

## TD 2 Physique Statistique

### Capacité calorifique d'un gaz de molécules diatomiques

Dans ce TD, nous allons mener un calcul complet de physique statistique. On est en présence d'un gaz de molécules diatomiques hydrogène-deutérium ( $H-D$ ), dont on cherche la chaleur spécifique. Cette quantité représente la quantité d'énergie thermique que peut stocker une mole d'un certain gaz lorsque mis en présence d'un thermostat. Une grande chaleur spécifique signifiera qu'une molécule peut stocker une grande quantité d'énergie pour une évolution relativement modérée de sa température.

### Mener un calcul de physique statistique

Pour mener ce calcul complet, nous avons besoin de plusieurs ingrédients :

1. Nous avons besoin de définir les variables macroscopiques qui définissent le problème. Ceci permettra de choisir le bon ensemble statistique dans lequel travailler (micro-canonique, canonique,etc...)

Ici, le problème sous-entend que la température du gaz de molécules est fixée. En d'autres termes, nous nous plaçons dans un système de volume  $V$ , contenant  $\mathcal{N}_A$  molécules (où  $\mathcal{N}_A$  est le nombre d'Avogadro), en contact avec un thermostat de température  $T$ . Nous travaillerons dans **l'ensemble canonique**.

2. Puis nous allons définir les variables microscopiques qui définissent le système, en se dotant d'un modèle pour définir l'état microscopique des composants du système. Ces variables pourront, par exemple, être les nombres quantiques qui définissent l'état d'une molécule. Le système étant composé de plusieurs particules, l'ensemble des variables microscopiques sera donné par l'ensemble des variables définissant l'état de chaque particule du système. Un micro-état du système sera représenté par la donnée d'un jeu unique de ces variables.
3. Puis on recensera tous les états *accessibles* au système. Pour qu'un état soit accessible, il faut que les variables microscopiques de l'état associé vérifient les contraintes propres au problème. Par exemple, pour un système isolé, l'énergie est fixée : typiquement, l'énergie d'une particule ne peut pas être arbitraire, a fortiori pas supérieure à l'énergie totale du système. Dans l'ensemble canonique par contre, des échanges d'énergie existent entre le système et l'extérieur. Il n'y a pas de contraintes formelles sur l'énergie accessible à un micro-état. Cette étape revient à déterminer quelles valeurs peuvent prendre les différentes variables microscopiques du système sans violer les contraintes du problème.
4. Enfin, à l'aide notamment de la fonction de partition de l'ensemble statistique choisi, on calculera les différentes grandeurs demandées à l'aide de sommes sur l'ensemble des états accessibles au système. En pratique, cette somme sur les états fait avant tout intervenir la valeur de l'énergie de ces états. On pourra donc calculer ces sommes soit en l'effectuant sur tout le spectre des énergies accessibles au système, en prenant en compte la dégénérescence en énergie de certains états ; ou utiliser du calcul intégral pour peu que l'approximation classique soit vérifiée.

## Approche du TD. Décomposition de la chaleur spécifique selon le type d'énergie.

Dans ce TD, on nous demande de calculer la chaleur spécifique d'un gaz de molécules diatomiques :

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V$$

où  $\bar{E}$  désigne l'énergie moyenne du système de  $N_A$  (nombre d'Avogadro) molécules (une mole), mis en contact avec un thermostat à la température  $T$  dans un volume  $V$  donné (dans une boîte cubique de côté  $L$  par exemple).

Imaginons que nous réalisons physiquement cette manip. Nous n'avons aucun moyen de connaître l'état du système, c'est à dire l'état de chacune des  $N_A$  molécules du gaz. Mais nous savons qu'il peut échanger de l'énergie avec le thermostat : des particules qui tapent sur la paroi peuvent soudainement gagner de l'impulsion de la part des particules qui constituent le thermostat ; ou en contraire leur en céder. Lorsqu'une particule est en contact avec un thermostat, elle reçoit de l'énergie ce qui la met en mouvement, de différentes manières : transférer de l'énergie cinétique à un système, c'est vaincre sa masse inertielle. Il est même formellement possible que chacune des particules de notre système gagne ou perde par hasard beaucoup d'énergie cinétique de cette manière.

Bref, l'énergie de notre système n'est pas fixée et toute valeur d'énergie est a priori accessible au système. Nous sommes dans l'ensemble canonique.

Nous savons dans cet ensemble que tous les états ne sont PAS équiprobables : la probabilité de les observer dépend de leur énergie puisque  $P_r = \exp(-\beta E_r)/Z$ .

L'énergie  $\bar{E}$  est une énergie moyenne calculée par une moyenne d'ensemble : on peut écrire  $\bar{E} = \sum_r P_r E_r$ . C'est donc une moyenne sur tous les états "possiblement réalisables" avec notre système, qu'ils aient été un jour réalisé ou non.

