

PC 15 - CORRIGÉ

Capacité calorifique d'un gaz de molécules diatomiques

I - Décomposition de la capacité calorifique en somme de trois termes

La chaleur molaire est par définition : $C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$

où \bar{E} désigne l'énergie moyenne du système de N_{Av} (nombre d'Avogadro) molécules, mis en contact avec un thermostat à la température T . L'énergie \bar{E} se calcule à l'aide de la fonction de partition canonique du système :

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

La fonction de partition des N_{Av} molécules peut être déterminée à partir de la fonction de partition d'une molécule si les conditions de validité de la limite classique sont satisfaites.

Or, même pour la molécule HD à une température de 100 K, ces conditions sont satisfaites (la longueur d'onde de De Broglie associée à la molécule est de l'ordre de 1 Å alors que la distance intermoléculaire moyenne est de l'ordre de 23 Å (relation 11.18 du cours); il vient alors :

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

où ζ désigne la fonction de partition d'une seule molécule et $N = N_{Av}$. La fonction de partition ζ s'écrit, en supposant découplées toutes les formes d'énergie :

$$\zeta = \sum_{\text{états de translation } t} e^{-\beta E_t} \sum_{\text{états de vibration } v} e^{-\beta E_v} \sum_{\text{états de rotation } r} e^{-\beta E_r}$$

soit, en utilisant les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique pour la vibration :

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \text{ niveaux non dégénérés,}$$

et ceux pour la rotation : $E_J = BJ(J+1)$, niveau $(2J+1)$ fois dégénérés, il vient :

$$\zeta = \sum_t \sum_J \sum_n (2J+1) e^{-\beta E_t} e^{-\beta E_v} e^{-\beta E_r}$$

La somme précédente peut se mettre sous la forme d'un produit de sommes :

$$\zeta = \left(\sum_t e^{-\beta E_t} \right) \left(\sum_v e^{-\beta E_v} \right) \left(\sum_J (2J+1) e^{-\beta E_J} \right) = \zeta_{tr} \zeta_{vib} \zeta_{rot}$$

où ζ_{tr} , ζ_{vib} , et ζ_{rot} désignent respectivement les fonctions de partition de translation, de vibration et de rotation d'une molécule. Il vient alors pour l'énergie moyenne :

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \left(\frac{\zeta^N}{N!} \right) \right) = -N \frac{\partial \ln \zeta_{tr}}{\partial \beta} - N \frac{\partial \ln \zeta_{vib}}{\partial \beta} - N \frac{\partial \ln \zeta_{rot}}{\partial \beta} = \bar{E}_{tr} + \bar{E}_{vib} + \bar{E}_{rot}$$

et de même, pour la chaleur molaire :

$$C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = C_{tr} + C_{vib} + C_{rot}$$

Le calcul de la chaleur molaire se ramène alors au calcul des trois contributions correspondant aux trois formes d'énergie.

II- Etude de la translation

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 HD. On se trouve donc dans les conditions de l'équipartition de l'énergie, soit la valeur $1/2 kT$ pour l'énergie moyenne par molécule et par degré de liberté. Comme il existe trois degrés de liberté de translation, l'énergie moyenne de translation est :

$$\bar{E}_{tr} = \frac{3}{2} N_{Av} kT = \frac{3}{2} RT$$

où $R = N_{Av} k$ désigne la constante des gaz parfaits. La contribution de la translation à la chaleur molaire est donc $C_{tr} = 1.5 R$

III- Etude de la rotation

On a :

$$\zeta_{rot} = \sum_J (2J+1) e^{-\beta E_J} = \sum_J (2J+1) e^{-\beta B J(J+1)}$$

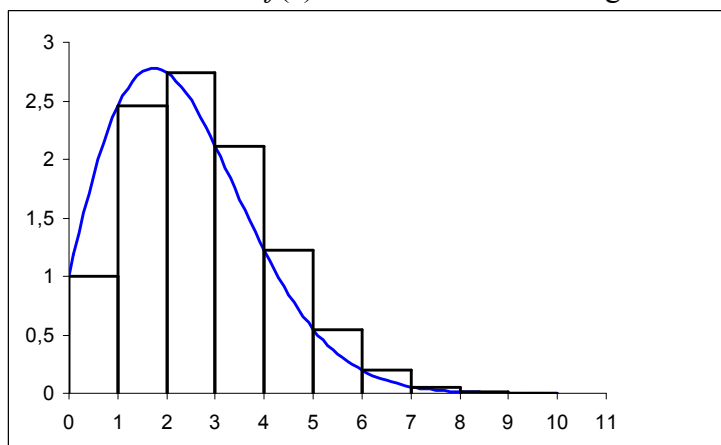
Le saut énergétique entre deux niveaux consécutifs est $\Delta E_j = E_j - E_{j-1} = 2 B j$, avec $B/k = 64 \text{ K}$.

On note que l'approximation classique, utilisée pour les énergies de translation, ne peut être utilisée pour les énergies de rotation. Quelle que soit la température à laquelle on se place, il existe un nombre quantique J au dessus duquel l'écart ΔE_j est toujours plus grand que kT .

