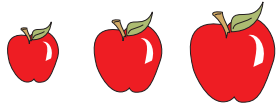
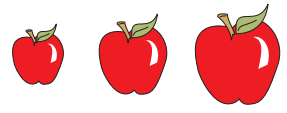


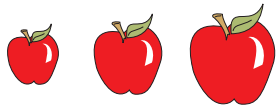
Physique Statistique



Le gaz parfait classique monoatomique : GPCM



Limite continue



Limite continue

Les grandeurs thermodynamiques se déduisent de la fonction de partition

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Degré de dégénérescence g_i du niveau ε_i : poids statistique de ce niveau.



Limite continue

Les grandeurs thermodynamiques se déduisent de la fonction de partition

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Degré de dégénérescence g_i du niveau ε_i : poids statistique de ce niveau.
Idée : passage à la limite continue de la répartition des niveaux d'énergie

$$Z = \int \frac{d\gamma}{\delta} e^{-\beta \varepsilon} \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta : \text{extension d'une cellule de l'espace des phases} \\ d\gamma = d\mathbf{x}d\mathbf{p} \end{array} \right.$$



Limite continue

Les grandeurs thermodynamiques se déduisent de la fonction de partition

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Degré de dégénérescence g_i du niveau ε_i : poids statistique de ce niveau.
Idée : passage à la limite continue de la répartition des niveaux d'énergie

$$Z = \int \frac{d\gamma}{\delta} e^{-\beta \varepsilon} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \delta : \text{extension d'une cellule de l'espace des phases} \\ d\gamma = d\mathbf{x}d\mathbf{p} \end{cases}$$

Gaz parfait : particules sans interaction, dans le cas monoatomique

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

En supposant δ constant, il vient donc

$$Z = \frac{1}{\delta} \int d\mathbf{x}d\mathbf{p} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} = \frac{4\pi V}{\delta} \int_0^{+\infty} p^2 e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp$$



$$Z = \frac{4\pi V}{\delta} \int_0^{+\infty} p^2 e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp$$



$$Z = \frac{4\pi V}{\delta} \int_0^{+\infty} p^2 e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp$$

un petit rappel ...

$$\int_0^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4a^{3/2}}$$



$$Z = \frac{4\pi V}{\delta} \int_0^{+\infty} p^2 e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp$$

un petit rappel ...

$$\int_0^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4a^{3/2}}$$

on obtient donc finalement

$$\begin{aligned} Z &= \frac{V}{\delta} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \\ &= \frac{V}{\delta} (2\pi m k T)^{3/2} \end{aligned}$$



$$Z = \frac{4\pi V}{\delta} \int_0^{+\infty} p^2 e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp$$

un petit rappel ...

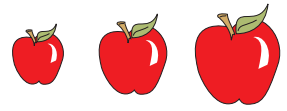
$$\int_0^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4a^{3/2}}$$

on obtient donc finalement

$$\begin{aligned} Z &= \frac{V}{\delta} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \\ &= \frac{V}{\delta} (2\pi m k T)^{3/2} \end{aligned}$$

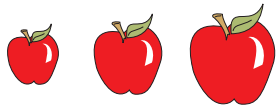
La mécanique classique ne précise pas la valeur du paramètre δ décrivant l'extension moyenne d'une cellule de l'espace des phases

→ **mécanique quantique**



Le facteur δ

Quelle est l'énergie d'une particule libre dans un volume $V \subset \mathbb{R}^3$?



Le facteur δ

Quelle est l'énergie d'une particule libre dans un volume $V \subset \mathbb{R}^3$?

Particule libre : $\varepsilon > 0$; dans une boîte parallépipédique de côtés a_1, a_2 et a_3 ;
fonction d'onde stationnaire $\psi(\mathbf{x})$ solution de l'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = \varepsilon \psi$$



Le facteur δ

Quelle est l'énergie d'une particule libre dans un volume $V \subset \mathbb{R}^3$?

Particule libre : $\varepsilon > 0$; dans une boîte parallépipédique de côtés a_1, a_2 et a_3 ;
fonction d'onde stationnaire $\psi(\mathbf{x})$ solution de l'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = \varepsilon \psi$$

🍌 Séparation des variables $\psi(\mathbf{x}) = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \psi_3(x_3)$;



Le facteur δ

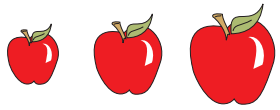
Quelle est l'énergie d'une particule libre dans un volume $V \subset \mathbb{R}^3$?

Particule libre : $\varepsilon > 0$; dans une boîte parallélépipédique de côtés a_1, a_2 et a_3 ;
fonction d'onde stationnaire $\psi(\mathbf{x})$ solution de l'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = \varepsilon \psi$$

🍌 Séparation des variables $\psi(\mathbf{x}) = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \psi_3(x_3)$;

🍏 Conditions aux limites \rightarrow quantification de l'énergie :



Le facteur δ

Quelle est l'énergie d'une particule libre dans un volume $V \subset \mathbb{R}^3$?

