

Syllabus
du
Cours de

Chimie Physique

Thermodynamique Chimique et Fondements Statistiques

$$p_j(N, V, T) = \frac{e^{\frac{-E_j(N, V)}{k_B T}}}{Q(N, V, T)}$$

Destiné aux étudiants de
2^{ème} Année de Baccalauréat en Sciences Chimiques

Par

Prof. Steve Juru De Cliff

Faculté des Sciences
Université du Burundi

Syllabus de cours - Edition 2025



Objectif

A l'issue de cet ECU, l'étudiant sera capable de :

- ✓ Expliquer la nature des transformations chimiques,
- ✓ Comprendre et expliquer la fonction de partition et le facteur de Boltzmann,
- ✓ Calculer une distribution de Boltzmann et la somme d'états des mouvements d'une molécule monoatomique, diatomique, etc.
- ✓ Utiliser la fonction de partition pour calculer l'énergie, la température, la capacité calorifique, la chaleur spécifique en relation avec la distribution statistique des états.

Programme

Introduction et rappel des grandeurs thermodynamiques fondamentales. Aperçu de quelques grandeurs et constantes spectroscopiques préalables à l'interprétation statistique. Modèles d'approximation de l'énergie des principaux réservoirs énergétiques: état d'énergie de translation, état d'énergie de rotation, état d'énergie de vibration et état d'énergie électronique. La fonction de partition de l'énergie dans les différents états fondamentaux, excités.



TABLE DES MATIERES

CHAPITRE 1:

PREALABLES UTILES A L'INTERPRETATION STATISTIQUE

1.1. Systèmes macroscopiques et microscopiques.....	1
1.2. Fonctions thermodynamiques et fonction de partition.....	2
1.3. Notion de système.....	3
1.4. Variables et fonctions d'état.....	4
1.5. Ensembles micro-canoniques et canoniques.....	7

CHAPITRE 2:

LE FACTEUR DE BOLTZMANN ET LA FONCTION DE PARTITION

2.1. Notions de base de la thermodynamique statistique.....	9
2.2. Préalables : notion de « populations' d'état d'énergie	9
2.3. Distribution d'états moléculaires	10
2.4. Le facteur de Boltzmann est l'une des quantités les plus importantes en sciences physiques	11
2.5. La probabilité pour qu'un système dans un ensemble soit dans l'état j avec une énergie $E_j(N,V)$ est proportionnelle à $e^{-E_j/k_B T}$	15
2.6. L'énergie moyenne d'un ensemble est égale à l'énergie observée d'un de ses systèmes (postulat)	16
2.7. La capacité calorifique à volume constant est la dérivée de l'énergie moyenne par rapport à la température	22
2.8. La pression peut être exprimée en termes d'une fonction de partition	25
2.9. Les fonctions de partition de l'entropie, de l'énergie libre et du potentiel chimique	28
2.10. La fonction de partition d'un système de molécules indépendantes et discernables est le produit des fonctions de partition des molécules	30
2.11. Fonction de partition d'un système d'atomes ou de molécules indépendants et indiscernables	32
2.12. Fonction de partition moléculaire et degré de liberté.....	38

CHAPITRE 3:

FONCTIONS DE PARTITION DES GAZ PARFAITS

3.1. La fonction de partition translationnelle d'un atome dans un gaz parfait monoatomique	45
3.2. La plupart des atomes sont dans leur état fondamental à la température ambiante	48
3.3. L'énergie d'une molécule diatomique peut être évaluée comme une somme de deux termes	54
3.4. A température ambiante, la plupart des molécules sont dans leur état vibrationnelle fondamental	57
3.5. A température ordinaire, la plupart des molécules sont dans leurs états excités rotationnels.	62
3.6. Les fonctions de partition rotationnelles contiennent un nombre de symétrie.....	66

CHAPITRE 4:

FONCTIONS DE PARTITION DES GAZ DE MOLECULES POLYATOMIQUES

4.1. La fonction de partition vibrationnelle d'une molécule polyatomique est le produit des fonctions de partition oscillateur harmonique pour chaque coordonnée normale.....	70
4.2. La forme de la fonction de partition rotationnelle des molécules polyatomiques dépend de la forme de la molécule	74
4.3. Capacités calorifiques molaires : comparaison des valeurs calculées avec les valeurs expérimentales	77
REFERENCES	81

CHAPITRE 1:

PREALABLES UTILES A L'INTERPRETATION STATISTIQUE

1.1. Systèmes macroscopiques et systèmes microscopiques

Un Système Macroscopique est, par définition, un système que l'on peut observer, au moins partiellement, avec les sens communs (l'oeil, le toucher, etc ...). Cette définition implique que la dimension linéaire du système est de l'ordre du millimètre ou plus. Compte tenu des dimensions atomiques, une conséquence immédiate est que tout système macroscopique contient un nombre énorme de constituants "élémentaires" (atomes ou molécules), au sens de la physique des basses énergies. Ce constat peut se résumer dans la valeur du nombre d'Avogadro. D'ailleurs, même pour une taille sensiblement inférieure au millimètre, on pourra évidemment encore parler de système macroscopique : pour un gaz dans les conditions normales, un volume de $1 \mu\text{ m}^3$ contient encore environ 20 millions d'atomes.