On se propose alors de faire une approximation mathématique pour le calcul de la fonction de partition ζ_{rot}

$$\zeta_{rot} = \sum_J (2J+1) e^{-\beta B J(J+1)} = \sum_J f(J)$$

La figure suivante montre la courbe de $f(J)$ dans les cas où T est égale à $10B/k$ (640K).



La fonction de partition correspond à l'aire de l'histogramme. A $T \gg B/k$, on pourra l'assimiler à l'aire comprise entre l'axe des abscisses et la courbe $f(J)$. Il vient alors

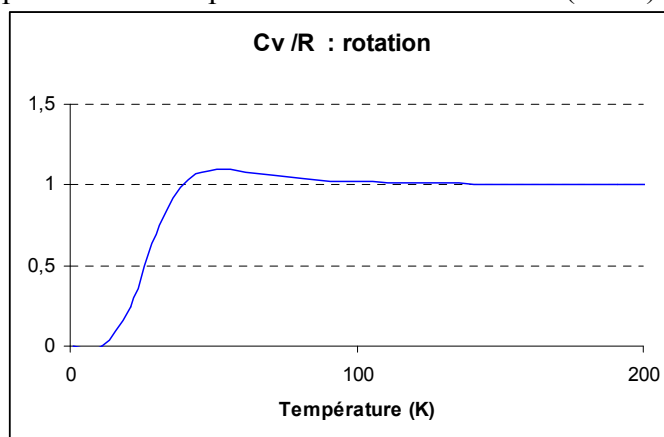
$$\zeta_{rot} \approx \int_0^{\infty} (2J+1) \exp(-\beta B J(J+1)) dJ = \frac{1}{\beta B} = \frac{kT}{B}$$

Soit

$$\overline{E}_{rot} \approx \frac{N_{Av}}{\beta} = RT \quad , \quad C_{rot} = R$$

On trouve ainsi un résultat de type équipartition de l'énergie. En effet une molécule diatomique possède 2 degrés de liberté de rotation (contrairement à une molécule non linéaire, la rotation d'une molécule linéaire autour de son axe ne fait pas intervenir le mouvement des atomes). Chaque degré de liberté donne en moyenne une contribution égale à $R/2$.

Un calcul exact permet de tracer la courbe ci-dessous montrant l'allure de la chaleur molaire de rotation en fonction de la température. On remarque que la limite asymptotique est quasiment atteinte à partir d'une température de l'ordre de $2B/k$ (128K).



IV Etude de la vibration

Le calcul de la fonction de partition donne :

$$\zeta_{vib} = \sum_{v \in \mathbb{N}} e^{-\beta \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2}\right)} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

D'où l'énergie moyenne de vibration et la chaleur molaire associée :

$$\begin{aligned} \overline{E}_{vib} &= -N_{Av} \frac{\partial \ln \zeta_{vib}}{\partial \beta} = -N_{Av} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{\beta \hbar \omega}{2} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right] = \frac{N_{Av} \hbar \omega}{2} + N_{Av} \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \\ C_{vib} &= \frac{\partial \overline{E}_{vib}}{\partial T} = N_{Av} k \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\hbar \omega / kT}}{(1 - e^{-\hbar \omega / kT})^2} \end{aligned}$$

avec $\frac{\hbar \omega}{k} = 5382 \text{ K}$ pour HD.

Pour $T = 600 \text{ K}$, on a $\hbar \omega / kT \sim 8$; kT est donc très petit devant le saut énergétique entre deux états consécutifs de vibration. La vibration est pratiquement « gelée » et sa contribution à la chaleur molaire est négligeable (de l'ordre de 0,01 R) devant celles de translation et de rotation.

A 3000 K, $\hbar \omega / kT$ vaut 1,79, respectivement : on est encore loin des conditions de validité de l'approximation classique. L'application numérique conduit pour C_{vib} à :

$$C_{vib} = 0,77 \text{ R}$$

On notera que pour T telle que $\hbar\omega/kT \ll 1$ (la molécule ne sera plus dans son état électronique fondamental et tendra à se dissocier) le comportement asymptotique de l'expression de C_{vib} conduit à :

$$C_{vib} = R \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\hbar\omega/kT}}{(1 - e^{-\hbar\omega/kT})^2} = R \varepsilon^2 \frac{e^{-\varepsilon}}{(1 - e^{-\varepsilon})^2} \cong \frac{R \varepsilon^2 \cdot 1}{\varepsilon^2} = R$$

pour une mole de gaz. On retrouve ainsi à nouveau un résultat correspondant à l'équipartition de l'énergie. En effet la contribution de $\frac{p_x^2}{2\mu}$ (resp. $\frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$) à l'énergie moyenne est $kT/2$.

IV- En conclusion

Le tableau suivant récapitule les différentes contributions à la chaleur molaire calculées précédemment :

| | HD à 600K | HD à 3000K |
|-----------|-----------------|------------|
| C_{tr} | $3/2 R$ | $3/2 R$ |
| C_{rot} | $\sim R$ | R |
| C_{vib} | $0.01 R$ | $0,77 R$ |
| C | $\approx 5/2 R$ | $3,27 R$ |

L' évolution de la chaleur molaire avec la température présente l'allure suivante pour une molécule diatomique :