Particule libre : $\varepsilon > 0$; dans une boîte parallélépipédique de côtés a_1, a_2 et a_3 ;
fonction d'onde stationnaire $\psi(\mathbf{x})$ solution de l'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = \varepsilon \psi$$

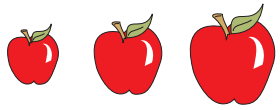
🍌 Séparation des variables $\psi(\mathbf{x}) = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \psi_3(x_3)$;

🍏 Conditions aux limites \rightarrow quantification de l'énergie :

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \sum_{i=1}^3 U_i = \sum_{i=1}^3 \frac{\kappa_i^2 \hbar^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^3 \frac{n_i^2}{a_i^2} \\ &= \varepsilon(n_1, n_2, n_3) \end{aligned}$$

Niveaux d'énergie non dégénérés : à chaque triplet d'entier (n_1, n_2, n_3) est associé un état d'énergie définissant un état microscopique.

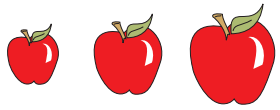
Énergie de translation



Fonction de partition du GPCM

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \text{ avec } g_i = 1 \text{ et } \varepsilon_i = \varepsilon_i(n_1, n_2, n_3) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2} \right)$$

le reste c'est du calcul...



Fonction de partition du GPCM

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \text{ avec } g_i = 1 \text{ et } \varepsilon_i = \varepsilon_i(n_1, n_2, n_3) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2} \right)$$

le reste c'est du calcul...

$$Z = \sum_{(n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{N}^*{}^3} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2} \right) \right]$$



Fonction de partition du GPCM

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \text{ avec } g_i = 1 \text{ et } \varepsilon_i = \varepsilon_i(n_1, n_2, n_3) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2} \right)$$

le reste c'est du calcul...

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{(n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{N}^{*3}} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2} \right) \right] \\ &= \left[\sum_{n_1 \in \mathbb{N}^*} e^{-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2 n_1^2}{2m a_1^2}} \right] \left[\sum_{n_2 \in \mathbb{N}^*} e^{-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2 n_2^2}{2m a_2^2}} \right] \left[\sum_{n_3 \in \mathbb{N}^*} e^{-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2 n_3^2}{2m a_3^2}} \right] \end{aligned}$$



Fonction de partition du GPCM

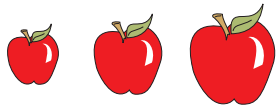
$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \text{ avec } g_i = 1 \text{ et } \varepsilon_i = \varepsilon_i(n_1, n_2, n_3) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2} \right)$$

le reste c'est du calcul...

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{(n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{N}^{*3}} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2} \right) \right] \\ &= \left[\sum_{n_1 \in \mathbb{N}^*} e^{-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2 n_1^2}{2m a_1^2}} \right] \left[\sum_{n_2 \in \mathbb{N}^*} e^{-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2 n_2^2}{2m a_2^2}} \right] \left[\sum_{n_3 \in \mathbb{N}^*} e^{-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2 n_3^2}{2m a_3^2}} \right] \end{aligned}$$

→ *Température de translation*

$$S_1 = \sum_{n_1 \in \mathbb{N}^*} e^{-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2 n_1^2}{2m a_1^2}} = \sum_{n_1 \in \mathbb{N}^*} e^{-x n_1^2} \text{ avec } \theta_{1,t} := \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m k a_1^2} \text{ et } x = \frac{\theta_{1,t}}{T}$$



Fonction de partition du GPCM

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \text{ avec } g_i = 1 \text{ et } \varepsilon_i = \varepsilon_i(n_1, n_2, n_3) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2} \right)$$

le reste c'est du calcul...

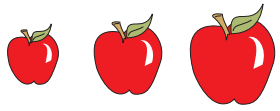
$$\begin{aligned} Z &= \sum_{(n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{N}^*{}^3} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2} \right) \right] \\ &= \left[\sum_{n_1 \in \mathbb{N}^*} e^{-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2 n_1^2}{2m a_1^2}} \right] \left[\sum_{n_2 \in \mathbb{N}^*} e^{-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2 n_2^2}{2m a_2^2}} \right] \left[\sum_{n_3 \in \mathbb{N}^*} e^{-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2 n_3^2}{2m a_3^2}} \right] \end{aligned}$$

→ *Température de translation*

$$S_1 = \sum_{n_1 \in \mathbb{N}^*} e^{-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2 n_1^2}{2m a_1^2}} = \sum_{n_1 \in \mathbb{N}^*} e^{-x n_1^2} \text{ avec } \theta_{1,t} := \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m k a_1^2} \text{ et } x = \frac{\theta_{1,t}}{T}$$

→ Euler-mac Laurin :

$$\sum_{j=p}^q f(j) - \int_p^q f(t) dt = \sum_{h=0}^k \frac{(-1)^{h+1} b_{h+1}}{(h+1)!} \left[f^{(h)}(q) - f^{(h)}(p) \right] + R_n \quad (1)$$



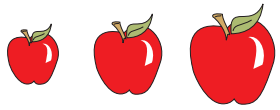
...

$$S_1 = \sum_{n_1 \in \mathbb{N}^*} e^{-xn_1^2} = (-1) + \sum_{n_1 \in \mathbb{N}} e^{-xn_1^2}$$



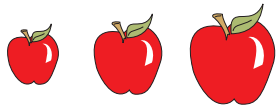
...