La Thermodynamique vise précisément à décrire les systèmes macroscopiques. L'impossibilité de s'en tenir à une approche purement mécaniste saute aux yeux pour bien des raisons :

- Il est totalement exclu de pouvoir écrire les 10^{23} équations du mouvement, encore moins de les résoudre, puisque l'on ne connaît même pas les conditions initiales. Les ordinateurs les plus puissants sont tout juste capables de traiter la dynamique de quelques milliers de particules et à condition que le modèle soit assez simple ;
- Quand bien même une telle entreprise serait possible, elle n'aurait aucun intérêt, ou fournissant une information pléthorique, inutile et inexploitable ;
- Enfin, et c'est la vraie grande raison, de nature méthodologique : l'observation courante démontre à l'évidence que la description complète d'un système "complexe" comme 1 cm^3 de gaz requiert en réalité l'usage d'un très petit nombre de grandeurs physiques (n, V, T, P).

La Thermodynamique Statistique a pour but d'expliquer les propriétés physiques des systèmes macroscopiques à partir des données théoriques et expérimentales relatives aux particules composants ce système (variables microscopiques). La mécanique quantique, de même que la mécanique classique, fournissent un cadre de description des systèmes de particules, mais ne permettent le calcul explicite des

propriétés d'un système que dans le cas où celui-ci est formé d'un très petit nombre de particules. Il s'avère donc nécessaire d'utiliser des méthodes statistiques qui permettent le passage du microscopique au macroscopique, où seules les valeurs moyennes des grandeurs physiques et éventuellement leurs fluctuations, sont observées. Ainsi, les méthodes de la Thermodynamique Statistique sont très générales et représentent un outil indispensable dans tous les domaines de la physique moderne.

En résumé, on peut simplement dire que: l'objet de la Thermodynamique est de décrire les objets du seul point de vue macroscopique à partir de quantités comme la fonction d'état, l'énergie interne ou l'entropie. L'objet de la Thermodynamique Statistique ou Mécanique Statistique est d'expliquer les propriétés macroscopiques à partir des propriétés microscopiques des constituants du système. Ces deux théories concernent essentiellement des systèmes qui, laissés à eux-mêmes, n'évoluent plus de manière macroscopique ; on dit qu'ils sont à l'équilibre thermodynamique (Microscopiquement bien sûr, ça continue à tourner, vibrer et bouger dans tous les sens). Strictement parlant, par exemple, un verre d'eau n'est pas à l'équilibre thermodynamique. En effet, si on le laisse à l'air libre, il va finir par s'évaporer. Il suffit cependant de mettre un couvercle sur le verre pour que l'eau à l'intérieur atteigne un état d'équilibre. Mais en pratique, l'évaporation est suffisamment lente pour que le verre d'eau sans couvercle ressemble énormément, par ses propriétés physiques, au verre d'eau avec couvercle et que l'on puisse le considérer comme un système à l'équilibre.

1.2. Fonctions thermodynamiques et fonction de partition

La chimie est la science de transformation de la matière. C'est une science centrale qui permet de mieux comprendre, au niveau le plus intime, la composition de toutes les substances qui forment notre univers (les atomes, les molécules, etc.), à leur synthèse, leurs réactions, leurs propriétés et leurs applications, les mécanismes de la vie. Elle pourvoit ainsi les autres disciplines (physique, sciences de l'univers, de la terre et de la vie ...) en connaissances nouvelles, en composés à propriétés inédites. Il existe plusieurs définitions de la chimie. Mais toutes les définitions, aussi variées qu'elles peuvent être au niveau de la forme, elles comportent cependant un dénominateur commun qui renvoie au mot « **transformation** ».

Comme toute grande science, la chimie a un volet appliqué et un volet industriel avec une puissante industrie chimique, indispensable à la production de biens de grande consommation (engrais, eau potable, alimentation, médicaments, produits phytosanitaires ou de beauté, matériaux, matériaux énergétiques comme les batteries et piles à combustibles, etc.).

Le mot transformation renvoie à son tour, au concept de « **réactivité chimique** ».

Une molécule isolée est donc assimilable à un « **réservoir énergétique** ». Elle peut accumuler, ou libérer de l'énergie, mais toujours en se trouvant (sauf pendant l'émission ou l'absorption) dans un niveau d'énergie bien identifié (quantifié).

L'usage de la **fonction de partition**, fonction mathématique relativement simple, permettra de calculer, à partir des niveaux d'énergie disponibles, les fonctions thermodynamiques usuelles. En d'autres termes, la fonction de partition permettra de faire le saut à partir des propriétés microscopiques moléculaires aux propriétés macroscopiques molaires; ou encore à partir des caractéristiques géométriques moléculaires, la fonction de partition permettra de calculer les principales fonctions thermodynamiques que sont la **capacité calorifique**, l'**enthalpie**, l'**énergie interne**, l'**énergie moyenne**, l'**entropie**, l'**énergie libre**, etc.

