

Exercice 1 Le terme chaleur molaire est impropre mais court : on entend par là *capacité thermique molaire* : c'est-à-dire le rapport $c_V = \left. \frac{dU}{dT} \right|_V$ de la variation d'énergie interne dU correspondant à une variation de température dT le tout à volume constant et pour une mole du système considéré.

Rappel sur le rotateur rigide

Un rotateur rigide est un système de deux masses m_1 et m_2 supposées ponctuelles pouvant tourner autour de leur barycentre O sans modifier leur distance à celui-ci et en restant sur le même axe.

Les deux masses sont ici des atomes dont la distance est

$$r_e = r_1 + r_2 \quad (1)$$

L'origine O du référentiel (galiléen...) est le barycentre de deux atomes tel que $m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2 = \vec{0}$ avec $\vec{r}_1 = \vec{OM}_1 = r_1 \hat{e}_r$ et $\vec{r}_2 = \vec{OM}_2 = -r_2 \hat{e}_r$. En projection sur \hat{e}_r , cette définition donne

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (2)$$

En combinant (1) et (2) il vient

$$\frac{r_1}{m_2} = \frac{r_2}{m_1} = \frac{r_e}{m_1 + m_2} \quad (3)$$

Le moment d'inertie de la molécule est la somme des moments d'inertie de chaque atome, soit $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$, en utilisant les relations (3) il vient

$$\begin{aligned} I &= m_1 \left(\frac{m_2 r_e}{m_1 + m_2} \right)^2 + m_2 \left(\frac{m_1 r_e}{m_1 + m_2} \right)^2 \\ &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left[\frac{m_2 r_e^2}{m_1 + m_2} + \frac{m_1 r_e^2}{m_1 + m_2} \right] = \mu r_e^2 \quad \text{avec } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \end{aligned}$$

Le moment cinétique total est la somme des moments cinétiques de chaque atome : $\vec{L} = m_1 \vec{r}_1 \wedge \vec{v}_1 + m_2 \vec{r}_2 \wedge \vec{v}_2$. Les vitesses s'obtiennent directement $\vec{v}_1 = \frac{d\vec{r}_1}{dt} = r_1 \dot{\theta} \hat{e}_\theta$ et $\vec{v}_2 = \frac{d\vec{r}_2}{dt} = -r_2 \dot{\theta} \hat{e}_\theta$ ainsi

$$\vec{L} = m_1 r_1 \hat{e}_r \wedge (r_1 \dot{\theta} \hat{e}_\theta) - m_2 r_2 \hat{e}_r \wedge (-r_2 \dot{\theta} \hat{e}_\theta) = (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) \dot{\theta} \hat{e}_\varphi = \mu r_e^2 \dot{\theta} \hat{e}_\varphi$$

où $\hat{e}_\varphi = \hat{e}_r \wedge \hat{e}_\theta$ est le troisième vecteur de la base orthonormée sphérique. On obtient donc une relation entre le moment cinétique $L = |\vec{L}|$, la vitesse angulaire et le moment d'inertie

$$\dot{\theta} = \frac{L}{I} = \frac{L}{\mu r_e^2}$$

L'énergie totale H du système est purement cinétique, somme des deux énergies cinétiques de chacune des deux masses :

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2}m_1\vec{v}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\vec{v}_2^2 = \frac{1}{2}(m_1r_1^2 + m_2r_2^2)\dot{\theta}^2 \\ &= \frac{1}{2}I\dot{\theta}^2 = \frac{L^2}{2\mu r_e^2} \end{aligned}$$