$$\begin{aligned} S_1 &= \sum_{n_1 \in \mathbb{N}^*} e^{-xn_1^2} = (-1) + \sum_{n_1 \in \mathbb{N}} e^{-xn_1^2} \\ &= (-1) + \frac{1}{2} + \int_0^{+\infty} e^{-xn_1^2} dn_1 + o(x^{1/2}) \end{aligned}$$



...

$$\begin{aligned} S_1 &= \sum_{n_1 \in \mathbb{N}^*} e^{-xn_1^2} = (-1) + \sum_{n_1 \in \mathbb{N}} e^{-xn_1^2} \\ &= (-1) + \frac{1}{2} + \int_0^{+\infty} e^{-xn_1^2} dn_1 + o(x^{1/2}) \\ &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\pi}{x} \right)^{1/2} - 1 \right] + o(x^{1/2}) \end{aligned}$$

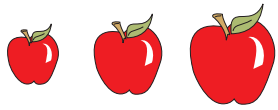


...

$$\begin{aligned} S_1 &= \sum_{n_1 \in \mathbb{N}^*} e^{-xn_1^2} = (-1) + \sum_{n_1 \in \mathbb{N}} e^{-xn_1^2} \\ &= (-1) + \frac{1}{2} + \int_0^{+\infty} e^{-xn_1^2} dn_1 + o(x^{1/2}) \\ &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\pi}{x} \right)^{1/2} - 1 \right] + o(x^{1/2}) \end{aligned}$$

pour un litre d'hydrogène H_2 on trouve $\theta_{1,t} \approx 10^{-16}$ K, et donc $x < 10^{-16}$...

$$\theta_{1,t} := \frac{\pi^2 \hbar^2 \mathcal{N}}{2M_{H_2} k a_1^2}$$

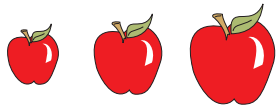


...

$$\begin{aligned} S_1 &= \sum_{n_1 \in \mathbb{N}^*} e^{-xn_1^2} = (-1) + \sum_{n_1 \in \mathbb{N}} e^{-xn_1^2} \\ &= (-1) + \frac{1}{2} + \int_0^{+\infty} e^{-xn_1^2} dn_1 + o(x^{1/2}) \\ &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\pi}{x} \right)^{1/2} - 1 \right] + o(x^{1/2}) \end{aligned}$$

pour un litre d'hydrogène H_2 on trouve $\theta_{1,t} \approx 10^{-16}$ K, et donc $x < 10^{-16}$...

$$S_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi T}{\theta_{1,t}} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} \left(\frac{2mka_1^2}{\pi \hbar^2 \beta} \right)^{1/2} = \frac{a_1}{h} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2}$$



...

$$\begin{aligned} S_1 &= \sum_{n_1 \in \mathbb{N}^*} e^{-xn_1^2} = (-1) + \sum_{n_1 \in \mathbb{N}} e^{-xn_1^2} \\ &= (-1) + \frac{1}{2} + \int_0^{+\infty} e^{-xn_1^2} dn_1 + o(x^{1/2}) \\ &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\pi}{x} \right)^{1/2} - 1 \right] + o(x^{1/2}) \end{aligned}$$

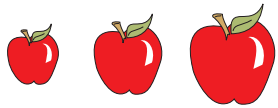
pour un litre d'hydrogène H_2 on trouve $\theta_{1,t} \approx 10^{-16}$ K, et donc $x < 10^{-16}$...

$$S_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi T}{\theta_{1,t}} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} \left(\frac{2mka_1^2}{\pi \hbar^2 \beta} \right)^{1/2} = \frac{a_1}{h} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2}$$

avec $V = a_1 a_2 a_3$, on obtient

$$Z = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

Le passage à la limite continue est justifié et on trouve $\delta = h^3$



...

$$\begin{aligned} S_1 &= \sum_{n_1 \in \mathbb{N}^*} e^{-xn_1^2} = (-1) + \sum_{n_1 \in \mathbb{N}} e^{-xn_1^2} \\ &= (-1) + \frac{1}{2} + \int_0^{+\infty} e^{-xn_1^2} dn_1 + o(x^{1/2}) \\ &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\pi}{x} \right)^{1/2} - 1 \right] + o(x^{1/2}) \end{aligned}$$

pour un litre d'hydrogène H_2 on trouve $\theta_{1,t} \approx 10^{-16}$ K, et donc $x < 10^{-16}$...

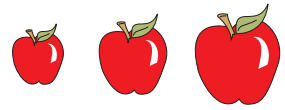
$$S_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi T}{\theta_{1,t}} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} \left(\frac{2mka_1^2}{\pi \hbar^2 \beta} \right)^{1/2} = \frac{a_1}{h} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2}$$

avec $V = a_1 a_2 a_3$, on obtient

$$Z = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

Le passage à la limite continue est justifié et on trouve $\delta = h^3$

On aurait pu s'en douter : Principe d'indétermination d'Heisenberg



Grandeurs thermodynamiques

🍌 Énergie interne : $U = -N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V$



Grandeurs thermodynamiques

🍌 Énergie interne : $U = -N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V$

$$Z = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

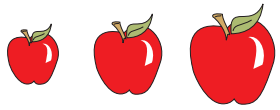


Grandeurs thermodynamiques

🍌 Énergie interne : $U = -N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V$

$$U = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}NkT$$

Équipartition de l'énergie



Grandeurs thermodynamiques

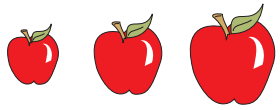
🍌 Énergie interne : $U = -N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V$

$$U = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}NkT$$

Équipartition de l'énergie

🍊 Pression P exercée par le gaz sur les parois de l'enceinte de volume V .

