

Chaleur spécifique, du solide au gaz

Niveau : L3

Prérequis

On considère un ensemble de n particules, fixé au cours de l'étude. Nous avons vu dans les cours précédents que U est une fonction de T , V et n . Ainsi :

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,n} dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T,n} dV = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV = c_v dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV$$

Où : $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ est la capacité calorifique à volume constant de l'ensemble des n particules considérées

De même :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = c_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

Où C_p est la capacité calorifique à pression constante de l'ensemble des n particules considérées.

Cp et Cv pour quelques gaz

TABLEAU VII.4. — Capacités calorifiques molaires des gaz parfaits
(à 20 °C, extrapolées pour $p = 0$).

Type de gaz	Gaz	M_{c_V}	M_{c_p}	M_{c_p} en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	γ
Monoatomique	He	1,50 R	2,50 R	20,8	$\frac{5}{3}$
	A	1,50 R	2,50 R	20,8	$\frac{5}{3}$
	Hg (600 °C)	1,50 R	2,50 R	20,8	$\frac{5}{3}$

Résultats expérimentaux

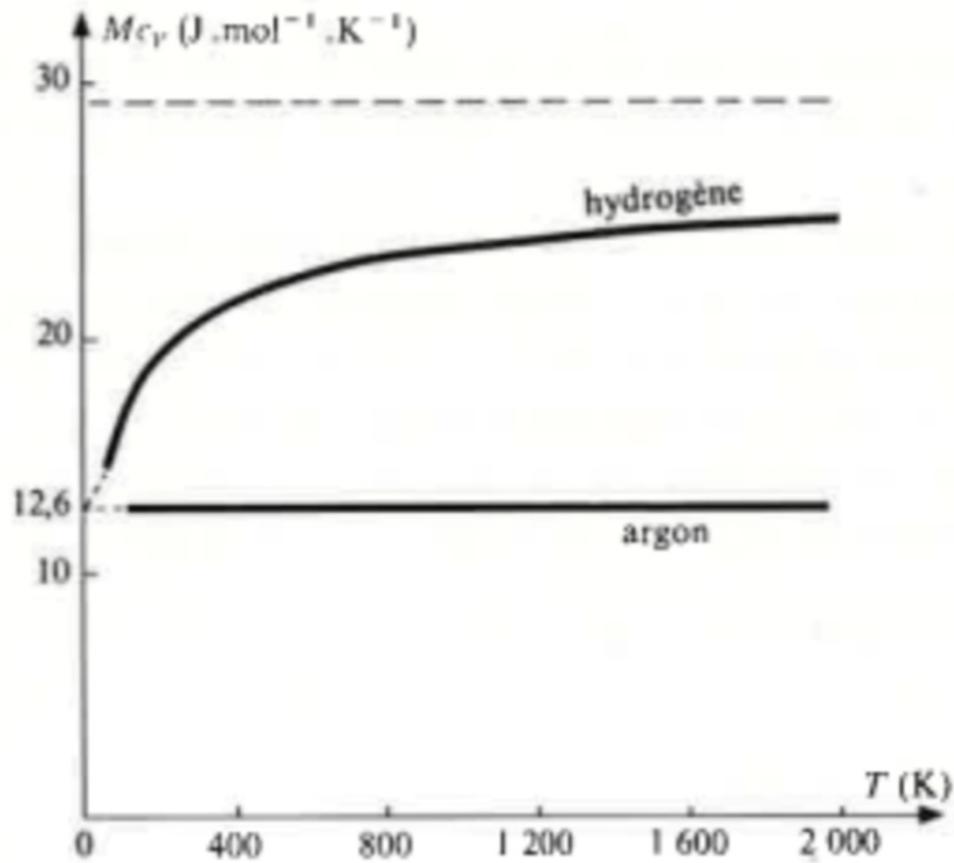


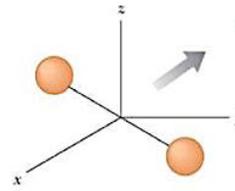
Fig. 2.