On quantifie le système par la méthode de quantification canonique : les observables deviennent des opérateurs dont l'expression dépend de la représentation choisie. Par exemple en « représentation position »¹, on a $x \rightarrow \hat{x} = x\mathbb{I}$ et $p_x \rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar\partial_x$. Dans cette représentation et sous cette procédure $H \rightarrow \hat{H} = \frac{1}{2\mu r_e^2}\hat{L}^2$. Pour un système invariant par rotation on sait que $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$ on peut donc diagonaliser \hat{H} et \hat{L}^2 dans la même base. Or on sait que $\hat{L}^2|\ell, m\rangle = \hbar^2\ell(\ell+1)|\ell, m\rangle$ avec m et ℓ entiers. Pour chaque valeur de ℓ , l'entier m peut varier de $-\ell$ à $+\ell$. Pour chaque valeur de ℓ il existe donc $2\ell+1$ états $|\ell, m\rangle$ correspondant à la même valeur propre $\hbar^2\ell(\ell+1)$ de \hat{L}^2 . On peut donc écrire

$$\hat{H}|\ell, m\rangle = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r_e^2}|\ell, m\rangle = \varepsilon_\ell|\ell, m\rangle \text{ avec } \varepsilon_\ell = \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2\mu r_e^2}$$

L'état $|\ell, m\rangle$ est donc ket propre de \hat{H} avec pour valeur propre ε_ℓ , cet état est $2\ell+1$ fois dégénéré.

1. Considérons le niveau d'énergie $\varepsilon_i = \varepsilon_t + \varepsilon_j$ peuplé de n_i molécules. Il est clair que son degré de dégénérescence g_i est le produit

$$g_i = g_t \times g_j$$

Si le gaz suit la statistique de Maxwell-Boltzmann, à l'équilibre nous aurons

$$n_i = \frac{N}{Z}g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

avec

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

en explicitant ε_i et g_i il vient

$$Z = \sum_{t,i} (g_t \times g_j) e^{-\beta\varepsilon_t} e^{-\beta\varepsilon_j} = Z_t \times Z_r$$

avec

$$Z_t = \sum_t g_t e^{-\beta\varepsilon_t} \text{ et } Z_r = \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j}$$

2. L'énergie totale du gaz s'écrit directement à partir des énergies élémentaires

$$U = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

à l'équilibre nous aurons donc

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

1. Cela signifie que l'on a arbitrairement choisi de considérer que la fonction d'onde ne dépend que des variables de position et pas d'impulsion.

que l'on écrit

$$U = \frac{N}{Z} \sum_i g_i \left(-\frac{\partial e^{-\beta \varepsilon_i}}{\partial \beta} \right)$$

le degré de dégénérescence g_i ne dépend pas de β ainsi on peut sortir la dérivée de la somme pour avoir

$$U = -\frac{N}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = -\frac{N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Par ailleurs

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_V = -k\beta^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V$$

soit

$$C_v = -k\beta^2 \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right] \right)_V = kN\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_V$$

et donc pour une mole

$$c_v = R\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)_V$$

en considérant le fait que $Z = Z_t \times Z_r$ on obtient l'additivité des énergies et des chaleurs molaires grâce au logarithme présent dans les expressions de ces quantités.

3. Pour chaque niveau d'énergie ε_j , il existe $2j + 1$ valeurs de m distinctes correspondant aux différentes projections de \vec{L} sur un axe z . La dégénérescence du niveau ε_j est donc $g_j = 2j + 1$. La fonction de partition s'écrit donc

$$Z_r = \sum_{j=0}^{\infty} g_j e^{-\beta \varepsilon_j} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j + 1) e^{-j(j+1)u} \quad \text{avec } u = \beta k \theta_r$$

On utilise la formule d'Euler Mac Laurin avec $f(x) = (2x + 1) e^{-x(x+1)u}$. On trouve

$$\begin{aligned} f(0) &= 1 \\ f'(x) &= -e^{-x(x+1)u} (4ux^2 + 4xu + u - 2) \Rightarrow f'(0) = 2 - u \\ f''(x) &= e^{-x(x+1)u} (2x + 1) u (4ux^2 + 4xu + u - 6) \\ f'''(0) &= -12u + 12u^2 - u^3 \end{aligned}$$

on peut vérifier que $f^{(5)}(0)$ est $o(u)$. On calcule aussi

$$\int_0^{+\infty} f(x) dx = \left[-\frac{e^{-x(x+1)u}}{u} \right]_0^{+\infty} = \frac{1}{u}$$

on a donc

$$\begin{aligned} Z_r &= \frac{1}{u} + \frac{1}{2} - \frac{2-u}{12} - \frac{u}{60} + o(u) \\ &= \frac{1}{u} + \frac{1}{3} + \frac{u}{15} + o(u) \end{aligned}$$