On a vu que $P = \frac{N}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_\beta$



Grandeurs thermodynamiques

🍌 Énergie interne : $U = -N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V$

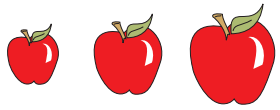
$$U = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}NkT$$

Équipartition de l'énergie

🍊 Pression P exercée par le gaz sur les parois de l'enceinte de volume V .

On a vu que $P = \frac{N}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_\beta$

$$Z = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$



Grandeurs thermodynamiques

🍌 Énergie interne : $U = -N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V$

$$U = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}NkT$$

Équipartition de l'énergie

🍊 Pression P exercée par le gaz sur les parois de l'enceinte de volume V .

On a vu que $P = \frac{N}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_\beta$

$$P = \frac{N}{\beta V} \quad \text{soit } PV = NkT$$



Grandeurs thermodynamiques

🍌 Énergie interne : $U = -N \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V$

$$U = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT$$

Équipartition de l'énergie

🍊 Pression P exercée par le gaz sur les parois de l'enceinte de volume V .

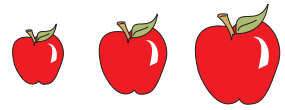
On a vu que $P = \frac{N}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_\beta$

$$P = \frac{N}{\beta V} \quad \text{soit } PV = NkT$$

Équation d'état : densité volumique d'énergie $\mathcal{U} = U/V$

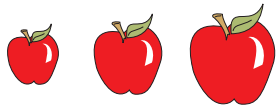
$$P = \frac{2}{3} \mathcal{U} \tag{2}$$

→ Cas particuliers de $P = \gamma \times \mathcal{U}$



Grandeurs thermodynamiques

🍏 Capacité calorifique à volume constant : $C_V = Nk\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_V$



Grandeurs thermodynamiques

🍏 Capacité calorifique à volume constant : $C_V = Nk\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_V$

$$Z = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$



Grandeurs thermodynamiques

🍏 Capacité calorifique à volume constant : $C_V = Nk\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_V$

$$C_V = \frac{3}{2}Nk \quad \text{pour une mole } (N = \mathcal{N}), \quad c_V = \frac{3}{2}R$$



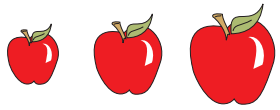
Grandeurs thermodynamiques

🍏 Capacité calorifique à volume constant : $C_V = Nk\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_V$

$$C_V = \frac{3}{2}Nk \quad \text{pour une mole } (N = \mathcal{N}), \quad c_V = \frac{3}{2}R$$

🍋 Entropie du gaz parfait : $S = kN \left[1 + \ln \left(\frac{Z}{N} \right) - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right]$

$$S = kN \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{Nh^3} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) \right]$$



Grandeurs thermodynamiques

🍏 Capacité calorifique à volume constant : $C_V = Nk\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_V$

$$C_V = \frac{3}{2}Nk \quad \text{pour une mole } (N = \mathcal{N}), \quad c_V = \frac{3}{2}R$$

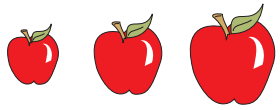
🍋 Entropie du gaz parfait : $S = kN \left[1 + \ln \left(\frac{Z}{N} \right) - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right]$

$$S = kN \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{Nh^3} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) \right]$$

Pour une mole (masse molaire $M = m/\mathcal{N}$)

$$s = R \left[\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln (T) + \ln (V) + \frac{3}{2} \ln (M) + i \right]$$

avec $i = \frac{3}{2} \ln (2\pi) - 3 \ln (h) - \frac{5}{2} \ln (\mathcal{N}) + \frac{3}{2} \ln (k) = 16,10 \text{ SI}$



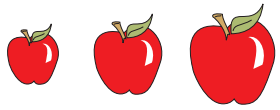
Grandeurs thermodynamiques

en utilisant l'équation d'état on obtient

$$s = R \left[\frac{5}{2} + \frac{5}{2} \ln (T) - \ln (P) + \frac{3}{2} \ln (M) + i' \right]$$

avec $i' = \frac{3}{2} \ln (2\pi) - 3 \ln (h) - \frac{3}{2} \ln (\mathcal{N}) + \frac{5}{2} \ln (k) = 18.22 \text{ SI}$

Relation de Sackur-Tétrode (1912)... Chimie ...



Grandeurs thermodynamiques

en utilisant l'équation d'état on obtient

$$s = R \left[\frac{5}{2} + \frac{5}{2} \ln (T) - \ln (P) + \frac{3}{2} \ln (M) + i' \right]$$

$$\text{avec } i' = \frac{3}{2} \ln (2\pi) - 3 \ln (h) - \frac{3}{2} \ln (\mathcal{N}) + \frac{5}{2} \ln (k) = 18.22 \text{ SI}$$

Relation de Sackur-Tétrode (1912)... Chimie ...

