



SEANCE 2 : 25 JANVIER 2024

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.

1 : $\frac{5}{2} R$ et $\frac{5}{2} R$

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



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

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

o 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 $u = \frac{3}{2}RT + RT + RT = \frac{7}{2}RT$ et finalement $c_V = \frac{7}{2}R$.

Trans. Rot. Vib.

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

1 : Dans certains cas seulement ...

2 : Oui, toujours !

3 : Seulement la nuit à plus de 3 g.mol^{-1}

4 : Non, jamais !



o 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 $a > 0$?

1: $I = \sqrt{a\pi}$

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

3: $I = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$



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

○ Question 3

Quelle est la valeur de I avec $a > 0$?

Réponse : $I = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx$$

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

On passe en coordonnées polaires dans le plan :

$$\begin{aligned} x &= r \cos \theta & (r, \theta) &\in [0, +\infty[\times [0, 2\pi[\\ y &= r \sin \theta & dx dy &= r dr d\theta \end{aligned}$$

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 ?

1 :

de l'énergie cinétique et potentielle de chaque molécule.



2 :

uniquement de l'énergie cinétique de chaque molécule.

3 :

uniquement de l'énergie potentielle de chaque molécule.

4 :

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 !