4. On a vu que

$$c_{v,\text{rot}} = R\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z_r}{\partial \beta^2} \right)_V$$

En écrivant que $\ln(1+x) = x - x^2/2 + o(x^2)$ si $x \ll 1$, et que

$$\begin{aligned} \ln Z_r &= \ln \left[\frac{1}{u} + \frac{1}{3} + \frac{u}{15} + o(u) \right] \\ &= \ln \left[\frac{1}{u} \right] + \ln \left[1 + \frac{u}{3} + \frac{u^2}{15} + o(u^2) \right] \\ &= -\ln u + \frac{u}{3} + \frac{u^2}{15} - \frac{u^2}{18} + o(u^2) \\ &= -\ln u + \frac{u}{3} + \frac{u^2}{90} + o(u^2) \end{aligned}$$

l'expression de $c_{v,\text{rot}}$ donne alors

$$\begin{aligned} c_{v,\text{rot}} &= Ru^2 \frac{\partial^2 \ln Z_r}{\partial u^2} \\ &= Ru^2 \frac{\partial}{\partial u} \left(-\frac{1}{u} + \frac{1}{3} + \frac{u}{45} + o(u) \right) \\ &= R \left(1 + \frac{u^2}{45} + o(u^2) \right) \end{aligned}$$

5. Pour les basses températures seuls les premiers niveaux sont peuplés car $u \gg 1$. C'est l'hypothèse classique! Le développement de la fonction de partition

$$Z_r = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)u}$$

peut-être rapidement stoppé. On écrit donc

$$Z_r = 1 + 3e^{-2u} + 5e^{-6u} + \dots \simeq 1 + 3e^{-2u} \quad \text{pour } u \gg 1$$

ainsi aux basses températures

$$\ln Z_r \simeq \ln(1 + 3e^{-2u}) \simeq 3e^{-2u}$$

puis

$$\frac{\partial \ln Z_r}{\partial u} = -6e^{-2u} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 \ln Z_r}{\partial u^2} = 12e^{-2u}$$

on en déduit une approximation de la chaleur molaire de rotation aux basses températures

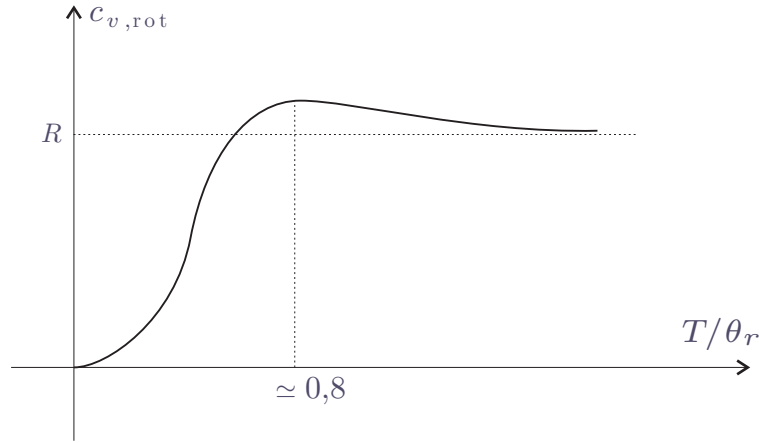
$$c_{v,\text{rot}} = Ru^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z_r}{\partial u^2} \right)_V \simeq 12Ru^2 e^{-2u}$$

soit

$$c_{v,\text{rot}} \simeq 12R \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 e^{-2\theta_r/T}$$

On trouve donc dans ce modèle que $c_{v,\text{rot}} \rightarrow 0$ lorsque $T \rightarrow 0$.