 Enthalpie $H = U + PV$

$$H = \frac{5}{2} NkT$$



Grandeurs thermodynamiques

en utilisant l'équation d'état on obtient

$$s = R \left[\frac{5}{2} + \frac{5}{2} \ln(T) - \ln(P) + \frac{3}{2} \ln(M) + i' \right]$$

$$\text{avec } i' = \frac{3}{2} \ln(2\pi) - 3 \ln(h) - \frac{3}{2} \ln(\mathcal{N}) + \frac{5}{2} \ln(k) = 18.22 \text{ SI}$$

Relation de Sackur-Tétrode (1912)... Chimie ...

🍓 Enthalpie $H = U + PV$

$$H = \frac{5}{2} NkT$$

🍓 Capacité calorifique à pression constante

$$C_p := \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2} Nk \quad \Rightarrow \quad c_P = \frac{5}{2} R$$



Grandeurs thermodynamiques

en utilisant l'équation d'état on obtient

$$s = R \left[\frac{5}{2} + \frac{5}{2} \ln(T) - \ln(P) + \frac{3}{2} \ln(M) + i' \right]$$

$$\text{avec } i' = \frac{3}{2} \ln(2\pi) - 3 \ln(h) - \frac{3}{2} \ln(\mathcal{N}) + \frac{5}{2} \ln(k) = 18.22 \text{ SI}$$

Relation de Sackur-Tétrode (1912)... Chimie ...

🍎 Enthalpie $H = U + PV$

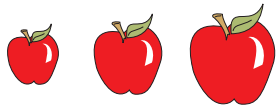
$$H = \frac{5}{2} NkT$$

🍎 Capacité calorifique à pression constante

$$C_p := \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2} Nk \quad \Rightarrow \quad c_P = \frac{5}{2} R$$

Relation de Mayer pour les gaz parfaits (milieu XIX)

$$c_P - c_V = R$$



Grandeurs thermodynamiques

en utilisant l'équation d'état on obtient

$$s = R \left[\frac{5}{2} + \frac{5}{2} \ln(T) - \ln(P) + \frac{3}{2} \ln(M) + i' \right]$$

$$\text{avec } i' = \frac{3}{2} \ln(2\pi) - 3 \ln(h) - \frac{3}{2} \ln(\mathcal{N}) + \frac{5}{2} \ln(k) = 18.22 \text{ SI}$$

Relation de Sackur-Tétrode (1912)... Chimie ...

🍎 Enthalpie $H = U + PV$

$$H = \frac{5}{2} NkT$$

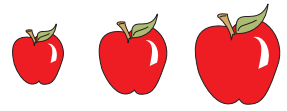
🍎 Capacité calorifique à pression constante

$$C_p := \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2} Nk \quad \Rightarrow \quad c_P = \frac{5}{2} R$$

Relation de Mayer pour les gaz parfaits (milieu XIX)

$$c_P - c_V = R$$

Monoatomique : académique ! La réalité est plus compliquée...



Rotation et vibration des molécules



Rotation et vibration des molécules

Rotateur rigide 3D

m_1

m_2

d

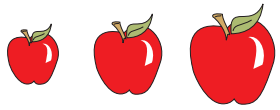
O

x

y

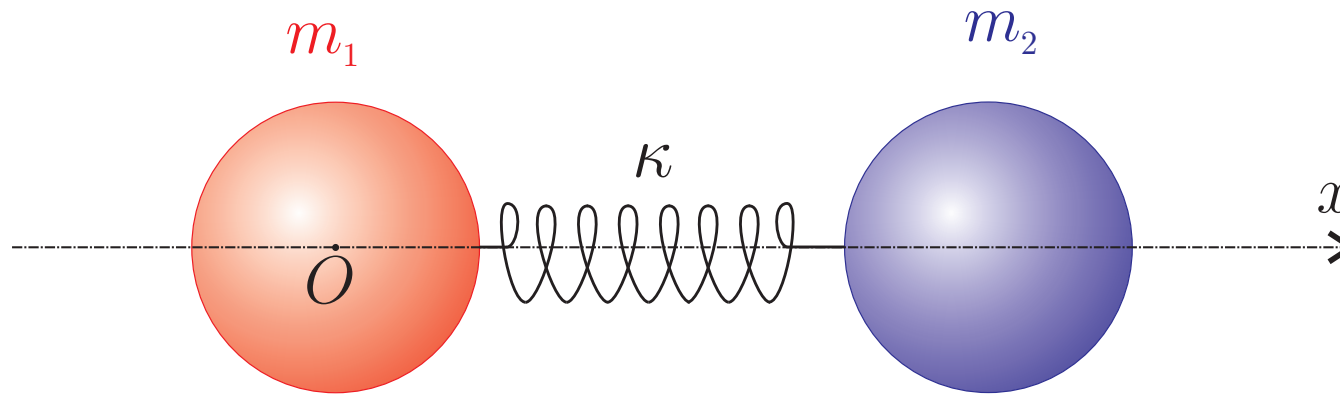
z

$$\begin{cases} \varepsilon_{r,l} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu d^2} \\ g_{r,l} = 2l + 1 \end{cases} \quad \text{avec } l \in \mathbb{N}, \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