On peut calculer cette énergie à l'aide de la fonction de partition canonique du système :

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad Z = \sum_{\substack{\text{états} \\ |r\rangle \\ \text{accessibles}}} \exp(-\beta E_r)$$

où  $E_r$  est un micro-état du système de  $N_A$  molécules. Le calcul de la fonction de partition passe tout d'abord par la définition propre d'un état : on va donc utiliser le modèle proposé dans l'énoncé du TD : la mécanique quantique appliquée à un hamiltonien à trois termes. Pour une molécule  $i$ , cet hamiltonien s'écrit :

$$h = h_{tr} + h_{rot} + h_{vib},$$

Avec :

$$h_{tr} = \frac{P^2}{2m} \quad h_{rot} = \frac{L^2}{2I} \quad h_{vib} = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2x^2$$

$$h_{rot} = \frac{L^2}{2I}$$

$$h_{vib} = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2x^2$$

Chaque terme du hamiltonien, dans l'approximation d'un découplage des différentes formes d'énergie (ce qui est très largement vérifié), apporte sa contribution à l'énergie totale de l'état de la molécule, c'est à dire que  $\epsilon = \epsilon_{tr} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib}$ . Chaque terme est associé à un ou plusieurs nombres quantiques :

- Le terme  $\epsilon_{tr}$  est le terme d'énergie cinétique en translation (cf. TD précédent). Il est associé à trois nombres quantiques  $n_{1i}, n_{2i}, n_{3i}$ , qui représentent la quantification due au confinement dans les trois directions de l'espace :  $\epsilon_{tr} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(n_{1i}^2 + n_{2i}^2 + n_{3i}^2)$ . On a donc trois degrés de liberté dans lesquels on peut stocker de l'énergie (ici, cinétique).
- Le terme  $\epsilon_{rot}$  est le terme d'énergie cinétique de rotation. Il est associé à des opérateurs de moment cinétique quantique de type  $\hat{J}^2, \hat{J}_z$ , et à deux nombres quantiques  $J_i$  et  $m_{J_i}$ , reliés à la norme du moment cinétique **total** (il n'y a pas de décomposition sur les deux axes propres de la rotation...) et sa projection sur un axe :  $\epsilon_{rot} = BJ_i(J_i + 1)$  où  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ . Chacun de ces niveaux d'énergie est dégénéré  $2J_i + 1$  fois (le nombre de valeurs pouvant être prises par  $m_{J_i}$ ). La molécule est linéaire, donc on peut considérer le moment d'inertie autour de son axe comme négligeable : il n'est pas possible de stocker de l'énergie dans ce degré de liberté de rotation car il n'y a pas d'inertie. On a donc deux degrés de liberté de rotation dans lesquels on peut stocker de l'énergie (cinétique de rotation).
- Le terme  $\epsilon_{vib}$  est le terme d'énergie de vibration de la molécule. Le problème de la vibration d'une molécule diatomique est un problème à deux corps, qui peut être résolu en utilisant le concept de masse réduite pour se ramener à un problème à un corps. Le terme d'énergie est alors similaire à un terme d'énergie d'un oscillateur harmonique 1D, et est donc défini par un seul nombre quantique  $n_{vi}$  :  $\epsilon_{vib} = \hbar\omega(n_{vi} + \frac{1}{2})$ . Mais cette énergie résulte de la somme de deux termes dans l'hamiltonien  $h_{vib}$  :  $\frac{p_x^2}{2\mu}$ , qui est l'énergie cinétique de la masse réduite du système, et l'énergie potentielle de l'oscillateur  $\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2$ . On a donc deux degrés de liberté dans lesquels stocker de l'énergie, un pour l'énergie cinétique, et un pour l'énergie potentielle.

Dans notre système, nous avons  $\mathcal{N}_{\mathcal{A}}$  molécules ; un micro état  $|r\rangle$  est donc défini par  $\mathcal{N}_{\mathcal{A}}$  sextuplets  $|n_{1i}, n_{2i}, n_{3i}, J_i, m_{J_i}, n_{vi}\rangle$ , où les trois premiers nombres sont associés à la translation, les deux suivants à la rotation, le dernier à la vibration, et  $i$  est dans l'intervalle  $[1, \mathcal{N}_{\mathcal{A}}]$ . L'énergie de l'état  $|r\rangle$  ainsi défini est :

$$E_r = \sum_i \epsilon_i = \sum_i \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}(n_{1i}^2 + n_{2i}^2 + n_{3i}^2) + BJ_i(J_i + 1) + \hbar\omega(n_{vi} + \frac{1}{2})$$

ce qui va nous permettre de calculer la fonction de partition. Pour alléger l'écriture, on va noter  $p_i$  le sextuplet  $(n_{1i}, n_{2i}, n_{3i}, J_i, m_{J_i}, n_{vi})$  de la molécule  $i$  d'état d'énergie  $\epsilon_i$ . La fonction de partition s'écrit comme une somme sur  $\mathcal{N}_{\mathcal{A}}$  sextuplets, donc sur  $6\mathcal{N}_{\mathcal{A}}$  coordonnées :

$$\begin{aligned} Z &= \sum_r \exp -\beta E_r \\ &= \sum_{p_1, \dots, p_{\mathcal{N}_{\mathcal{A}}}} \exp(-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_{\mathcal{N}_{\mathcal{A}}})) \end{aligned}$$

Comme les particules sont indépendantes, les sextuplets des décrivant les différentes molécules sont des coordonnées indépendantes. Alors on peut écrire :

$$Z = \sum_{p_1} \exp(-\beta\epsilon_1) \sum_{p_2} \exp(-\beta\epsilon_2) \dots \sum_{p_{\mathcal{N}_{\mathcal{A}}}} \exp(-\beta\epsilon_{\mathcal{N}_{\mathcal{A}}})$$

