.07587	0.26516	0.01437	0.06150
4.30	0.07281	0.25783	0.01366	0.05915
4.35	0.06987	0.25066	0.01299	0.05688
4.40	0.06705	0.24363	0.01235	0.05469
4.45	0.06433	0.23676	0.01175	0.05258
4.50	0.06172	0.23004	0.01117	0.05055
4.55	0.05922	0.22347	0.01062	0.04859
4.60	0.05681	0.21704	0.01010	0.04671
4.65	0.05450	0.21076	0.00961	0.04489
4.70	0.05228	0.20462	0.00914	0.04314
4.75	0.05014	0.19863	0.00869	0.04145
4.80	0.04809	0.19277	0.00826	0.03983
4.85	0.04613	0.18706	0.00786	0.03827
4.90	0.04424	0.18149	0.00747	0.03676
4.95	0.04242	0.17605	0.00711	0.03531
5.00	0.04068	0.17074	0.00676	0.03392
5.05	0.03901	0.16557	0.00643	0.03258
5.10	0.03740	0.16053	0.00612	0.03128
5.15	0.03586	0.15561	0.00582	0.03004
5.20	0.03438	0.15083	0.00553	0.02885
5.25	0.03296	0.14616	0.00526	0.02769

Einstein Functions

x	$\frac{x}{e^x-1}$	$\frac{x^2 e^x}{(e^x-1)^2}$	$-\ln(1 - e^{-x})$	$\frac{x}{(e^x-1)}$
5.30	0.03159	0.14162	0.00500	0.02659
5.35	0.03028	0.13720	0.00476	0.02552
5.40	0.02903	0.13290	0.00453	0.02450
5.45	0.02782	0.12871	0.00431	0.02352
5.50	0.02666	0.12464	0.00410	0.02257
5.55	0.02555	0.12068	0.00390	0.02166
5.60	0.02449	0.11683	0.00370	0.02078
5.65	0.02347	0.11308	0.00352	0.01994
5.70	0.02249	0.10944	0.00335	0.01914
5.75	0.02155	0.10590	0.00319	0.01836
5.80	0.02065	0.10247	0.00303	0.01761
5.85	0.01978	0.09913	0.00288	0.01690
5.90	0.01895	0.09588	0.00274	0.01621
5.95	0.01815	0.09274	0.00261	0.01555
6.00	0.01739	0.08968	0.00248	0.01491



Debye Functions

x	$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{du u^3}{(e^u - 1)}$	$4D(y) - \frac{3y}{(e^y - 1)}$	$\frac{D(y)}{3} - \ln(1 - e^{-y})$	$\frac{4D(y)}{3} - \ln(1 - e^{-y})$
0.05	0.98137	0.99987	3.34775	4.32913
0.10	0.96300	0.99950	2.67317	3.63617
0.15	0.94488	0.99888	2.28614	3.23102
0.20	0.92699	0.99797	2.01677	2.94376
0.25	0.90937	0.99688	1.81182	2.72119
0.30	0.89200	0.99551	1.64756	2.53955
0.35	0.87487	0.99390	1.51135	2.38621
0.40	0.85799	0.99205	1.39563	2.25361
0.45	0.84114	0.98909	1.29546	2.13660
0.50	0.82496	0.98761	1.20774	2.03270
0.55	0.80882	0.98504	1.12987	1.93869
0.60	0.79292	0.98223	1.06018	1.85310
0.65	0.77727	0.97919	0.99733	1.77460
0.70	0.76186	0.97592	0.94029	1.70215
0.75	0.74669	0.97243	0.88825	1.63494
0.80	0.73176	0.96872	0.84054	1.57230
0.85	0.71707	0.96479	0.79662	1.51368
0.90	0.70332	0.96347	0.75628	1.45960
0.95	0.68840	0.95629	0.71843	1.40683
1.00	0.67442	0.95173	0.68348	1.35790
1.05	0.66067	0.94697	0.65091	1.31158
1.10	0.64717	0.94213	0.62050	1.26767
1.15	0.63386	0.93688	0.59202	1.22587
1.20	0.62180	0.93555	0.56565	1.18745
1.25	0.60796	0.92604	0.54023	1.14820
1.30	0.59535	0.92035	0.51664	1.11199
1.35	0.58296	0.91449	0.49440	1.07736
1.40	0.57079	0.90847	0.47342	1.04421
1.45	0.55884	0.90229	0.45360	1.01244
1.50	0.54711	0.89595	0.43485	0.98196
1.55	0.53558	0.88947	0.41710	0.95269
1.60	0.52428	0.88284	0.40028	0.92455
1.65	0.51326	0.87642	0.38434	0.89760
1.70	0.50236	0.86949	0.36918	0.87154
1.75	0.49166	0.86243	0.35477	0.84643