Dihydrogène :

- Aux basses températures :
 $C_v = 3/2 R$
- Aux hautes températures
: $C_v = 7R/2$

Etude statistique des gaz parfaits diatomiques

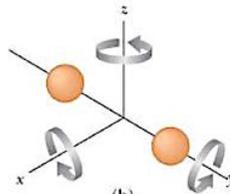
Contrairement aux gaz parfaits monoatomiques qui se comportent comme des points matériels sans structure, une molécule diatomique se modélise de la façon suivante :



(a)

Translation : $E_{translation} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$

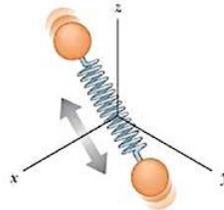
3 degrés de liberté possibles



(b)

Rotation : $E_{rotation} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega_x^2 + \frac{1}{2} I \omega_y^2 + \frac{1}{2} I \omega_z^2$

3 degrés de liberté possibles



Vibration : $E_{vibration} = E_{cinétique} + E_{potentielle}$

2 degrés de liberté possibles

$m_{electron} \approx m_p / 2000$ donc pour $E_{coulomb} \approx 10 \text{ eV}$: $v_e \approx 1300 \text{ km/s}$ et $v_{noyaux} \approx 5 \text{ km/s}$

Nous allons donc faire l'hypothèse que **les dynamiques des électrons et des noyaux sont découplés.**

$$H_{molécule} = \underbrace{\frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2}}_{\text{énergie cinétique des noyaux}} + \underbrace{V_{liaison}(\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|)}_{\text{Coulomb + énergie des } e^-}$$

Etude statistique des gaz parfaits diatomiques

Dans les coordonnées du centre de masse :

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \vec{p}_1 + \vec{p}_2 & \vec{r} &= \vec{r}_1 - \vec{r}_2 & \vec{p}/m_r &= \vec{p}_1/m_1 - \vec{p}_2/m_2 \\ m &= m_1 + m_2 & m_r &= (1/m_1 + 1/m_2)^{-1} & \vec{R} &= (m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2)/m.\end{aligned}$$

L'hamiltonien

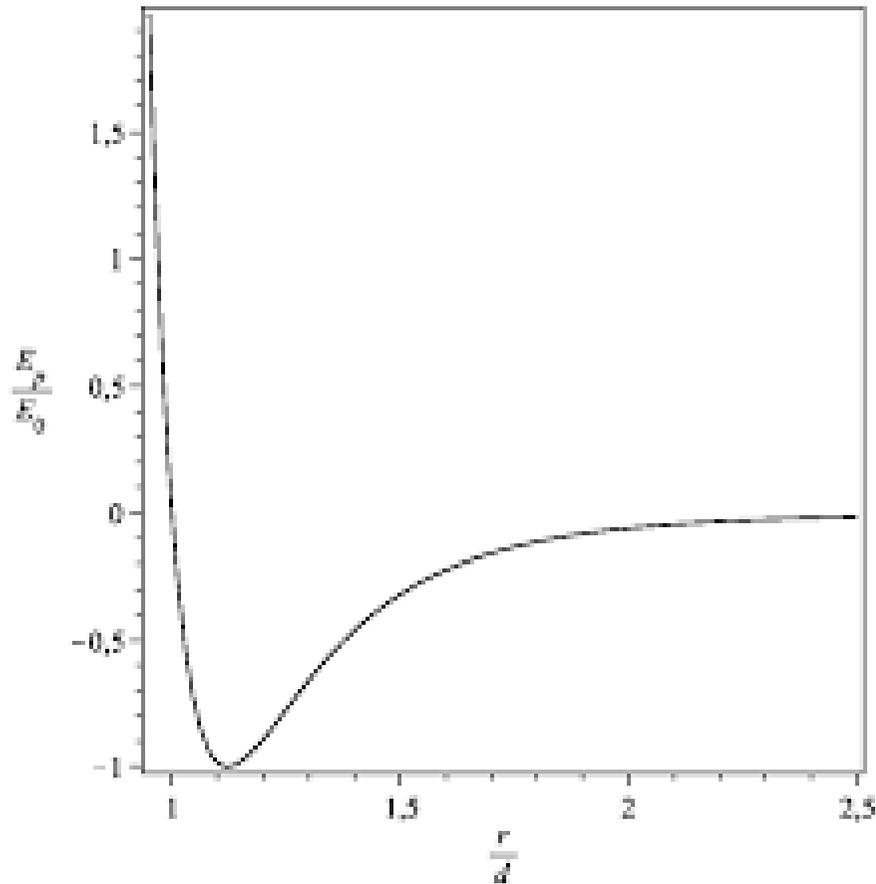
$$H_{\text{molécule}} = \underbrace{\frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2}}_{\text{énergie cinétique des noyaux}} + \underbrace{V_{\text{liaison}}(\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|)}_{\text{Coulomb + énergie des } e^-}$$

