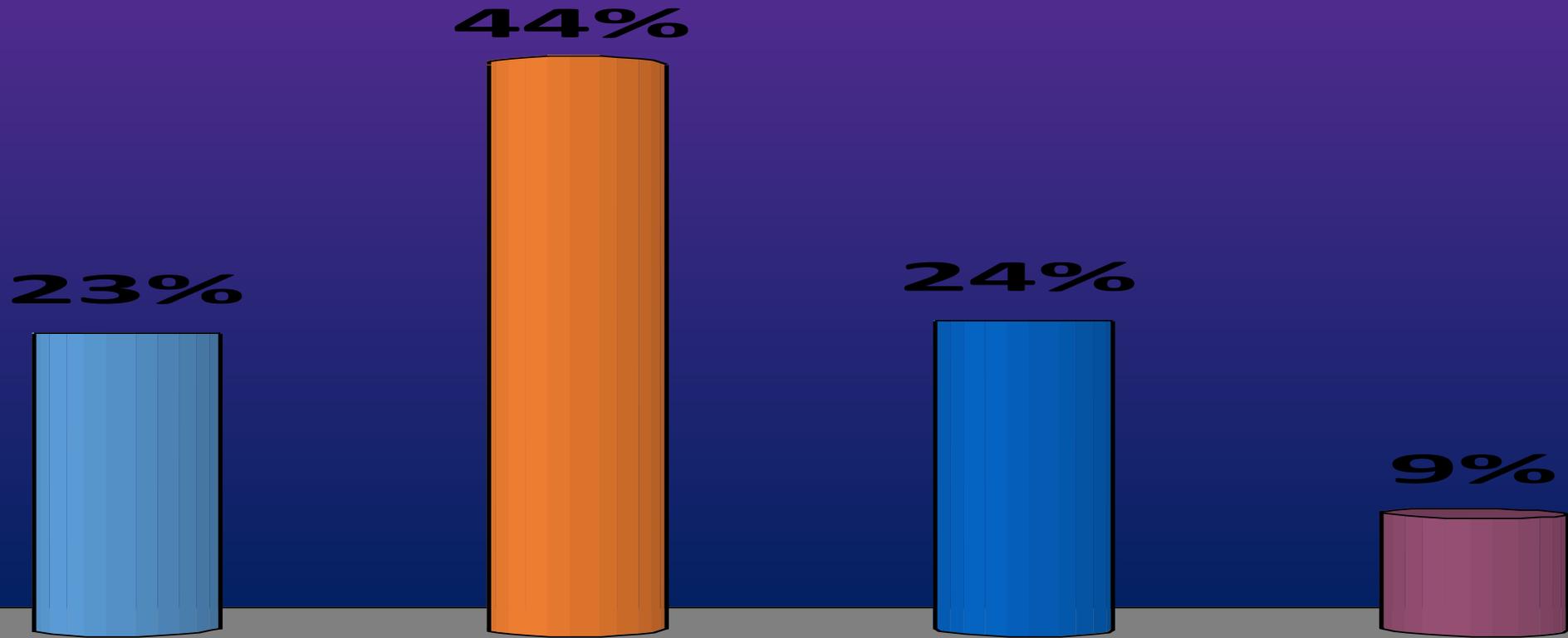




SEANCE 2 : 17 JANVIER 2020

La rotation et la vibration de chaque molécules diatomiques possèdent chacune 2 degrés de libertés quadratiques. Contrairement à la translation ces contributions dépendent de la température. Quelles sont les valeurs d'équilibre de  $c_v$  à très basse et à très haute température pour GP diatomique 3D.



**A :**  $\frac{5}{2}R$  et  $\frac{5}{2}R$

**C :**  $\frac{3}{2}R$  et  $\frac{5}{2}R$

**B :**  $\frac{3}{2}R$  et  $\frac{7}{2}R$



**D :**  $\frac{5}{2}R$  et  $\frac{7}{2}R + \frac{3}{2}k_B T + o(T^2)$

### Question 1

La rotation et la vibration de chaque molécules diatomiques possèdent chacune 2 degrés de libertés quadratiques. Contrairement à la translation ces contributions dépendent de la température.

Quelles sont les valeurs de  $c_V$  à très basse et à très haute température pour GP diatomique 3D.

**Réponse :**  $\frac{3}{2}R$  et  $\frac{7}{2}R$

#### Basse température

A très basse température la rotation et la vibration de chaque molécule ne contribue pas à  $c_V$ .