1.3. Notion de système

a) Définitions

Un système est un ensemble de corps délimités par une surface fermée ou enveloppe. Ce qui n'appartient pas au système est le milieu extérieur. Dans tous les cas, il est important, avant de faire un raisonnement thermodynamique de définir le système sur lequel il va s'appliquer. Un système peut réaliser des échanges avec le milieu extérieur, sous la forme de transfert d'énergie thermique ou chaleur (Q), de travail (W), ou de matière (n). On distinguera notamment les cas suivants :

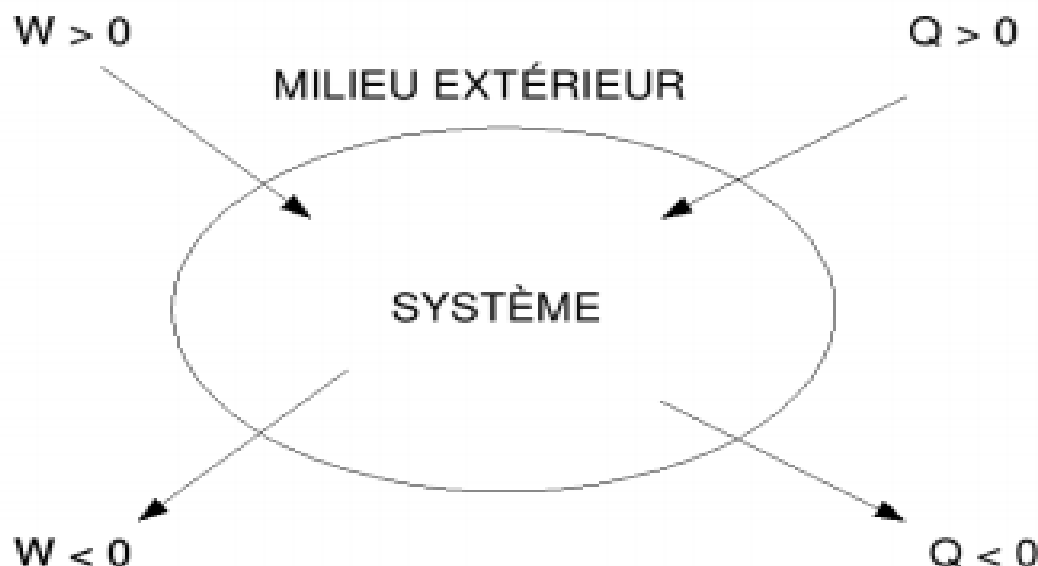
- **système ouvert** : tous les types d'échange sont possibles ;
- **système fermé** : système échange uniquement de l'énergie (chaleur ou travail) avec le milieu extérieur, **mais pas** de la matière ;
- **système thermiquement isolé** : le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur ;
- **système isolé** : il n'y a pas d'échanges entre le système et le milieu extérieur. Notamment, on a $W = Q = 0$.

b) Conventions algébriques

Lors d'un échange avec le milieu extérieur, le système peut soit donner, soit recevoir. Par convention, lorsque le système reçoit, la quantité est comptée positivement pour le système. Ainsi, on a :

- $Q > 0$: la chaleur pénètre dans le système (processus endothermique) ;
- $Q < 0$: le système cède de la chaleur au milieu extérieur (processus exothermique) ;

- $W > 0$: le système reçoit un travail (système récepteur) ;
- $W < 0$: le système fournit un travail (système moteur).



1.4. Variables et fonctions d'état

a) Grandeurs ou variables d'état

Un système est caractérisé par la donnée de grandeurs qui définissent l'état macroscopique du système. Ces grandeurs sont appelées variables d'état. Une relation mathématique qui relie des variables d'état est appelée équation d'état. Le volume V , la pression P , la température T sont des variables d'état. La loi des gaz parfaits ($PV = nRT$) est une équation d'état.

Un système physico-chimique est défini par la connaissance de toutes les variables d'état. Ces variables sont des variables physiques (P , T , V) et des variables chimiques (n) fixant la composition du système (les quantités de matière de chacune des espèces). On distingue deux types de variables : les variables extensives et les variables intensives.

Considérons un système à l'**équilibre** (thermodynamique) et **homogène** (toutes les grandeurs qui caractérisent ce système ont même valeur en tout point du système). En sciences physiques, une **variable extensive** est une grandeur qui **est proportionnelle** à la quantité de matière **ou à la taille du système** que cette grandeur caractérise. On dit aussi d'une grandeur G qu'elle est extensive lorsque la somme des valeurs de cette grandeur pour deux systèmes disjoints est égale à la valeur de cette

grandeur après réunion des deux systèmes en question. Pour cette raison, on parle parfois de grandeurs **additives**.

Une grandeur physique est dite intensive si et seulement si pour toute partie d'un système homogène sa valeur reste identique et égale à sa valeur pour le système entier. Ce sont des variables indépendantes de la quantité de matière. A l'inverse, un système sera dit homogène si toutes les variables intensives y prennent une valeur identique dans toute sous-partie de ce système.

Exemples de variables extensives:

- le volume d'un système (et quid de sa surface ? ou de sa longueur ?)
- La masse
- la charge électrique
- l'énergie
- nombre de moles

Exemples de variables intensives:

- La température
- Concentration /teneur ;
- Une densité de quoi que ce soit relativement à une mesure : c'est à dire de type volumique, surfacique, linéique ou discrète (concentration, teneur, etc.) ;
- La pression (ou toute autre contrainte qui n'est rien d'autre qu'une densité surfacique d'action en mécanique) ;
- L'affinité chimique

b) Propriétés

En général une grandeur intensive et une grandeur extensive sont associées (ex. : énergie interne d'un gaz et température ; pression et "force de pression" ; quantité de mouvement et vitesse, concentration et quantité de la matière, etc.).