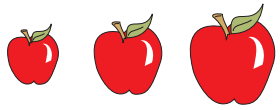


Rotation et vibration des molécules

Oscillateur harmonique 1D

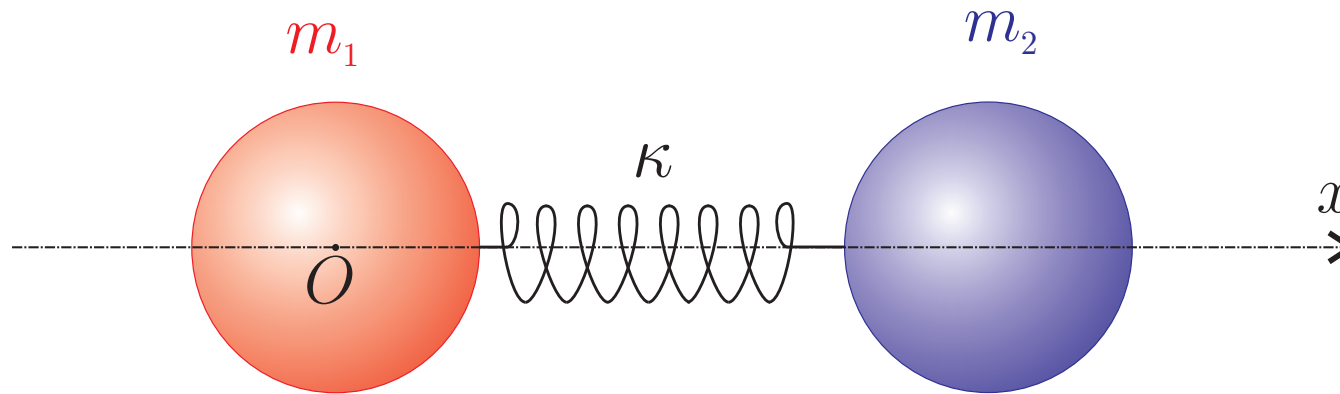


$$\begin{cases} \varepsilon_{v,i} = \left(i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \\ g_{v,l} = 1 \end{cases} \quad \text{avec } i \in \mathbb{N} \quad \omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$



Rotation et vibration des molécules

Oscillateur harmonique 1D



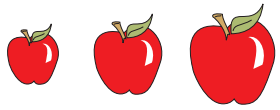
$$\begin{cases} \varepsilon_{v,i} = \left(i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \\ g_{v,l} = 1 \end{cases} \quad \text{avec } i \in \mathbb{N} \quad \omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

Hypothèse : les états d'énergie de translation, de rotation et de vibration sont indépendants.

$$W = W_t \times W_v \times W_r$$

les fonctions de partition se multiplient aussi ...

$$Z = Z_t \times Z_v \times Z_r \tag{3}$$



Fonction de partition de vibration

$$Z_v = \sum_{i=0}^{+\infty} g_{v,i} e^{-\beta \varepsilon_{v,i}}$$



Fonction de partition de vibration

$$Z_v = \sum_{i=0}^{+\infty} g_{v,i} e^{-\beta \varepsilon_{v,i}}$$

les états de vibration sont non dégénérés : série harmonique

$$Z_v = \sum_{i=0}^{+\infty} e^{-\beta(i+\frac{1}{2})\hbar\omega} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{i=0}^{+\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^i$$



Fonction de partition de vibration

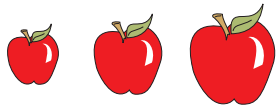
$$Z_v = \sum_{i=0}^{+\infty} g_{v,i} e^{-\beta \varepsilon_{v,i}}$$

les états de vibration sont non dégénérés : série harmonique

$$Z_v = \sum_{i=0}^{+\infty} e^{-\beta(i+\frac{1}{2})\hbar\omega} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{i=0}^{+\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^i$$

cette série converge vers

$$Z_v = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})} = \frac{1}{2\text{sh}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} \quad (4)$$



Fonction de partition de vibration

$$Z_v = \sum_{i=0}^{+\infty} g_{v,i} e^{-\beta \varepsilon_{v,i}}$$

les états de vibration sont non dégénérés : série harmonique

$$Z_v = \sum_{i=0}^{+\infty} e^{-\beta(i+\frac{1}{2})\hbar\omega} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{i=0}^{+\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^i$$

cette série converge vers

$$Z_v = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})} = \frac{1}{2\text{sh}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} \quad (4)$$

→ Température caractéristique des vibrations de la molécule

$$\theta_v := \frac{\hbar\omega}{k} \quad \text{et} \quad Z_v = \left[2\text{sh}\left(\frac{\theta_v}{2T}\right) \right]^{-1} = \left[2\text{sh}\left(\frac{\beta k \theta_v}{2}\right) \right]^{-1}$$



Application : Chaleur spécifique

Rappel

$$c_{V,t} = R\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z_t}{\partial \beta^2} \right)_V = \frac{3}{2} Nk$$

un petit calcul donne

$$c_{V,v} = R\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z_v}{\partial \beta^2} \right)_V = \frac{R}{2} \frac{(\beta k \theta_v)^2}{\text{ch}(\beta k \theta_v) - 1}$$