L'énergie de vibration est constante (niveau fondamental) et celle de rotation est nulle,

Ces forme d'énergie ne contribuent donc pas à  $c_V$  qui est une dérivée de  $U$  ...

Seule l'énergie cinétique de translation demeure. Cette énergie est quadratique pour chaque composante de l'impulsion.

Chaque composante de l'impulsion apporte  $\frac{1}{2}k_B T$ , à l'énergie interne d'équilibre. A 3D et pour N molécules diatomiques

On a donc  $U = \frac{3}{2}Nk_B T$  et pour une mole  $u = \frac{3}{2}RT$  or  $c_V = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_V$  ainsi  $c_V = \frac{3}{2}R$ .

#### Haute température

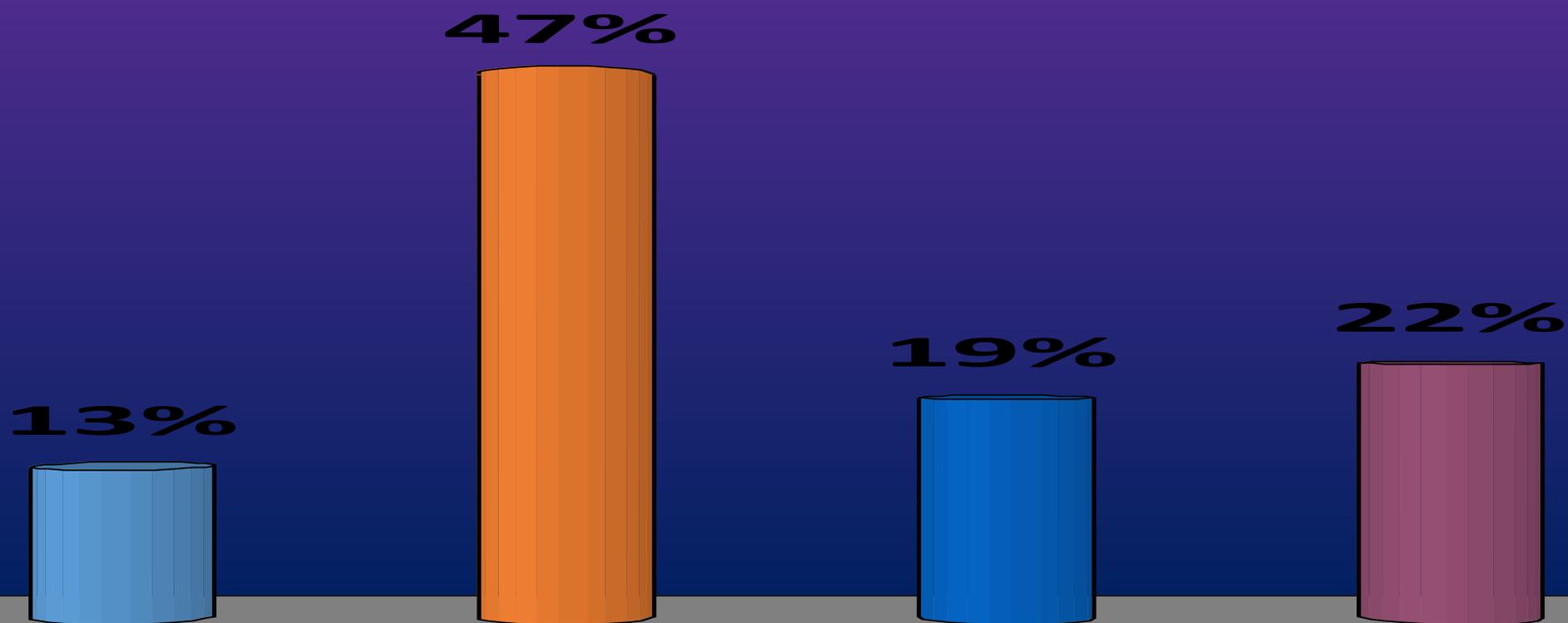
La rotation et la vibration de chaque molécules diatomiques possèdent chacune 2 degrés de libertés quadratiques.

A haute température ces deux formes d'énergie contribuent à l'énergie interne pour  $\frac{1}{2}k_B T$  par degré de liberté.

Ces contributions viennent s'ajouter à celle de la translation.

On a donc  $u = \underbrace{\frac{3}{2}RT}_{\text{Trans.}} + \underbrace{RT}_{\text{Rot.}} + \underbrace{RT}_{\text{Vib.}} = \frac{7}{2}RT$  et finalement  $c_V = \frac{7}{2}R$ .