Et les différents sextuplets  $p_i$  parcourront le même ensemble de valeurs, à savoir toutes les valeurs possiblement prises par chacun des nombres quantiques du sextuplet. (chaque molécule a accès au même ensemble d'états individuels, parce qu'elles sont toutes identiques). On peut réécrire la fonction de partition totale  $Z$  comme le produit de  $\mathcal{N}_{\mathcal{A}}$  fonctions de partition individuelles :

$$Z = \zeta^{\mathcal{N}_{\mathcal{A}}}$$

**Parenthèse sur l'indiscernabilité** Dans ce résultat, nous n'avons pas tenu compte de l'indiscernabilité des particules. On verra plus tard en cours, dans le cadre de ce qui sera appelé "limite classique" (à ne pas confondre avec l'approximation classique), que la véritable fonction de partition d'un ensemble de  $\mathcal{N}_A$  molécules indiscernables est :

$$Z = \frac{\zeta^{\mathcal{N}_A}}{\mathcal{N}_A!}$$

où  $\zeta$  est la fonction de partition associée à une seule molécule du gaz.

La fonction  $\zeta$  s'écrit, en supposant que les différentes formes d'énergie sont découplées :

$$\begin{aligned} \zeta &= \sum_{\text{translation}} \sum_{\text{rotation}} \sum_{\text{vibration}} \exp(-\beta\epsilon_{tr}) \exp(-\beta\epsilon_{rot}) \exp(-\beta\epsilon_{vib}) \\ &= \sum_{\text{translation}} \exp(-\beta\epsilon_{tr}) \sum_{\text{rotation}} \exp(-\beta\epsilon_{rot}) \sum_{\text{vibration}} \exp(-\beta\epsilon_{vib}) \\ &= \sum_{(n_{1i}, n_{2i}, n_{3i})} \exp(-\beta\epsilon_{tr}) \sum_{(J_i, m_{J_i})} \exp(-\beta\epsilon_{rot}) \sum_{n_{vi}} \exp(-\beta\epsilon_{vib}) \\ &= \zeta_{tr} \zeta_{rot} \zeta_{vib} \end{aligned}$$

où  $\zeta_{tr}$ ,  $\zeta_{rot}$ ,  $\zeta_{vib}$  sont les fonctions de partition associées à l'énergie de translation, de rotation et de vibration d'une molécule. On peut alors écrire pour l'énergie moyenne :

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln \left( \frac{\zeta^{\mathcal{N}_A}}{\mathcal{N}_A!} \right) \right] \\ &= -\mathcal{N}_A \frac{\partial \ln \zeta_{tr}}{\partial \beta} - \mathcal{N}_A \frac{\partial \ln \zeta_{rot}}{\partial \beta} - \mathcal{N}_A \frac{\partial \ln \zeta_{vib}}{\partial \beta} = \bar{E}_{tr} + \bar{E}_{rot} + \bar{E}_{vib} \end{aligned}$$

Et donc pour la chaleur spécifique, on a également  $C_V = C_{tr} + C_{rot} + C_{vib}$  : le calcul de la chaleur spécifique s'effectue en calculant la contribution de chaque forme d'énergie à la chaleur spécifique totale.

## Calcul des différentes contributions.

### Etude de la translation

#### Equipartition de l'énergie

Quelle que soit la température entre 1 K et 3000 K, l'approximation classique pour la translation ainsi que la limite classique sont valables pour la molécule H-D (cf. TD n1). On se trouve donc dans les conditions d'équipartition de l'énergie : l'énergie moyenne vaut  $k_B T / 2$  par molécule et par degré de liberté. Comme il existe trois degrés de liberté de translation, l'énergie moyenne de translation pour une mole de gaz ( $N = \mathcal{N}_A$ ) est :

$$\bar{E}_{tr} = \frac{3}{2} \mathcal{N}_A k_B T = \frac{3}{2} R T$$

où  $R = \mathcal{N}_A k_B$  est la constante des gaz parfaits. La contribution de la translation à la chaleur molaire est donc :

$$C_{tr} = \frac{\partial \bar{E}_{tr}}{\partial T} = 3R/2.$$

## Calcul complet

On peut également effectuer le calcul complet de l'énergie de translation en passant par le calcul de la fonction de partition à une particule pour la translation.

$$\begin{aligned}\overline{E_{tr}} &= -\mathcal{N}_A \frac{\partial \ln \zeta_{tr}}{\partial \beta} \\ &= -\mathcal{N}_A \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_{\text{translation}} \exp(-\beta \epsilon_{tr}) \\ &= -\mathcal{N}_A \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_{n_{1i}} \sum_{n_{2i}} \sum_{n_{3i}} \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_{1i}^2 + n_{2i}^2 + n_{3i}^2)\right)\end{aligned}$$

Comme dans le TD précédent, on va pouvoir passer à l'approximation classique. On va donc remplacer la triple somme discrète sur les nombres quantiques  $n_{1i}, n_{2i}, n_{3i}$  par une intégrale dans l'espace des phases, en attribuant à chaque état un volume  $h^3$  :

$$\sum_{n_{1i}} \sum_{n_{2i}} \sum_{n_{3i}} \rightarrow \frac{\int dx dy dz \int dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