Se réécrit :

$$H_{\text{molécule}} = \frac{\vec{P}^2}{2m} + \frac{\vec{p}^2}{2m_r} + V_{\text{liaison}}(\|\vec{r}\|)$$

-> **Découplage** entre les variables du centre de masse (translation) et les variables relatives (rotation et vibration)

Etude statistique des gaz parfaits diatomiques



$V_{\text{liaison}}(r)$ possède un minimum en r^*

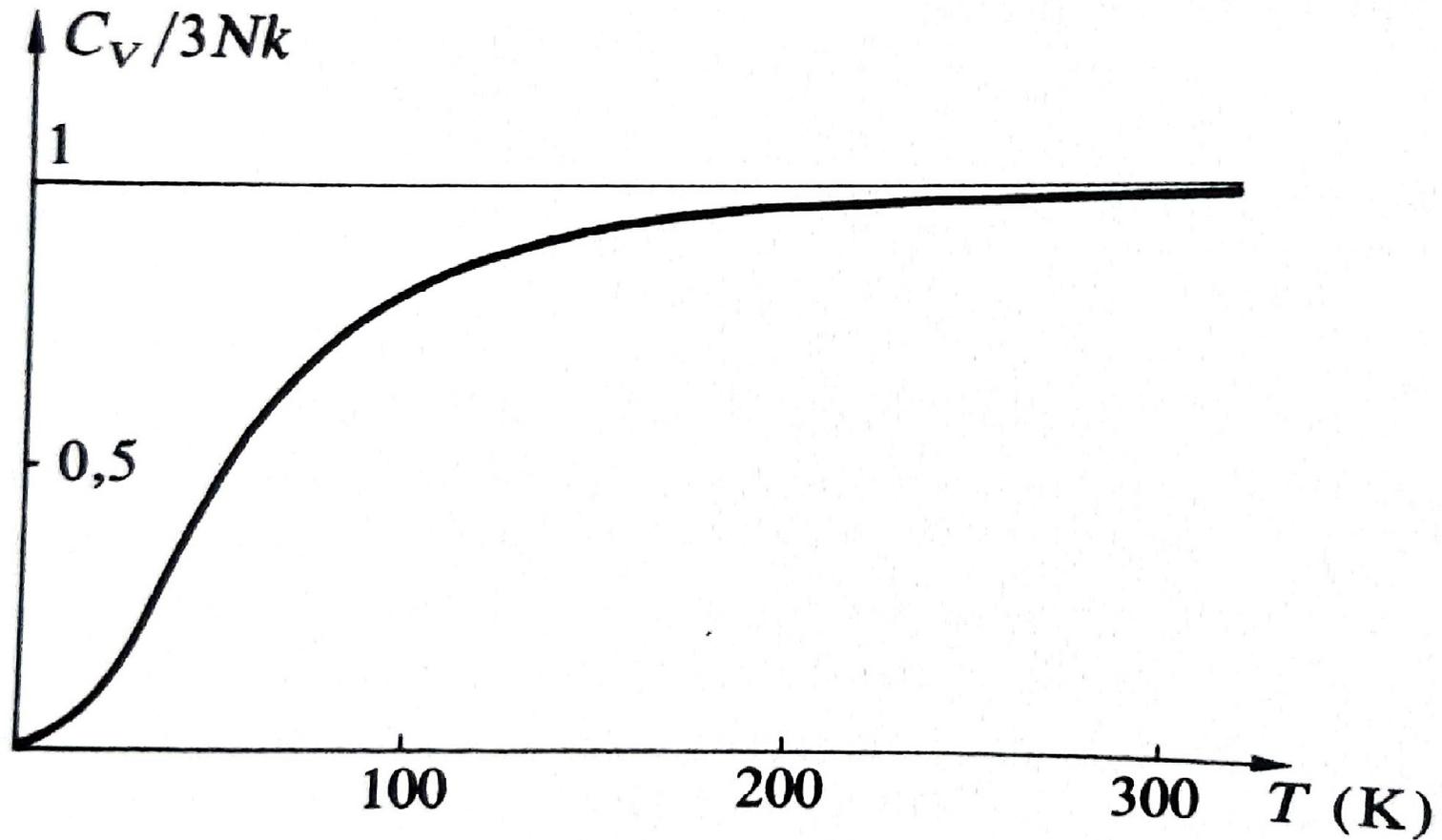
Au voisinage de r^* :