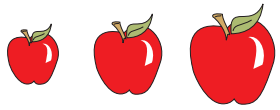
Application : Chaleur spécifique

Rappel

$$c_{V,t} = R\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z_t}{\partial \beta^2} \right)_V = \frac{3}{2} Nk$$

un petit calcul donne

$$c_{V,v} = R\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z_v}{\partial \beta^2} \right)_V = \frac{R}{2} \frac{(\beta k \theta_v)^2}{\text{ch}(\beta k \theta_v) - 1}$$



Application : Chaleur spécifique

Rappel

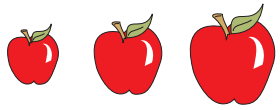
$$c_{V,t} = R\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z_t}{\partial \beta^2} \right)_V = \frac{3}{2} Nk$$

un petit calcul donne

$$c_{V,v} = R\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z_v}{\partial \beta^2} \right)_V = \frac{R}{2} \frac{(\beta k \theta_v)^2}{\text{ch}(\beta k \theta_v) - 1}$$

🍓 Si $\beta k \theta_v \gg 1$, c'est-à-dire $T \ll \theta_v$

$$c_{V,v} = \frac{R}{2} \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_v}{T}} \quad \text{Effet négligeable...}$$



Application : Chaleur spécifique

Rappel

$$c_{V,t} = R\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z_t}{\partial \beta^2} \right)_V = \frac{3}{2} Nk$$

un petit calcul donne

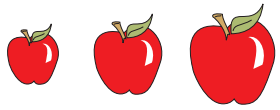
$$c_{V,v} = R\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z_v}{\partial \beta^2} \right)_V = \frac{R}{2} \frac{(\beta k \theta_v)^2}{\text{ch}(\beta k \theta_v) - 1}$$

🍎 Si $\beta k \theta_v \gg 1$, c'est-à-dire $T \ll \theta_v$

$$c_{V,v} = \frac{R}{2} \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_v}{T}} \quad \text{Effet négligeable...}$$

🍎 Si $\beta k \theta_v \ll 1$, c'est-à-dire $T \gg \theta_v$

$$c_{V,v} = R \left(1 - \frac{1}{12} \frac{\theta_v}{T} + o\left(\frac{\theta_v}{T}\right) \right) \quad \text{Effet important...}$$



Fonction de partition de rotation

$$Z_r = \sum_{l=0}^{+\infty} g_{r,l} e^{-\beta \varepsilon_{r,l}}$$



Fonction de partition de rotation

$$Z_r = \sum_{l=0}^{+\infty} g_{r,l} e^{-\beta \varepsilon_{r,l}}$$

les niveaux de rotation sont dégénérés

$$Z_r = \sum_{l=0}^{+\infty} (2l + 1) e^{-\frac{\hbar^2 \beta l(l+1)}{2\mu d^2}}$$



Fonction de partition de rotation

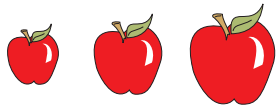
$$Z_r = \sum_{l=0}^{+\infty} g_{r,l} e^{-\beta \varepsilon_{r,l}}$$

les niveaux de rotation sont dégénérés

$$Z_r = \sum_{l=0}^{+\infty} (2l + 1) e^{-\frac{\hbar^2 \beta l(l+1)}{2\mu d^2}}$$

on introduit une température de rotation

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2\mu d^2 k} \longrightarrow Z_r = \sum_{l=0}^{+\infty} (2l + 1) e^{-k\beta l(l+1)\theta_r}$$



Fonction de partition de rotation

$$Z_r = \sum_{l=0}^{+\infty} g_{r,l} e^{-\beta \varepsilon_{r,l}}$$

les niveaux de rotation sont dégénérés

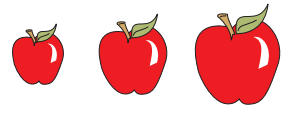
$$Z_r = \sum_{l=0}^{+\infty} (2l + 1) e^{-\frac{\hbar^2 \beta l(l+1)}{2\mu d^2}}$$

on introduit une température de rotation

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2\mu d^2 k} \longrightarrow Z_r = \sum_{l=0}^{+\infty} (2l + 1) e^{-k\beta l(l+1)\theta_r}$$

dérivée d'une série harmonique ... pour $T \gg \theta_r$, on obtient

$$\begin{aligned} Z_r &= \frac{\left(1 + \frac{1}{3}\beta k\theta_r + \frac{1}{15}(\beta k\theta_r)^2 + \frac{4}{315}(\beta k\theta_r)^3\right)}{\beta k\theta_r} + o\left[(\beta k\theta_r)^2\right] \\ &= Z_r(\beta) \end{aligned}$$



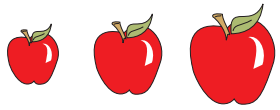
Application à la chaleur spécifique



Application à la chaleur spécifique

La grandeur fondamentale est le logarithme de Z_r , que l'on peut écrire au même ordre

$$\ln Z_r = -\ln(\beta k \theta_r) + \frac{1}{3} \beta k \theta_r + \frac{1}{90} (\beta k \theta_r)^2 + o\left[(\beta k \theta_r)^2\right]$$



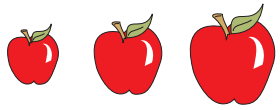
Application à la chaleur spécifique

La grandeur fondamentale est le logarithme de Z_r , que l'on peut écrire au même ordre

$$\ln Z_r = -\ln(\beta k \theta_r) + \frac{1}{3} \beta k \theta_r + \frac{1}{90} (\beta k \theta_r)^2 + o\left[(\beta k \theta_r)^2\right]$$