Le rapport de deux variables extensives de nature différente est toujours une variable intensive (ex. : masse / volume). Il est donc toujours possible de caractériser un système par un jeu de grandeurs ne dépendant pas de la taille ou de la quantité de matière que contient ce système. C'est une propriété que l'on utilise pour la réalisation d'études sur maquettes, notamment en mécanique des fluides. Dans ce cadre on s'appuie sur l'emploi de nombres sans dimension (donc intensifs). Les équations qui relient

entre eux ces nombres sans dimensions permettent de transposer à échelle réelle les résultats d'expériences sur maquettes (à échelle réduite ou augmentée). Le tout étant d'établir ces équations de transposition à partir des lois de la physique...

Erreur fréquente : On oublie souvent qu'il existe des grandeurs qui sont ni extensives ni intensives (ex. : un volume au carré car cette grandeur est une fonction non linéaire d'une variable extensive).

Exercice 1.1. Eloge, Neddy et Ornella sont trois camarades de Bacc II en Sciences chimiques. Un jour ils sont allés dans un bar et ont décidé de **boire exactement la même quantité d'alcool** mais dans des boissons différentes. Eloge a pris 6 bouteilles d'Amstel 65 cL 5.0% v/v. Neddy a pris 4 Amstel 50 cL (Bechou), 2 Amstel 65cL et un peu de Vodka à 40% v/v. Enfin, Ornella a pris quelques bouteilles de Smirnoff Ice 250mL à 9.5% v/v et 10 godets de Vodka. Un godet est un doseur jaugé à 25 mL.

- Calculer la dose d'éthanol (alcool) en mL consommée par chacun des trois camarades ;
- Combien de godets de Vodka pris par Neddy ?
- Combien de bouteilles de Smirnoff Ice prises par Ornella ?
- Quelle donnée thermodynamique nous interdit de procéder à une simple addition des concentrations pour accéder aux quantités d'alcool consommé ?

c) Fonctions d'état

Les fonctions d'état sont des grandeurs extensives qui ne dépendent que des variables d'état. Leur valeur ne dépend donc pas des transformations antérieures. De même, la variation de ces fonctions d'état lors d'une transformation est indépendante du chemin suivi. La capacité calorifique, l'énergie interne U , l'enthalpie H , l'entropie S , l'énergie libre F , l'enthalpie libre G sont toutes des fonctions d'état.

La variation d'une variable ou d'une fonction d'état Z au cours d'une transformation est la somme d'un terme d'échange ($\delta_e Z$) avec le milieu extérieur et d'un terme de création interne ($\delta_i Z$) :

$$dZ = \delta_e Z + \delta_i Z$$

$\delta_e Z$ et $\delta_i Z$ ne sont pas des fonctions d'état et dépendent du chemin suivi, au contraire de dZ . S'il n'y a pas de création ($\delta_i Z = 0$), Z est dit conservative. Les fonctions d'état ont la propriété d'être des différentielles

totales exactes. Ceci se traduit mathématiquement, pour une fonction $f(x, y, z)$ dépendant des variables x, y , et z par la relation suivante :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$

Par exemple, pour l'énergie interne d'un système $U(S, V, n_i)$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{S, V} dn_{i \neq j}$$