Donc dans le cas de notre calcul :

$$\begin{aligned}\sum_{\text{translation}} \exp(-\beta \epsilon_{tr}) &\rightarrow \int \exp\left(-\frac{\beta}{2m} [p_x^2 + p_y^2 + p_z^2]\right) \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} \\ &= \frac{V}{h^3} \int \exp\left(-\beta \frac{p_x^2}{2m}\right) dp_x \int \exp\left(-\beta \frac{p_y^2}{2m}\right) dp_y \int \exp\left(-\beta \frac{p_z^2}{2m}\right) dp_z \\ &= \frac{V}{h^3} \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}\right)^3 \\ &= K \beta^{-3/2}\end{aligned}$$

où  $K$  est une constante qui ne dépend pas de  $\beta$ . On obtient l'énergie de translation :

$$\begin{aligned}\overline{E_{tr}} &= -\mathcal{N}_A \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(K \beta^{-3/2}) \\ &= -\mathcal{N}_A \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln(K) - \frac{3}{2} \ln(\beta) \right] \\ &= \frac{3}{2} \mathcal{N}_A \frac{\partial \ln(\beta)}{\partial \beta} \\ &= \frac{3}{2} \frac{\mathcal{N}_A}{\beta} = \frac{3}{2} \mathcal{N}_A k_B T\end{aligned}$$

Et on retrouve le résultat du théorème d'équipartition ! Il s'ensuit comme plus haut :

$$\overline{E_{tr}} = \frac{3}{2} \mathcal{N}_A k_B T = \frac{3}{2} R T$$

où  $R = \mathcal{N}_A k_B$  est la constante des gaz parfaits. La contribution de la translation à la chaleur molaire est donc :

$$C_{tr} = \frac{\partial \overline{E_{tr}}}{\partial T} = 3R/2.$$

## Etude de la rotation

Un niveau rotationnel est caractérisé par son énergie  $\epsilon_{rot} = \epsilon_J = BJ(J+1)$  avec  $J$  entier positif ou nul. Ce niveau est dégénéré  $2J+1$  fois. On peut donc écrire :

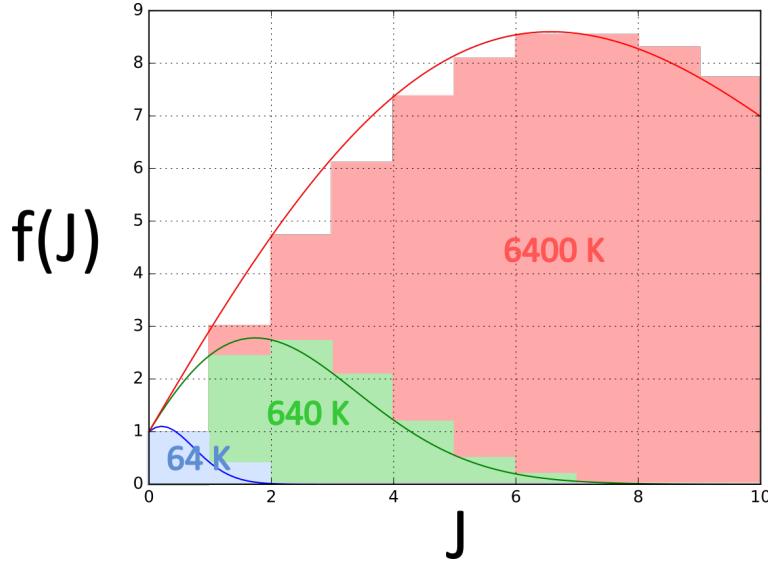


Figure 1: **Comparaison entre les termes de la somme dans la fonction de partition et la valeur de la fonction d'approximation  $f$ .** A température élevée, l'intégrale sous les courbes et l'approximation par les rectangles de l'histogramme sont semblables. Aux températures basses, les premiers termes de la somme sont mal évalués.

$$\zeta_{rot} = \sum_{rotation} \exp(-\beta\epsilon_{rot}) = \sum_J (2J+1) \exp(-\beta BJ(J+1)) \quad (1)$$

Le saut énergétique entre deux niveaux consécutifs est  $\Delta\epsilon_J = \epsilon_J - \epsilon_{J-1} = 2BJ$ . On voit que l'écart entre niveaux consécutifs croît avec l'énergie des états (alors que pour les états de translation la densité a tendance à augmenter). Cela veut donc dire qu'on ne peut pas utiliser aussi simplement l'approximation classique pour la rotation des molécules : quelle que soit la température à laquelle on se place, il existe en effet un nombre quantique  $J$  au-dessus duquel l'écart  $\Delta\epsilon_J$  est toujours plus grand que  $k_B T$ . Par ailleurs, dans le cadre de l'application numérique demandée, on a  $B/k_B = 64$  ce qui veut donc dire que même pour les plus petits nombres quantiques possibles, l'écart entre les niveaux d'énergie est conséquent.

Reste donc à calculer directement la somme donnant la fonction de partition  $\zeta_{rot}$ . Une méthode possible est d'identifier le terme  $(2J+1) \exp(-\beta BJ(J+1))$  sous le signe somme à  $f(J)$  où la fonction  $f$  est définie par :  $f(x) = (2x+1) \exp[\beta Bx(x+1)]$ . La somme apparaît alors comme une approximation de l'intégrale  $\int f(x)dx$ . Pour que cette approximation soit valable, il faut que la fonction  $f$  varie peu entre  $f(J)$  et  $f(J+1)$  : alors on peut écrire que l'intégrale est quasiment égale à la somme des aires de rectangles de largeur 1 (de  $J$  à  $J+1$ ) et de hauteur  $f(J)$ . (cf. Figure 1).

