

Corrigé 7

Dans cette série (à un exercice) on étudie une extension du modèle du gaz parfait vu en cours au cas plus concret d'un gaz diatomique (tel que O₂ ou N₂). Cet exemple illustre la méthode générale pour traiter des degrés de liberté internes qui sera vue en cours, et permet de vérifier explicitement le théorème d'équipartition dans un cas non trivial.

1 Gaz parfait diatomique

On étudie dans l'ensemble canonique un gaz parfait de N molécules diatomiques homonucléaires, contenu dans une enceinte de volume V à température T . On adopte une description classique pour les mouvements de translation de ces molécules, et une description quantique pour leur mouvement de rotation. On supposera que les molécules n'ont pas d'autres degrés de liberté (elles sont dans leur état vibrationnel et électronique fondamental dans les conditions étudiées). On donne le hamiltonien du rotateur rigide :

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{L}^2}{2I}, \quad (1)$$

avec \hat{L} l'opérateur du moment cinétique et I le moment d'inertie de la molécule.

1. Rappeler les états propres de l'opérateur \hat{L}^2 .

Solution : Les états propres de l'opérateur moment cinétique sont notés $|\ell, m\rangle$, avec ℓ entier positif et m entier compris entre $-\ell$ et ℓ . Les valeurs propres associées sont $\hbar^2\ell(\ell+1)$:

$$\hat{L}^2 |\ell, m\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2 |\ell, m\rangle. \quad (2)$$

2. Quels sont les micro-états du système ? Donner leurs énergies.

Solution : Un micro-état est défini par la donnée de la position et de l'impulsion pour chacune des molécules, ainsi que de l'état rotationnel $|\ell, m\rangle$: $\mathcal{C} = \{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \ell_i, m_i\}_{i=1,\dots,N}$. L'énergie d'un micro-état est la somme de l'énergie cinétique du centre de masse et de l'énergie cinétique associée à la rotation pour chaque particule :

$$E(\mathcal{C}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M} + \frac{\ell_i(\ell_i+1)\hbar^2}{2I}, \quad (3)$$

On a noté M la masse d'une molécule pour ne pas confondre avec le nombre quantique m .

3. Exprimer la fonction de partition canonique en fonction de N, V , la longueur d'onde de de Broglie thermique Λ_T et

$$z_{\text{rot}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1)}. \quad (4)$$

Solution : On applique la définition de la fonction de partition canonique $Z = \sum_{\mathcal{C}} e^{-\beta E(\mathcal{C})}$, et on explicite la somme sur les configurations :

$$Z = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \int \frac{d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i}{h^3} \sum_{\ell_i=0}^{\infty} \sum_{m_i=-\ell_i}^{\ell_i} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M} - \beta \frac{\ell_i(\ell_i+1)\hbar^2}{2I}} \quad (5)$$

Les intégrales sont identiques pour toutes les particules i , ce qui donne

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\int \frac{d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i}{h^3} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M}} \right)^N \left(\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} e^{-\beta \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2I}} \right)^N. \quad (6)$$

On reconnaît la fonction de partition du gaz parfait monoatomique calculée en cours :

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda_T^3} \right)^N \left(\sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} e^{-\beta \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2I}} \right)^N, \quad (7)$$

où l'on a introduit la longueur d'onde de de Broglie thermique $\Lambda_T = \sqrt{\hbar^2/2\pi Mk_B T}$. Les termes de la somme sur m ne dépendent pas de m et il y a $2\ell + 1$ termes dans cette somme pour ℓ donné. On trouve donc

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda_T^3} \right)^N z_{\text{rot}}^N \quad (8)$$

4. Exprimer l'énergie moyenne du gaz diatomique en fonction de z_{rot} .

Solution : En suivant la formule, l'énergie moyenne du gaz peut s'exprimer comme :

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (9)$$

$$= - \frac{N (\partial \ln(V/\Lambda_T^3) + \partial \ln(z_{\text{rot}}))}{\partial \beta} \quad (10)$$

$$= - \frac{N \partial \ln(\beta^{-3/2})}{\partial \beta} - \frac{N \partial \ln(z_{\text{rot}})}{\partial \beta} \quad (11)$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T - \frac{N \partial \ln(z_{\text{rot}})}{\partial \beta} \quad (12)$$

5. A quelle condition peut-on remplacer la somme dans l'expression de z_{rot} par une intégrale ? On donne dans ce cas $z_{\text{rot}} = 2I/(\beta \hbar^2)$.

Solution : Il est possible de remplacer la somme sur ℓ par une intégrale si l'argument de l'exponentielle varie suffisamment peu avec chaque incrément de ℓ , donc si

$$\beta \frac{\hbar^2}{2I} \ll 1 \Leftrightarrow \frac{1}{\beta} \gg \frac{\hbar^2}{2I} \Leftrightarrow k_B T \gg \frac{\hbar^2}{2I}. \quad (13)$$

Autrement dit, si la température est suffisamment élevée par rapport à l'écart en typique en énergie entre deux niveaux rotationnels $\frac{\hbar^2}{2I}$. C'est un argument similaire à celui avec la somme sur \mathbf{k} vu en cours.

6. Calculer alors l'énergie moyenne du gaz. A-t-on bien équpartition ?

Solution : En reprenant l'équation (12) et en substituant l'expression pour z_{rot} , on obtient :

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T + - \frac{N \partial \ln(\beta^{-1})}{\partial \beta} \quad (14)$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T + N \frac{1}{\beta} \quad (15)$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T + N k_B T. \quad (16)$$

Nous avons donc bien équpartition de l'énergie rotationnelle, avec deux degrés de liberté rotationnels correspondant aux deux rotations spécifiques d'une molécule diatomique, chaque degré contribue pour $\frac{1}{2}k_B T$, pour un total de $Nk_B T$. On note que ce résultat n'est vrai que dans la limite classique $k_B T \gg \frac{\hbar^2}{2I}$.

7. Retrouver l'expression donnée à la question 5. On pourra commencer par faire apparaître un carré dans l'exponentielle.

Solution : En reprenant l'expression pour z_{rot} et en substituant la somme par une intégrale, on obtient

$$z_{\text{rot}} = \int_0^\infty (2\ell + 1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1)} d\ell. \quad (17)$$

On fait apparaître un carré dans l'exponentielle en écrivant $\ell(\ell+1) = \ell^2 + \ell + 1/4 - 1/4 = (\ell + 1/2)^2 - 1/4$. On a donc

$$z_{\text{rot}} = \int_0^\infty (2\ell + 1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} (\ell + 1/2)^2} e^{\beta \frac{\hbar^2}{8I}} d\ell \quad (18)$$

$$= e^{\beta \frac{\hbar^2}{8I}} \int_0^\infty 2(\ell + 1/2) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} (\ell + 1/2)^2} d\ell \quad (19)$$

$$= -\frac{2I}{\beta \hbar^2} e^{\beta \frac{\hbar^2}{8I}} \int_0^\infty \frac{d}{d\ell} \left[e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} (\ell + 1/2)^2} \right] d\ell \quad (20)$$

$$= -\frac{2I}{\beta \hbar^2} e^{\beta \frac{\hbar^2}{8I}} \left[e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} (\ell + 1/2)^2} \right]_0^\infty \quad (21)$$

$$= -\frac{2I}{\beta \hbar^2} e^{\beta \frac{\hbar^2}{8I}} (0 - e^{-\beta \frac{\hbar^2}{8I}}) \quad (22)$$

$$= \frac{2I}{\beta \hbar^2}. \quad (23)$$