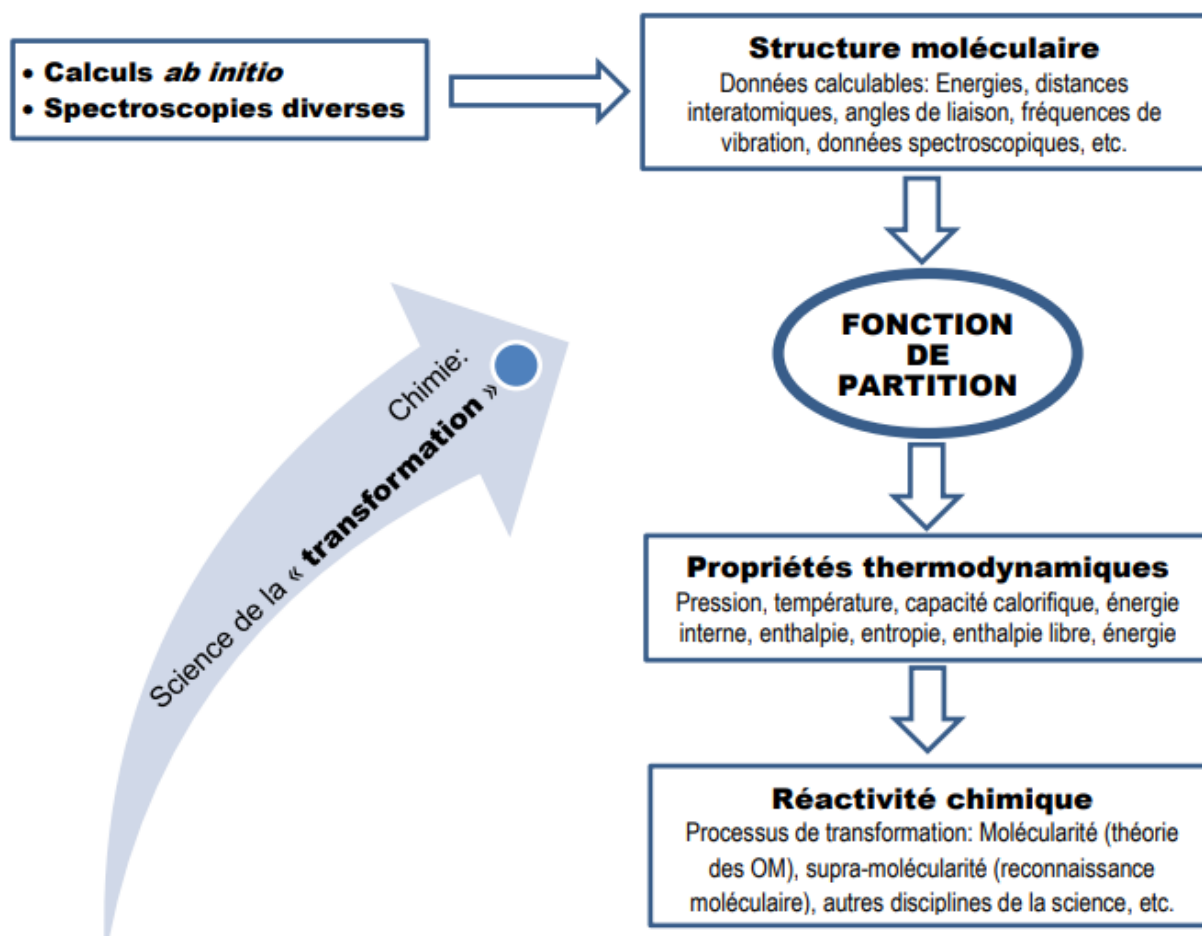


Figure 1-1: Schéma général du processus de transformation

1.5. Ensembles micro-canoniques et canoniques

L'ensemble micro-canonique : Dans l'ensemble micro-canonique, nous considérons un seul système **isolé** du monde extérieur et nous supposons son énergie totale connue à une précision donnée. D'autres quantités mécaniques sont aussi spécifiées tel le volume et le nombre de particules. C'est-à-dire que

l'ensemble micro-canonique est un système (un ensemble statistique) **isolé** d'énergie totale E fixée, et qui n'échange, ni matière (de particules), ni énergie avec le milieu extérieur.

Dans l'ensemble canonique, nous considérons un système **fermé** qui peut échanger de l'énergie mais pas de la matière avec le milieu extérieur. Pour cela, nous allons considérer un système (**S**) en équilibre thermique avec un réservoir qui se comporte comme un thermostat (**t**) pour le système (Figure 1.1). La température du thermostat est constante malgré l'éventualité d'échanges de température avec le système.

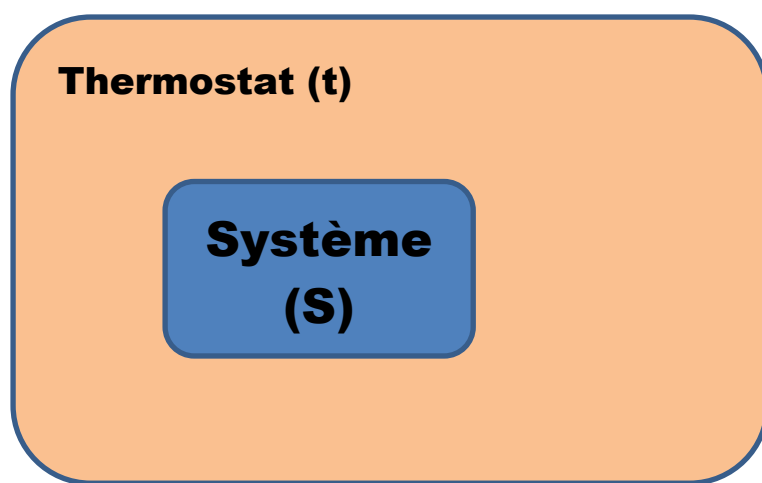


Figure 1-2 : Système (**S**) en contact avec un réservoir « thermostat (**t**) ».

Alors l'ensemble canonique permet d'étudier les systèmes fermés qui n'échangent que de l'énergie avec un thermostat à cause du contact thermique (l'évolution de l'énergie ou la pression au cours du temps), mais pas de la matière (nombre de particules constant) et le volume constant. Comme l'ensemble (**S+t**) est isolé et en équilibre statistique, on peut le décrire par l'ensemble micro-canonique.

CHAPITRE 2: LE FACTEUR DE BOLTZMANN ET LA FONCTION DE PARTITION

2.1. Notions de base de la thermodynamique statistique

Différentes approches (en particulier la mécanique quantique) permettent de modéliser, par exemple à partir de données spectroscopiques, la structure énergétique d'un système chimique donné, et de calculer, par exemple, les différents niveaux d'énergie accessibles (et les niveaux de dégénérescence correspondants) d'une molécule de composition donnée. L'étape suivante consiste à voir comment la connaissance de ces niveaux d'énergie peut être utilisée pour rendre compte des propriétés globales, macroscopiques, du système considéré. C'est l'objet de la thermodynamique statistique: comprendre les relations entre les propriétés microscopiques de la matière et ses propriétés globales (= macroscopiques). On introduit d'abord la **distribution** de Boltzmann, qui permet de prédire les **populations** des **états**. On verra ici comment elle dérive de la distribution des énergies des particules entre les états disponibles. Pour **sa dérivation**, on introduit la **fonction de partition**, concept mathématique central à ce niveau. On pourra ensuite généraliser au cas de systèmes composés d'assemblages de particules en interaction.