Une autre manière de formuler la même condition de validité de l'approximation est de dire que l'on veut que les variations de  $f$  soient lentes devant 1. En regard à son expression, l'échelle de variation typique de  $f$  est bien-sûr de l'ordre de  $1/\beta B$ . Il faut donc  $\beta B \ll 1$ , soit  $T \gg 64K$  (cf. Fig. 1). Si cette condition n'est pas remplie, il faut procéder à une évaluation numérique de la somme (cf. Figure 2 et 3)

Lorsque l'approximation est valable, on a :

$$\begin{aligned} \zeta_{rot} &= \int_0^{+\infty} (2x+1) \exp[\beta Bx(x+1)] dx \\ &= \frac{1}{\beta B} \left( = \frac{k_B T}{B} \right) \end{aligned}$$

Et finalement :

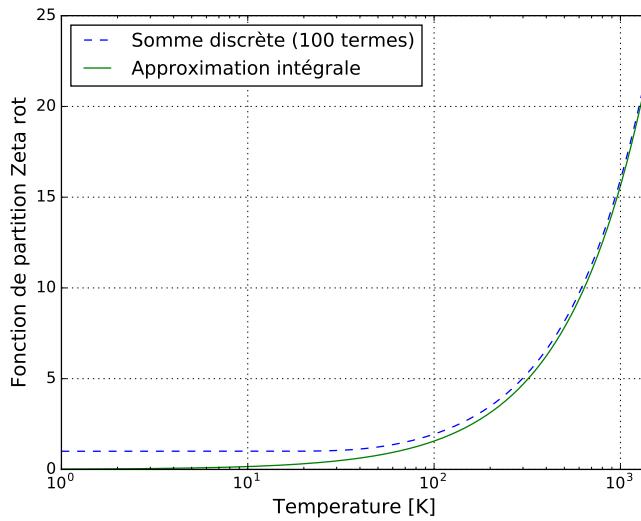


Figure 2: **Validité de l'approximation intégrale pour l'évaluation de la fonction de partition rotationnelle.** Les deux courbes montrent le calcul de la fonction de partition pour différentes températures entre 1K et 2000K. Aux basses températures, l'approximation intégrale sous-estime le poids des termes correspondant aux tous premiers nombres quantiques, et en particulier  $J = 0$ .

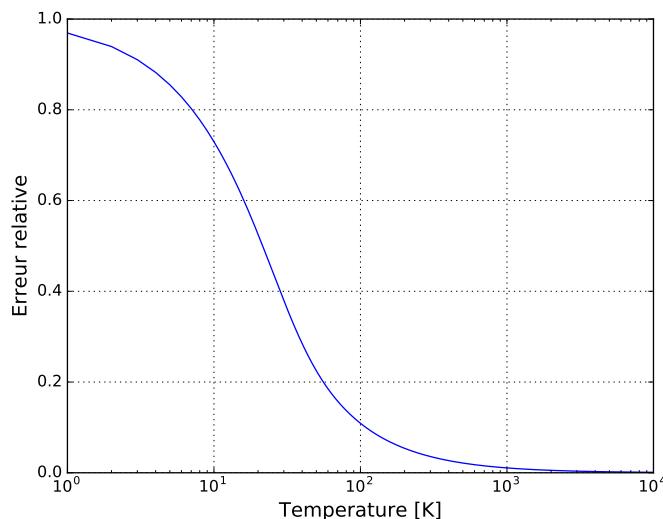


Figure 3: **Erreur relative entre le calcul numérique de la somme et l'approximation intégrale,** en fonction de la température. Au delà de  $T = 380K$ , l'erreur relative est inférieure à 10%.

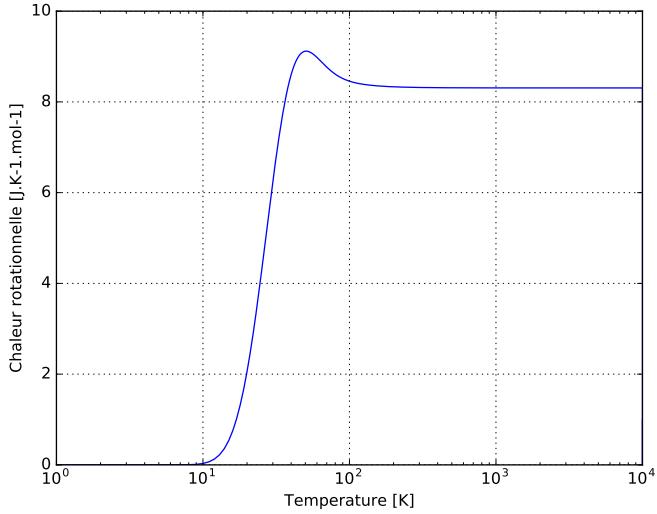


Figure 4: **Chaleur spécifique rotationnelle en fonction de la température.** La valeur asymptotique est  $R$ , pour des températures de plus de quelques centaines de Kelvins.

$$\begin{aligned}
 \overline{E_{rot}} &= -\mathcal{N}_A \frac{\partial \ln \zeta_{rot}}{\partial \beta} \\
 &= -\mathcal{N}_A \frac{\partial}{\partial \beta} (-\ln(B) - \ln(\beta)) \\
 &= \frac{\mathcal{N}_A}{\beta} = \mathcal{N}_A k_B T = RT
 \end{aligned}$$