La distribution de Maxwell-Boltzmann corrigée est elle valable lorsque la température tend vers 0 ?



**A :** Dans certains cas seulement ...

**C :** Seulement la nuit à plus de 3 g.mol<sup>-1</sup>

**B :** Oui, toujours !

**D :** Non, jamais !



## Question 2

La distribution de Maxwell-Boltzmann corrigée est elle valable lorsque la température tend vers 0 ?

**Réponse : Non**

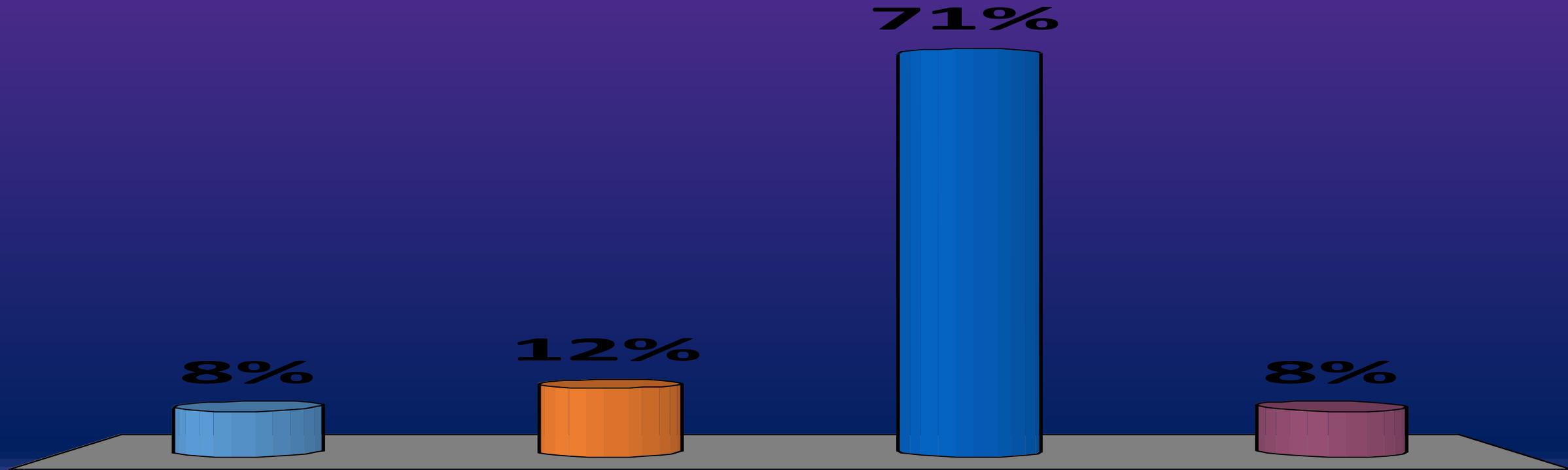
La distribution de Maxwell-Boltzmann corrigée est obtenue en considérant que  $\frac{n_i}{g_i} \ll 1$

Les états sont dits faiblement dégénérés. On parle de limite classique.

*A basse température les particules se regroupent dans le niveau d'énergie accessible le plus bas.*

- Si ce sont des bosons toutes les particules ont tendance à rejoindre le niveau fondamental ( $g_0 = 1$ ) qui est non dégénéré ( $n_0 = N$ ). On est pas du tout dans la limite classique.
- Si ce sont des fermions tous les états sont pleins jusqu'à une énergie caractéristique appelée énergie de Fermi ( $\max \varepsilon_i$  à  $T = 0$ ). Ainsi  $n_i = g_i$ , encore une fois on est pas du tout dans la limite classique

Quelle est la valeur de  $I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx$  avec  $a > 0$  ?



**A:**  $I = \sqrt{a\pi}$

**C:**  $I = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$  ✓

**B:**  $I = \sqrt{\frac{\pi}{2a}}$

**D:**  $I = \sqrt{\frac{2\pi}{a}}$

Question 3

Quelle est la valeur de  $I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx$  avec  $a > 0$  ?