2.2. Préalables: notion de populations et d'états d'énergie

Une idée fondamentale pour passer de la mécanique quantique des molécules individuelles à la thermodynamique d'un échantillon réel est de reconnaître que cette dernière concerne le comportement moyen d'un grand nombre de molécules. Par exemple, la pression d'un gaz correspond à la force moyenne exercée par les molécules -> nul besoin de préciser quelle molécule frappe la paroi à un instant donné, pas besoin non plus de considérer les fluctuations de la pression (il est improbable qu'il y ait une soudaine chute ou augmentation du nombre de molécules qui frappent la paroi). Si on considère la température, du fait de l'agitation thermique continue subie par les molécules d'un échantillon à $T > 0$, celle-ci (agitation thermique) se distribue sur l'ensemble des niveaux d'énergie disponibles. Par exemple, une molécule donnée peut être, à un instant donné, à un niveau d'énergie faible, et se trouver, l'instant d'après, excitée à un niveau d'énergie élevée. Il est matériellement impossible de garder la trace de l'évolution de l'état énergétique d'une molécule donnée, mais on peut s'intéresser au nombre moyen de molécules situées dans un état d'énergie donné: si la température reste constante, le nombre moyen de molécules dans un état d'énergie donné est constant dans le temps; ce nombre est appelé la population de l'état d'énergie considéré. A $T = 0$, seul l'état d'énergie la plus basse est occupée. Quand on augmente la température, une partie des molécules est excitée, c'est à dire portée à des niveaux d'énergie plus

élevée, et, à mesure que T augmente, de plus en plus d'états d'énergie deviennent accessibles aux molécules. Mais, quelle que soit la température, il y aura toujours une population plus élevée dans un niveau de basse énergie que dans un niveau de haute énergie. La seule exception à cette règle apparaît quand la température tend vers l'infini: alors tous les états d'énergie ont des populations égales. La distribution de Boltzmann permet de calculer les populations relatives des différents niveaux d'énergie d'un système donné.

La "formule de Boltzmann" donne le rapport entre les nombres de particules, respectivement N_i et N_j , occupant les états d'énergie E_i et E_j :

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{e^{-\left(\frac{E_i}{kT}\right)}}{e^{-\left(\frac{E_j}{kT}\right)}}$$

k = constante de Boltzmann

Un point important de la distribution de Boltzmann est qu'elle concerne les populations des états d'énergie, et non des niveaux d'énergie. Comme elle concerne les états, tous les membres d'un ensemble dégénéré d'états "situés au même niveau" d'énergie E auront la même population, $\exp(-E/kT)$.

La population d'un état d'énergie E de dégénérescence g sera alors proportionnelle à $g \cdot \exp(-E/kT)$.

2.3. Distribution d'états moléculaires

On considère un système fermé, contenant N molécules, et d'énergie totale E donné. L'énergie totale du système considéré est constante, mais il est matériellement impossible de préciser comment cette énergie est distribuée entre les molécules: les collisions entre les particules conduisent à une redistribution sans fin de l'énergie, non seulement entre les molécules, mais aussi entre les différents modes de mouvement (translation, vibration, rotation) de chaque molécule. Mais, même si les identités précises des molécules dans chaque état peuvent changer à chaque collision, on peut considérer qu'en moyenne, les populations des états restent constantes. Il est alors possible de décrire la distribution de l'énergie du système, c'est à dire les populations des différents états. On considère qu'il y a, en moyenne, dans chaque état d'énergie ϵ_i , un nombre spécifique, n_i , de molécules, et on appellera ce nombre "population" de l'état considéré. Dans un premier temps, on s'intéresse au cas où les molécules sont indépendantes, c'est à dire qu'il n'y a entre elles aucune interaction autre que des collisions élastiques. L'énergie totale du système est alors la somme des énergies individuelles des particules. On pose aussi comme principe l'égalité a priori des probabilités: toutes les distributions d'énergie possibles sont également probables.

2.4. Le facteur de Boltzmann est l'une des quantités les plus importantes en sciences physiques

Nous avons déjà appris en atomistique que les états d'énergie des atomes et molécules, en fait pour n'importe quel système, sont quantifiés. Les états d'énergies ainsi permises sont trouvés en solutionnant l'équation de Schrödinger. **Une question pratique qui se pose alors est comment les molécules sont distribuées dans ces états d'énergie à une température donnée.** Par exemple, on pourrait se demander quelle est la fraction des molécules se trouvant dans l'état fondamental vibrationnel, le premier état vibrationnel excité, etc. De façon intuitive, on peut pressentir que les populations des états excités augmentent avec l'augmentation de la température, et nous verrons, dans ce chapitre, que c'est effectivement le cas. Les deux thèmes centraux de ce chapitre sont le facteur de Boltzmann et la fonction de partition. Le facteur de Boltzmann est l'une des quantités fondamentales et utiles en chimie physique. Le facteur de Boltzmann nous dit que si un système a des états avec des énergies $E_1, E_2, E_3, \dots$, la probabilité p_j pour que le système soit dans un état avec une énergie E_j dépend exponentiellement de l'énergie de cet état

$$p_j \propto e^{-E_j/k_B T}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin.