D'où la contribution à la rotation de la chaleur spécifique :

$$C_{rot} = \frac{\partial \overline{E_{rot}}}{\partial T} = R \quad \text{pour} \quad T \gg 64\text{K}$$

On trouve ainsi un résultat de type équpartition de l'énergie. Une molécule diatomique possède en effet 2 degrés de liberté de rotation (orthogonaux à l'axe de la molécule). Chaque degré de liberté donne en moyenne une contribution égale à  $k_B/2$ , ou  $R/2$  pour une mole de molécules. Un calcul exact permet de tracer la courbe de la figure 2 montrant l'allure de la chaleur molaire de rotation en fonction de la température. On remarque que la limite asymptotique est quasiment atteinte dès  $T \approx 2B/k_B(128\text{K})$  (cf. Figure 4.).

## Etude de la vibration

Le calcul de la fonction de partition donne (on reconnaît la somme des termes d'une suite géométrique) :

$$\begin{aligned}
 \zeta_{vib} &= \sum_{\text{vibration}} \exp(-\beta \epsilon_{vib}) \\
 &= \sum_{n_{vi}} \exp(-\beta \hbar \omega (n_{vi} + \frac{1}{2})) \\
 &= \exp(-\beta \frac{\hbar \omega}{2}) \sum_{n_{vi}} [\exp(-\beta \hbar \omega)]^{n_{vi}}
 \end{aligned}$$

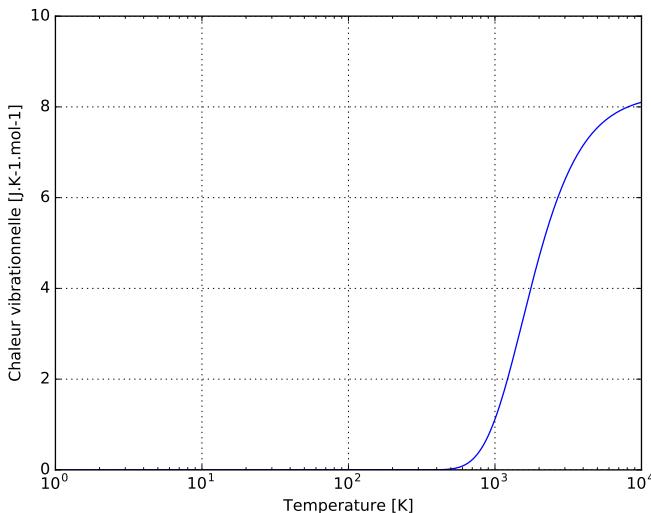


Figure 5: **Chaleur spécifique vibrationnelle en fonction de la température.** La valeur asymptotique est  $R$ , pour des températures de plus de  $10000K$ .

Il s'agit donc de la somme des termes d'une suite géométrique de raison  $\exp(-\beta\hbar\omega)$ , inférieure à 1, elle peut se calculer simplement  $[(1-\text{dernier terme})/(1-\text{raison})]$  :

$$\zeta_{vib} = \frac{\exp(-\beta\hbar\omega/2)}{[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]}$$

On en déduit l'énergie moyenne de vibration :

$$\begin{aligned}\overline{E_{vib}} &= -\mathcal{N}_A \frac{\partial \ln \zeta_{vib}}{\partial \beta} \\ &= -\mathcal{N}_A \frac{\partial}{\partial \beta} [-\beta\hbar\omega/2 - \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega))] \\ &= \frac{\mathcal{N}_A \hbar\omega}{2} + \mathcal{N}_A \hbar\omega \frac{\exp(-\beta\hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}\end{aligned}$$

Et finalement :

$$C_{vib} = \frac{\partial \overline{E_{vib}}}{\partial T} = R \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(-\beta\hbar\omega)}{[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]^2}$$

Pour  $T = 600K$ , on a  $\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \approx 8$ ,  $k_B T$  est donc très petit devant le saut énergétique entre deux états consécutifs de vibration (ce qui justifie a priori qu'on n'aurait pas pu faire l'approximation classique). Cela veut aussi dire que la vibration est pratiquement "gelée" ; à cette température, il n'est pas possible d'exciter des niveaux de vibration, et donc de stocker de l'énergie dans la molécule dans un mode de vibration. Sa contribution à la chaleur molaire est négligeable (de l'ordre de  $0.01R$ ) devant celles de translation et de rotation.

À  $3000 K$ ,  $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \approx 1,8$ , on est encore loin des conditions de validité de l'approximation classique. L'application numérique conduit à  $C_{vib} = 0.77R$ .