$$V_{\text{liaison}}(r) = -V_0 + \frac{1}{2} m_r \omega^2 (r-r^*)^2$$

Quantification des énergies pour la rotation et la vibration

Hamiltonien	Valeurs propres	nb. quantique	dégénérescence
$H_{\text{rot}} = \frac{\vec{\ell}^2}{2I}$	$\varepsilon_{\ell}^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell + 1)$	$\ell \in \mathbb{N}$	$g_{\ell} = 2\ell + 1$
$H_{\text{vib}} = \frac{p_r^2}{2m_r} + \frac{m_r \omega^2 (r - r_*)^2}{2}$	$\varepsilon_n^{\text{vib}} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$	$n \in \mathbb{N}$	1

Chaleur spécifique des solides



Argent

Bibliographie des images

- Degrés de liberté d'une molécule : docplayer.fr
- Potentiel de Lennard-Jones : [wikipédia](http://wikipedia)

Hamiltonien de la molécule

L'hamiltonien est séparable :

$$H_{\text{molécule}} = \underbrace{\frac{\vec{P}^2}{2m}}_{\text{translation}} + \underbrace{\frac{\vec{\ell}^2}{2I}}_{\text{rotation}} + \underbrace{\frac{p_r^2}{2m_r} + \frac{1}{2}m_r\omega^2(r - r_*)^2 - V_0}_{\text{vibration}}$$

Hamiltonien	Valeurs propres	nb. quantique	dégénérescence
$H_{\text{rot}} = \frac{\vec{\ell}^2}{2I}$	$\varepsilon_{\ell}^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell + 1)$	$\ell \in \mathbb{N}$	$g_{\ell} = 2\ell + 1$
$H_{\text{vib}} = \frac{p_r^2}{2m_r} + \frac{m_r\omega^2(r - r_*)^2}{2}$	$\varepsilon_n^{\text{vib}} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$	$n \in \mathbb{N}$	1

Pour une distribution canonique :

$$Z = \frac{z_{\text{molécule}}^N}{N!} \quad \text{avec} \quad z_{\text{molécule}} = \int \frac{d^3\vec{P}d^3\vec{R}}{h^3} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) e^{-\beta \left(\frac{\vec{P}^2}{2m} + \varepsilon_n^{\text{vib}} + \varepsilon_{\ell}^{\text{rot}} - V_0 \right)}$$

$$z_{\text{molécule}} = z_{\text{trans}} z_{\text{vib}} z_{\text{rot}} e^{\beta V_0}$$