

Physique statistique – TD 9

Gaz parfaits diatomiques

CPES – L3

1 Systèmes thermiquement activés

On considère un système quantique pouvant se trouver dans des états d'énergie E_0, E_1, E_2, \dots de dégénérescences $\Omega_0, \Omega_1, \Omega_2, \dots$. On suppose que l'état fondamental n'est pas dégénéré : $\Omega_0 = 1$.

1. Écrire la fonction de partition Z du système à une température T .
2. Comment s'écrit l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ en fonction de Z ?
3. On supposera que la température est faible, de sorte que seuls les états d'énergie E_0 et E_1 sont peuplés. On note $\Delta = E_1 - E_0$. Donner l'expression de $\langle E \rangle - E_0$ dans la limite $\beta\Delta \gg 1$.
4. En déduire que pour $\beta\Delta \gg 1$, la capacité calorifique C s'écrit

$$C \approx k_B \Omega_1 \beta^2 \Delta^2 e^{-\beta\Delta} \quad (1)$$

Pour $k_B T \ll \Delta$, la capacité calorifique tend exponentiellement vers 0 quand la température diminue. Au contraire, pour $k_B T \gg \Delta$, on peut recourir aux méthodes continues présentées dans les TD précédents. Toute la question est de connaître l'échelle d'énergie Δ .

2 Le gaz parfait diatomique

1. Pour un gaz parfait composé de N particules, quel est le lien entre la fonction de partition totale Z et celle d'une seule particule z ?
Dans ce qui suit, on considérera toujours celle pour une seule particule.
2. Pour une molécule diatomique, l'énergie ϵ est donnée par la somme des termes de translation, de rotation et de vibration, correspondant à des degrés de liberté indépendants.

$$\epsilon = \epsilon_{\text{trans}} + \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{vib}} \quad (2)$$

(La contribution des électrons est négligeable aux températures usuelles.)

Qu'est-ce que cela implique pour la fonction de partition z ? Pour l'énergie moyenne ? Pour la capacité calorifique ?

3. Les degrés de liberté sont caractérisés par des énergies $\Delta_{\text{trans}}, \Delta_{\text{rot}}, \Delta_{\text{vib}}$. À partir de la partie 1, expliquer pourquoi on peut définir des températures $T_{\text{trans}}, T_{\text{rot}}, T_{\text{vib}}$ qui caractérisent si les degrés de liberté sont activés ou gelés.

3 Degrés de liberté de translation

L'énergie de translation d'une particule est donnée par $\epsilon_{\text{trans}} = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{(\hbar\vec{k})^2}{2m}$.

1. Expliquer rapidement pourquoi dans une boîte périodique de taille L , on a $\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ avec n_x, n_y, n_z des entiers relatifs.
2. En déduire l'énergie caractéristique Δ_{trans} et la température caractéristique T_{trans} .
Application numérique pour $L = 1 \text{ cm}$, $m = 10^{-26} \text{ kg}$.
3. Aux températures usuelles, il est donc légitime de remplacer la somme sur (n_x, n_y, n_z) par une intégrale sur les positions et les impulsions. Retrouver le résultat usuel du gaz parfait :

$$z_{\text{trans}} = \left(\frac{L}{\lambda}\right)^3 \quad \lambda = \sqrt{\frac{\beta \hbar^2}{2\pi m}} \quad c_{\text{trans}} = \frac{3}{2} k_B \quad (3)$$

4 Degrés de liberté de rotation

La rotation d'une molécule diatomique (hétéronucléaire) peut être décrite par le hamiltonien quantique $\mathcal{H}_{\text{rot}} = \frac{1}{2I} \mathcal{L}^2$ où I est le moment d'inertie et \mathcal{L} l'opérateur moment cinétique orbital. Les états propres de \mathcal{L} sont $|l, m\rangle$ avec l entier naturel, et m tel que $-l \leq m \leq l$.

$$\mathcal{L}^2 |l, m\rangle = l(l+1)\hbar^2 |l, m\rangle \quad \mathcal{L}_z |l, m\rangle = m\hbar |l, m\rangle \quad (4)$$

1. Donner les énergies propres du système. Quelles sont les dégénérescences associées?
2. Que vaut Δ_{rot} , la moitié de la différence d'énergie entre le fondamental et le premier état excité? Pour le dioxygène (qui n'est pas hétéronucléaire...), cela correspond à $T_{\text{rot}} = 2.1 \text{ K}$.
3. Calculer la fonction de partition z_{rot} .
4. À haute température $\beta \Delta_{\text{rot}} \ll 1$, on peut remplacer la somme par une intégrale.
En déduire que $z_{\text{rot}} = k_B T / \Delta_{\text{rot}}$ et $c_{\text{rot}} = k_B$.

5 Degrés de liberté de vibration

On décrit les degrés de vibration d'une molécule diatomique par un oscillateur harmonique quantique : les états (non dégénérés) ont pour énergies (n est un entier positif ou nul)

$$\epsilon_{\text{vib}}(n) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (5)$$

1. Faire l'analyse dans l'ensemble canonique et montrer que la capacité calorifique est :

$$c_{\text{vib}} = k_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)} \quad (6)$$

Quelle est la limite de haute température?

2. La vibration d'une molécule de dioxygène est caractérisée par un nombre d'onde $\sigma = 1580 \text{ cm}^{-1}$.
En déduire la température caractéristique T_{vib} . Qu'en déduit-on à température ambiante?

Conclusion Expliquer pourquoi, selon la température, on observe $c = \frac{3}{2} k_B$, $c = \frac{5}{2} k_B$ ou $c = \frac{7}{2} k_B$.

Données

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$