La quantité $\beta = \frac{1}{k_B T}$ est souvent utilisée en lieu et place de la température pour faciliter l'écriture.

Nous allons dériver ce résultat dans la section 2-2 et discuter de ses implications et applications dans les sections de ce chapitre. Le terme $e^{-E_j/k_B T}$ qui donne la probabilité non normalisée est appelé « facteur de Boltzmann ».

La somme des probabilités doit être égale à 1. Par conséquent, la constante de normalisation pour la probabilité ci-haut mentionnée doit être égale à $1/Q$, où

$$Q = \sum_j e^{-E_j/k_B T}$$

La quantité Q est appelée **fonction de partition**, et nous verrons que les fonctions de partition jouent un rôle central dans le calcul des propriétés de n'importe quel système. Par exemple, nous allons montrer qu'on peut calculer l'énergie, la capacité calorifique et la pression d'un système en termes de Q . Dans le

chapitre 3, nous utiliserons les fonctions de partition pour calculer les capacités calorifiques des gaz monoatomiques et polyatomiques.

Considérons un système macroscopique, par exemple un litre d'un gaz, ou un litre d'eau ou un kilogramme d'un solide quelconque. D'un point de vue mécanique, un tel système peut être décrit en spécifiant le nombre de particules N , le volume V , et les forces entre les particules. Même si le système contient des particules en quantité de l'ordre du nombre d'Avogadro, nous pouvons toujours considérer son opérateur hamiltonien et ses fonctions d'onde associées, comme dépendant des coordonnées de toutes les particules. L'équation de Schrödinger pour ce système à N particules est

$$\hat{H}_N \psi_j = E_j \psi_j \quad (2.1)$$

avec $j=1,2,3, \dots$ où les énergies dépendent aussi bien de N que de V , raison pour laquelle nous insistons en écrivant $E_j(N,V)$.

Pour le cas spécial d'un gaz parfait, l'énergie totale $E_j(N,V)$ sera simplement la somme des énergies individuelles des molécules

$$E_j(N, V) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_N \quad (2.2)$$

puisque les molécules d'un gaz parfait sont indépendantes les unes des autres. Par exemple, pour un gaz parfait monoatomique dans un contenant cubique de côté a , si on ignore les autres états (vibrationnel, rotationnels, électroniques) et considérer uniquement les états translationnels par exemple, alors les ε_j sont juste les énergies translationnelles données par l'équation (2.3)

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.3)$$

Notez que $E_j(N, V)$ dépend de N de par le nombre de termes dans l'équation (2.2) et de V de par le fait que $a = V^{1/3}$ dans l'équation (2.3).

Pour un système général dans lequel les particules interagissent les unes avec les autres, les $E_j(N, V)$ ne peuvent pas être écrites comme des sommes des énergies individuelles des particules, mais on peut toujours considérer un ensemble d'énergies macroscopiques $\{E_j(N, V)\}$ permises, tout au moins par principe.

Ce que nous voulons faire est de déterminer la probabilité pour qu'un système soit dans un état j avec une énergie $E_j(N, V)$. Pour ce faire, nous considérons une immense collection de tels systèmes en contact thermique dans un bain chaud infini (appelé réservoir chaud) à une température T . Chaque système a les mêmes valeurs de N , V et T mais probablement dans un état quantique différent, consistent

avec les valeurs de N et V . Une telle collection de **systèmes** est appelée un **ensemble** (Figure 2.1). Nous désignerons le nombre de systèmes dans un état j d'énergie $E_j(N, V)$ par a_j et le nombre total de systèmes dans l'ensemble par A .

Une autre question qui se pose consiste à savoir le nombre relatif de systèmes de l'ensemble qui pourraient être trouvés dans chaque état. A titre d'exemple, concentrons-nous sur deux états particuliers 1 et 2, avec des énergies $E_1(N, V)$ et $E_2(N, V)$. Le nombre relatif de systèmes dans les états d'énergies E_1 et E_2 doit dépendre de E_1 et E_2 . Ce qui nous pousse à écrire