Debye Functions

x	$D(y) = 3/y^3 \int_0^y \frac{du u^3}{(e^u - 1)}$	$4D(y) - \frac{3y}{(e^y - 1)}$	$\frac{D(y)}{3} - \ln(1 - e^{-y})$	$\frac{4D(y)}{3} - \ln(1 - e^{-y})$
1.80	0.48116	0.85526	0.34107	0.82223
1.85	0.47087	0.84798	0.32803	0.79889
1.90	0.46077	0.84060	0.31560	0.77637
1.95	0.45087	0.83312	0.30376	0.75463
2.00	0.44116	0.82554	0.29247	0.73363
2.05	0.43165	0.81788	0.28169	0.71334
2.10	0.42232	0.81013	0.27140	0.69372
2.15	0.41317	0.80231	0.26157	0.67474
2.20	0.40421	0.79442	0.25217	0.65639
2.25	0.39543	0.78646	0.24319	0.63862
2.30	0.38683	0.77845	0.23459	0.62142
2.35	0.37840	0.77037	0.22636	0.60476
2.40	0.37015	0.76225	0.21848	0.58863
2.45	0.36206	0.75408	0.21093	0.57299
2.50	0.35414	0.74588	0.20370	0.55784
2.55	0.34639	0.73764	0.19676	0.54315
2.60	0.33880	0.72937	0.19011	0.52890
2.65	0.33136	0.72108	0.18373	0.51509
2.70	0.32409	0.71277	0.17760	0.50169
2.75	0.31697	0.70444	0.17172	0.48868
2.80	0.31000	0.69610	0.16607	0.47606
2.85	0.30317	0.68776	0.16064	0.46382
2.90	0.29650	0.67942	0.15543	0.45193
2.95	0.28997	0.67108	0.15042	0.44038
3.00	0.28358	0.66275	0.14560	0.42917
3.05	0.27733	0.65443	0.14096	0.41829
3.10	0.27121	0.64613	0.13650	0.40771
3.15	0.26523	0.63784	0.13221	0.39744
3.20	0.25938	0.62958	0.12808	0.38746
3.25	0.25366	0.62135	0.12410	0.37776
3.30	0.24807	0.61314	0.12027	0.36834
3.35	0.24260	0.60497	0.11658	0.35918
3.40	0.23725	0.59684	0.11303	0.35027
3.45	0.23202	0.58874	0.10960	0.34162
3.50	0.22691	0.58069	0.10630	0.33321

Debye Functions

x	$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{du u^3}{(e^u - 1)}$	$\frac{4D(y) - \frac{3y}{(e^y - 1)}}{3}$	$\frac{D(y)}{3} - \ln(1 - e^{-y})$	$\frac{4D(y)}{3} - \ln(1 - e^{-y})$
3.55	0.22191	0.57268	0.10312	0.32503
3.60	0.21703	0.56472	0.10005	0.31707
3.65	0.21225	0.55681	0.09709	0.30934
3.70	0.20759	0.54895	0.09423	0.30181
3.75	0.20302	0.54115	0.09147	0.29450
3.80	0.19857	0.53341	0.08881	0.28738
3.85	0.19421	0.52572	0.08625	0.28046
3.90	0.18996	0.51810	0.08377	0.27372
3.95	0.18580	0.51054	0.08137	0.26717
4.00	0.18173	0.50305	0.07906	0.26080
4.05	0.17776	0.49562	0.07683	0.25459
4.10	0.17388	0.48826	0.07467	0.24856
4.15	0.17010	0.48097	0.07259	0.24268
4.20	0.16639	0.47375	0.07057	0.23697
4.25	0.16278	0.46661	0.06863	0.23140
4.30	0.15924	0.45953	0.06674	0.22599
4.35	0.15579	0.45253	0.06492	0.22071
4.40	0.15242	0.44561	0.06316	0.21558
4.45	0.14913	0.43876	0.06146	0.21059
4.50	0.14591	0.43199	0.05981	0.20572
4.55	0.14277	0.42530	0.05821	0.20098
4.60	0.13970	0.41868	0.05667	0.19637
4.65	0.13671	0.41215	0.05518	0.19188
4.70	0.13378	0.40569	0.05373	0.18751
4.75	0.13092	0.39931	0.05233	0.18325
4.80	0.12813	0.39302	0.05097	0.17910
4.85	0.12540	0.38680	0.04966	0.17506
4.90	0.12274	0.38066	0.04839	0.17112
4.95	0.12014	0.37460	0.04715	0.16729
5.00	0.11760	0.36863	0.04596	0.16355
5.05	0.11511	0.36273	0.04480	0.15992
5.10	0.11269	0.35692	0.04368	0.15637
5.15	0.11033	0.35118	0.04259	0.15292
5.20	0.10801	0.34552	0.04154	0.14955
5.25	0.10576	0.33995	0.04051	0.14627

Debye Functions

x	$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{du u^3}{(e^u - 1)}$	$4D(y) - \frac{3y}{(e^y - 1)}$	$\frac{D(y)}{3} - \ln(1 - e^{-y})$	$\frac{4D(y)}{3} - \ln(1 - e^{-y})$
5.30	0.10355	0.33445	0.03952	0.14308
5.35	0.10140	0.32903	0.03856	0.13996
5.40	0.09930	0.32369	0.03763	0.13692
5.45	0.09725	0.31843	0.03672	0.13397
5.50	0.09524	0.31325	0.03584	0.13108
5.55	0.09328	0.30814	0.03499	0.12827
5.60	0.09137	0.30312	0.03416	0.12553
5.65	0.08950	0.29816	0.03336	0.12286
5.70	0.08767	0.29329	0.03258	0.12025
5.75	0.08589	0.28849	0.03182	0.11771
5.80	0.08415	0.28376	0.03108	0.11523
5.85	0.08245	0.27911	0.03037	0.11282
5.90	0.08079	0.27453	0.02967	0.11046
5.95	0.07917	0.27003	0.02900	0.10816
6.00	0.07758	0.26559	0.02831	0.10592