Finalement, la contribution de la rotation des molécules diatomiques hétérogènes à la chaleur molaire à volume constant présente un maximum car elle tend vers R par valeur supérieures quand $T \rightarrow \infty$. Graphiquement on trouve

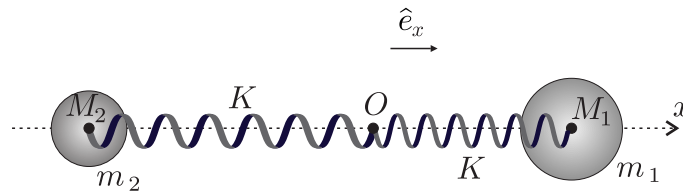


Pour l'hydrogène deutéré le maximum est peu prononcé aux alentours de $T_{\max} \simeq 0,8 \theta_r$ et comme pour cette molécule $\theta_r \simeq 63 \text{ K}$, à température ambiante on peut prendre sans problème $c_{v,\text{rot}} = R$. Cette valeur se rajoute à la valeur $c_{v,\text{translation}} = \frac{3}{2}R$ pour obtenir le résultat bien connu pour ce type de molécules

$$c_V = \frac{5}{2}R$$

Et la vibration ?

Pour modéliser la vibration d'une molécule diatomique, il faut encore chercher son énergie, puis la quantifier, etc... Le modèle est le suivant



Les deux atomes sont reliés à leur centre de masse par un ressort identique de raideur K et de longueur à vide ℓ . En prenant l'approximation harmonique au voisinage du minimum du potentiel de Born-Oppenheimer (voir figure 2.1 du livre), on a bien un potentiel symétrique et donc la même raideur des deux cotés... On écrit alors les équations du mouvement

$$\begin{cases} m_1 \frac{d^2 \overrightarrow{OM}_1}{dt^2} = -K \delta \hat{e}_x \\ m_2 \frac{d^2 \overrightarrow{OM}_2}{dt^2} = +K \delta \hat{e}_x \end{cases} \implies \frac{d^2}{dt^2} (\overrightarrow{OM}_1 - \overrightarrow{OM}_2) = \frac{d^2 \overrightarrow{M_2M_1}}{dt^2} = -K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \delta \vec{u} = -\frac{K}{\mu} \delta \vec{u}$$

où δ représente l'allongement des ressorts : cet allongement est supposé identique car le problème est symétrique. On a bien entendu $\overrightarrow{M_2M_1} = 2(\ell + \delta)\hat{e}_x$, ainsi l'équation du mouvement s'écrit en projection sur \hat{e}_x sous la forme

$$\ddot{\delta} + \omega^2 \delta = 0 \text{ avec } \omega^2 = \frac{K}{2\mu}$$

C'est l'équation d'une masse μ (masse réduite des deux atomes) soumise à la force de rappel d'un ressort harmonique de raideur $K/2$. L'énergie d'un tel système est

$$H = \frac{p_\delta^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\delta^2 \text{ avec } p_\delta = \mu\dot{\delta}$$

La quantification de cet oscillateur monodimensionnel fait apparaître des niveaux d'énergie de la forme

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \text{ avec } n \in \mathbb{N}$$

Ces niveaux ne sont pas dégénérés, le calcul de la fonction de partition est celui effectué dans le cadre du modèle d'Einstein pour les solides. La contribution à la chaleur molaire est nulle lorsque $T \ll T_e$ et R pour $T \gg T_e$ où $T_e = \hbar\omega/k_B$ est la température d'Einstein.

Si la vibration intervient (température suffisante) on rajoute donc R à c_v ...

Conclusion

Que ce soit vibration ou rotation on rajoute donc R à la chaleur molaire à volume constant dès que l'on dépasse la température caractéristique du phénomène. C'est une application simple du fameux « théorème » de l'équipartition de l'énergie qui veut que chaque terme quadratique du hamiltonien contribue pour $R/2$ à la chaleur molaire. Dans le cas de la translation ($H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$), on a 3 degrés de liberté cinétiques et quadratiques : $c_{v,t} = \frac{3}{2}R$; la rotation introduit deux termes cinétiques supplémentaires ($H \propto L^2 = p_\theta^2 + p_\varphi^2$) : $c_{v,r} = R$; la vibration introduit un terme cinétique et un terme potentiel ($H = \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$) : $c_{v,v} = R$.