On peut noter que pour des température  $T$  telles que  $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1$ , le comportement asymptotique de l'expression pour une mole de gaz nous amène à :

$$C_{vib} \approx R$$

On retrouve bien un résultat correspondant à l'équipartition de l'énergie. En effet, les contributions de  $\frac{p_x^2}{2m}$  et  $\frac{\mu\omega^2x^2}{2}$  de chaque molécule à l'énergie moyenne sont chacune de  $k_B T/2$ . (cf Figure 5)

## Conclusion

Bilan des courses en Figure 6.

$$C_V = C_{tr} + C_{rot} + C_{vib} = 3R/2 + C_r + R \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(-\beta\hbar\omega)}{[1 - \exp(\hbar\beta\omega)]^2} \quad (2)$$

Si on traitait la molécule comme un objet purement classique (c'est à dire si l'on considère l'approximation classique valable tout le temps, ce qui est faux), le problème serait résolu à l'aide du théorème d'équipartition de l'énergie. On compte le nombre de degrés de liberté : 3 pour la translation (cinétique), 2 pour la rotation d'une molécule linéaire (cinétique), 2 pour le mode de vibration d'une molécule diatomique (cinétique + potentielle). Au total, 7 degrés de liberté, qui donnent asymptotiquement aux hautes températures (lorsque l'approximation classique est valable pour tous les degrés de liberté)  $C_v = \frac{7}{2}R$ . En physique classique, on considère que tous ces degrés de liberté peuvent accueillir n'importe quelle quantité d'énergie, aussi faible ou aussi élevée soit elle, et donc que la variation de température ne fait que remplir ou vider ces conteneurs.

Mais la molécule est un objet quantique ! Les niveaux sont discrétilisés, et si la température est  $T$ , les échanges d'énergie par transfert thermique sont de l'ordre de  $k_B T$  : certaines molécules ont plus d'énergie, d'autres moins, mais tout est question de moyenne et de statistique. Si cette quantité  $k_B T$  est très petite devant les écarts entre niveaux d'énergie quantique d'un degré de liberté, alors il est improbable de voir une molécule passer dans un état excité associé à ce degré de liberté. En conséquence, les molécules ne peuvent accueillir cette énergie et restent dans un état fondamental dans ce degré de liberté : **on dit que le degré de liberté est "gelé"**. L'énergie d'excitation thermique ne peut alors être stockée sous une autre forme par les molécules et le degré de liberté ne contribue pas à l'augmentation de la capacité calorifique.

Lorsque la température augmente, ce raisonnement s'inverse : les transferts d'énergie d'un mode d'excitation à l'autre deviennent faisables alors que  $k_B T$  atteint des valeurs comparables aux différences entre niveaux d'énergie. Il devient alors possible de stocker de l'énergie thermique sous d'autres formes dans les molécules, ce qui augmente la capacité calorifique. Le comportement devient "classique" lorsqu'il apparaît que l'on peut continuellement augmenter la quantité d'énergie stockée dans ces degrés de liberté avec la température.

On a considéré qu'à toute température, les degrés de liberté de translation, au nombre de 3, vérifient l'approximation classique. En accord avec le théorème d'équipartition de l'énergie, on a donc tout le temps une contribution de  $3R/3$  liée à aux trois directions de translation.

A  $300K$ , la vibration est encore gelée alors que la rotation est en cours de dégel avancé : on a une capacité calorifique autour de  $5R/2$ , pour les trois degrés de liberté de translation et les deux degrés de rotation. A cette température, on a  $k_B T$  de l'ordre de  $25meV$ , ce qui correspond à des énergies de photon dans le Térahertz ou l'infrarouge lointain : si la molécule possède un moment dipolaire, il est possible d'exciter des états rotationnels avec des photons : le cas échéant, la lumière est absorbée.

A  $3000K$ , la vibration est en cours de dégel. On est donc compris entre  $5R/2$  et  $7R/2$ , car on rajoute progressivement la contribution des deux degrés de liberté de vibration (énergie cinétique + énergie potentielle d'un oscillateur harmonique 1D). L'application numérique donne environ  $27J.K^{-1}.mol^{-1}$ . Les énergies de photons comparables sont de l'ordre de quelques  $100meV$ ), ce qui place ces transitions dans l'infrarouge.

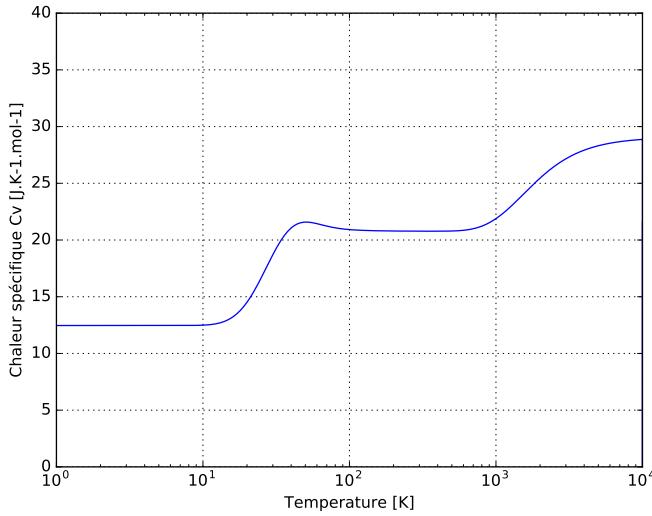


Figure 6: **Capacité calorifique totale d'un gaz de molécules diatomiques en fonction de la température.** On voit en particulier le dégel des degrés de liberté rotationnels et vibrationnels avec la température.