Réponse :  $I = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

$$\text{On calcule } I^2 = \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \right) \times \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy \right) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-a(x^2+y^2)}$$

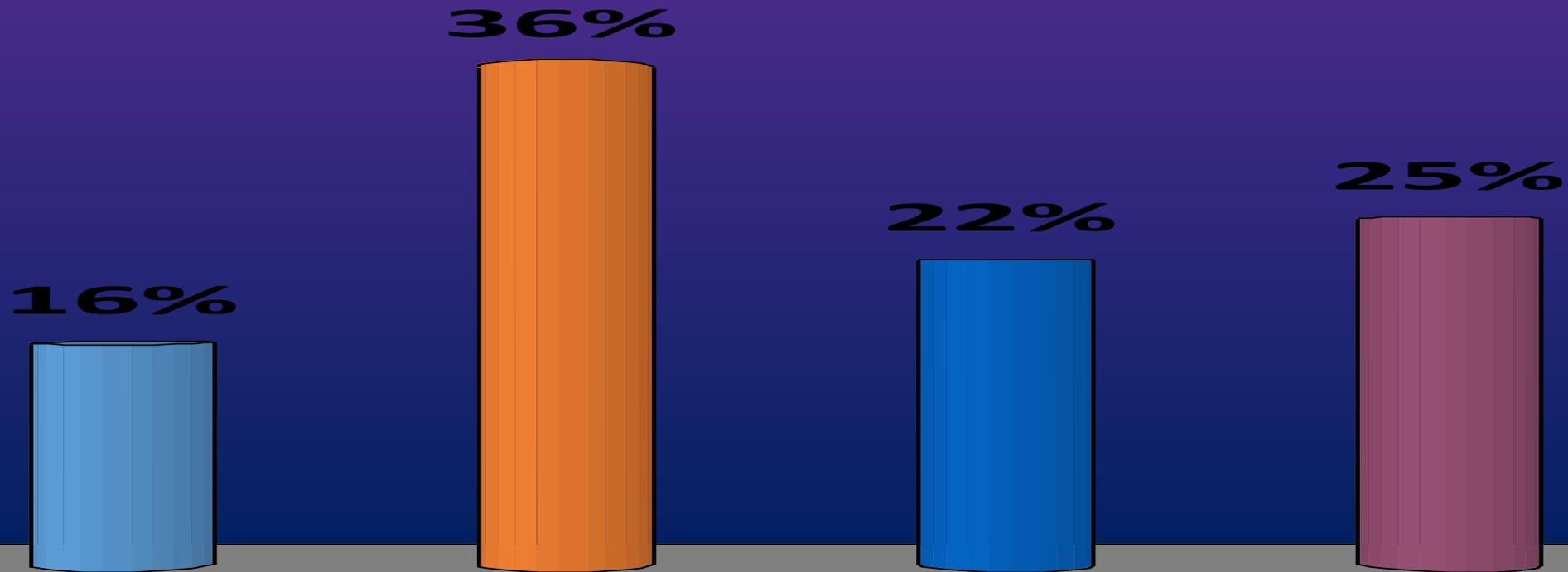
On passe en coordonnées polaires dans le plan :  $x = r \cos \theta$   $(r, \theta) \in [0, +\infty[ \times [0, 2\pi[$   
 $y = r \sin \theta$   $dx dy = r dr d\theta$

Il vient alors

$$I^2 = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{+\infty} r e^{-ar^2} dr = 2\pi \times \left[ \frac{1}{2a} e^{-ar^2} \right]_0^{+\infty}$$

Soit  $I = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

La contribution de la vibration des molécules diatomiques à la chaleur molaire d'un gaz parfait de ces molécules est  $c_V = 2 \times \frac{R}{2}$ . D'où vient le facteur 2 ?



**A :** de l'énergie cinétique et potentielle de chaque molécule. ✓

**B :** uniquement de l'énergie cinétique de chaque molécule.

**C :** uniquement de l'énergie potentielle de chaque molécule.

**D :** de l'indiscernabilité des molécules.

➤ **Question 4** La contribution de la vibration des molécules diatomiques à la chaleur molaire d'un gaz parfait de ces molécules est  $c_V = 2 \times \frac{R}{2}$ . D'où vient le facteur 2 ?

**Réponse : de l'énergie cinétique et potentielle de chaque molécule.**

Chaque molécule diatomique constitue un oscillateur harmonique 1D dont le hamiltonien s'écrit

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}\omega^2 x^2$$

Ce hamiltonien contient 1 degré de liberté quadratique en impulsion et 1 en position.

Chacun contribue pour  $\frac{1}{2}k_B T$  par molécule à l'énergie interne.

Et donc au final à  $2 \times \frac{1}{2}N_A k_B$  pour la chaleur molaire.



**A LA SEMAINE PROCHAINE !**