Dans le régime $T \gg \theta_r$, on trouve

$$c_{V,r} = R \left(1 + \frac{1}{45} (k\beta\theta_r)^2 + o\left[(\beta k \theta_r)^2\right] \right)$$



Application à la chaleur spécifique

La grandeur fondamentale est le logarithme de Z_r , que l'on peut écrire au même ordre

$$\ln Z_r = -\ln(\beta k \theta_r) + \frac{1}{3} \beta k \theta_r + \frac{1}{90} (\beta k \theta_r)^2 + o\left[(\beta k \theta_r)^2\right]$$

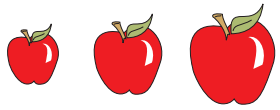
Dans le régime $T \gg \theta_r$, on trouve

$$c_{V,r} = R \left(1 + \frac{1}{45} (k\beta\theta_r)^2 + o\left[(\beta k \theta_r)^2\right] \right)$$

Application numériques

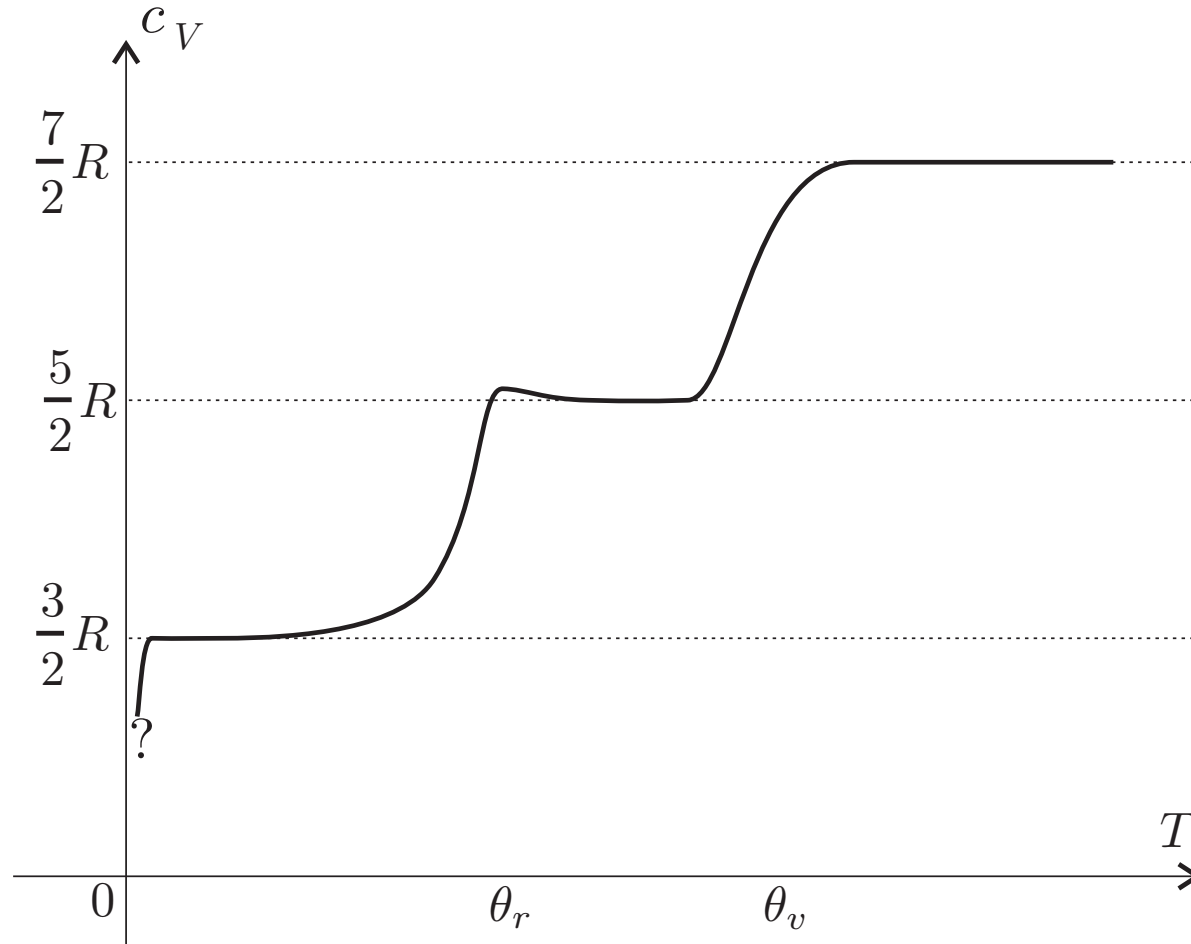
Molécule	H_2	D_2	HD	Cl_2	Br_2	O_2	N_2	CO	NO	HCl	HBr	K_2
θ_v [K]	6 215	4 394	5 382	808	463	2 256	3 374	3 103	2 719	4 227	3 787	140
θ_r [K]	85,3	42,7	64	0,35	0,12	2,1	2,9	2,8	2,5	15,0	12,0	?

on a toujours $\theta_r < \theta_v$



Un vieux résultat...

on peut résumer le tout sur une figure...



bien connu des taupins ...