## Compléments : code source des figures

### Validité de l'approximation intégrale pour le rotationnel

#### Figure 1

```
# Trac de la fonction d'approximation f
# pour des temp ratures diff rentes

# On se limite des nombres quantiques
#inf rieurs 10

Jrot = np.linspace(0,10,100)

# Trois temp ratures de r f rence

# B/k, 10B/k, 100B/k
T1=64
T2=640
T3=6400

#Calcul des termes de la somme pour les trois T
frot1=(2*Jrot+1)*np.exp(-B/(k*T1) * (Jrot*(Jrot+1)))
frot2=(2*Jrot+1)*np.exp(-B/(k*T2) * (Jrot*(Jrot+1)))
frot3=(2*Jrot+1)*np.exp(-B/(k*T3) * (Jrot*(Jrot+1)))

plt.figure()

plt.plot(Jrot,frot1,label='64K')
plt.plot(Jrot,frot2,label='640K')
plt.plot(Jrot,frot3,label='6400K')

plt.xlabel('Nombre quantique J', fontsize=15)
```

```

plt.ylabel('( $2J + 1$ )  $\exp(\beta \cdot B(J + 1))$ ', fontsize=15)
plt.grid()
plt.show()

```

**Figure 2**

```

#####
### Calcul de la somme des termes rotationnels exacts
#####

#Definition des constantes

T0=64 #en K
k=1.38e-23 #en J.K-1
beta=1/(k*T0) # en J-1
B=k*64 # en J

#Allocation un vecteur de taille 2000
zeta_rot=np.ones(2000)

#Allocation vecteur de taille 100
#(pour stocker les 100 premiers termes de la somme)
rot_term=np.ones(100)
for T in range(1,2001): # Pour T fx entre 1 et 2000 K
    for i in range (0,100):
        # Calcul de chacun des 100 termes de la somme
        rot_term[i]=(2*i+1)*np.exp(-B*i*(i+1)/(k*T))

    zeta_rot[T-1]=np.sum(rot_term) # Sommation totale du vecteur

#Trace des courbes

T0=np.linspace(1,2000,2000)

plt.semilogx(T0,zeta_rot,'b--',label='Somme discrète (100 termes)')
plt.semilogx(T0,k*T0/B,'g-',label='Approximation intégrale')

plt.legend(loc='upper left')
plt.xlabel('Temperature [K]', fontsize=15)
plt.ylabel('Fonction de partition Zeta rot', fontsize=15)
plt.grid()

plt.figure()

plt.semilogx(T0,(zeta_rot-k*T0/B)/(zeta_rot+k*T0/B))
plt.xlabel('Temperature [K]', fontsize=15)
plt.ylabel('Erreur relative', fontsize=15)
plt.grid()

```

**Figure 3**

```
plt.figure()

# Trac de l'erreur relative entre les deux courbes
plt.semilogx(T0,(zeta_rot-k*T0/B)/(zeta_rot+k*T0/B))
plt.xlabel('Temperature [K]', fontsize=15)
plt.ylabel('Erreur relative', fontsize=15)
plt.grid()

Tracé des chaleurs spécifiques

#####CONSTANTES

#T0=np.linspace(1,10000,10000) #en K
#k=1.38e-23 #en J.K-1
#beta=1/(k*T0) # en J-1
#B=k*64 # en J
#NA=6.02e23 # en mol-1
#h=6.62e-34 # en J.s
#hbar=h/(2*np.pi) # en J.s
#omega=5382*k/hbar #en rad.s-1
#beta=1/(k*T0) #en J-1

#####
##### Chaleur sp . rotationnelle
#####

#zeta_rot=np.ones(10000) #Allocation un vecteur de taille 2000
#
#rot_term=np.ones(100) #Allocation vecteur de taille 100 (pour stocker les 100 pr
#for T in range(1,10001): # Pour T fx entre 1 et 10000 K
#    for i in range (0,100):
#        rot_term[i]=(2*i+1)*np.exp(-B*i*(i+1)/(k*T)) # Calcul de chacun des 100
#    zeta_rot[T-1]=np.sum(rot_term) # Sommation totale du vecteur
#
#E_rot=np.ones(10000)
#C_rot=np.ones(10000)
#Construction du vecteur nergie moyenne
#D rivation de ln zeta_rot en fonction de la temp rature
#M thode de pente locale
for m in range(1,10000):
    E_rot[m-1]=-(NA*k)*(np.log(zeta_rot[m])-np.log(zeta_rot[m-1]))/(1/T0[m]-1/T0[m-1])
#Red rivation par rapport la temp rature pour obtenir la chaleur sp .
#M thode de pente locale : le pas d' chantillonage est 1K.
for m in range(1,10000):
    C_rot[m-1]=E_rot[m]-E_rot[m-1]

# Trac de la courbe
plt.figure()
plt.semilogx(T0,C_rot,label='Crot')
plt.xlabel('Temperature [K]')
plt.ylabel('Chaleur rotationnelle [J.K-1.mol-1]')
plt.ylim(0,10)
```

```

plt.grid()

#####
##### Chaleur sp. vibrationnelle
#####

#Simple recopie de la formule trouve analytiquement
# Avec hbar omega/k = 5382K
C_vib=8.3*(5382/T0)**2*np.exp(-5382/T0)/(1-np.exp(-5382/T0))**2
plt.figure()

# Trac de la courbe
plt.semilogx(T0,C_vib,label='Cvib')
plt.xlabel('Temperature [K]')
plt.ylabel('Chaleur vibrationnelle [J.K-1.mol-1]')
plt.ylim(0,10)
plt.grid()

#####
##### Chaleur sp. totale
#####

plt.figure()
plt.semilogx(T0,(C_vib+C_rot+3*k*NA/2))
plt.ylim(0,40)
plt.xlabel('Temperature [K]')
plt.ylabel('Chaleur sp cifique Cv [J.K-1.mol-1]')
plt.grid()
plt.show()

```