$$\frac{a_2}{a_1} = f(E_1, E_2) \quad (2.4)$$

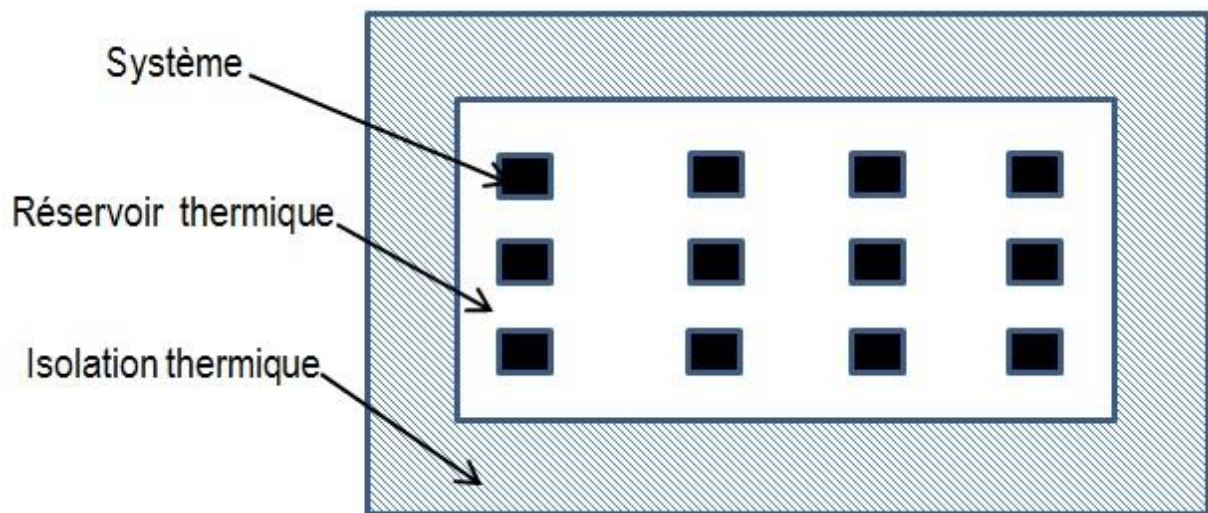


Figure 2.1: Un ensemble ou une collection (macroscopique) de systèmes dans un équilibre thermique avec un réservoir thermique. Le nombre de systèmes dans le même état j avec l'énergie $E_j(N, V)$ est a_j , et le nombre total de systèmes dans l'ensemble est A . Du fait que l'ensemble est une construction conceptuelle, nous pouvons considérer A comme étant le plus large possible.

où a_1 et a_2 sont les nombres de systèmes dans les états 1 et 2, et où la forme fonctionnelle de f est à déterminer. Maintenant, puisque l'énergie est une quantité qui doit toujours être référée à une énergie zéro, la dépendance avec E_1 et E_2 dans l'équation 2.4 doit être de la forme

$$f(E_1, E_2) = f(E_1 - E_2) \quad (2.5)$$

De cette façon, n'importe quelle énergie zéro arbitraire associée avec E_1 et E_2 doit être nulle. Par conséquent, nous avons

$$\frac{a_2}{a_1} = f(E_1 - E_2) \quad (2.6)$$

L'équation 2.6 doit être vraie pour n'importe quels deux états d'énergie, par conséquent, nous pouvons aussi écrire

$$\frac{a_3}{a_2} = f(E_2 - E_3) \text{ et } \frac{a_3}{a_1} = f(E_1 - E_3) \quad (2.7)$$

Mais

$$\frac{a_3}{a_1} = \frac{a_2}{a_1} \times \frac{a_3}{a_2}$$

Alors, en utilisant les équations 2.6 et 2.7, on réalise que la fonction f doit satisfaire

$$f(E_1 - E_3) = f(E_1 - E_2)f(E_2 - E_3) \quad (2.8)$$

La forme de l'équation f qui satisfait à cette équation pourrait ne pas être évidente à première vue, si on se souvient que

$$e^{x+y} = e^x e^y$$

alors nous pouvons voir que

$$f(E) = e^{\beta E}$$

où β est une constante arbitraire (voir aussi le problème 2-2). Pour vérifier que cette forme pour f satisfait effectivement l'équation 2.8, nous substituons cette forme fractionnelle de $f(E)$ dans l'équation 2.8 :

$$e^{\beta(E_1 - E_3)} = e^{\beta(E_1 - E_2)} e^{\beta(E_2 - E_3)} = e^{\beta(E_1 - E_3)}$$

Par conséquent, à partir de l'équation 2.6, on trouve que

$$\frac{a_2}{a_1} = e^{\beta(E_1 - E_2)} \quad (2.9)$$

Et puisqu'il n'y a rien de spécial à propos des états 1 et 2, nous pouvons écrire l'équation 2.9 de façon générale comme

$$\frac{a_n}{a_m} = e^{\beta(E_m - E_n)} \quad (2.10)$$

La forme de cette équation implique que les deux, a_m et a_n , sont donnés par

$$a_j = C e^{\beta E_j} \quad (2.11)$$

où j représente l'un ou l'autre des états m ou n , et C est une constante.

2.5. La probabilité pour qu'un système dans un ensemble soit dans l'état j avec une énergie $E_j(N, V)$ est proportionnelle à $e^{-E_j/k_\beta T}$

L'équation 2.11 a deux quantités C et β , que nous devons déterminer. Déterminer est assez facile. Nous faisons la sommation par rapport à j des deux côtés de l'équation 2.11 pour obtenir

$$\sum_j a_j = C \sum_j e^{-\beta E_j}$$

Mais la sommation par rapport à a_j doit être égale à A , le nombre total de systèmes dans l'ensemble. Par conséquent, nous avons

$$C = \frac{\sum_j a_j}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = \frac{A}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$$

Si nous substituons ce résultat dans l'équation 2.11, nous obtenons

$$\frac{a_j}{A} = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad (2.12)$$

Le rapport $\frac{a_j}{A}$ est la fraction de systèmes dans l'ensemble, qui seront trouvés dans l'état j d'énergie E_j . A la limite avec A très grand, ce qui est faisable puisque nous sommes en mesure de considérer un ensemble aussi volumineux comme nous voulons, le rapport $\frac{a_j}{A}$ devient une probabilité, par conséquent l'équation 2.12 peut être écrite de la façon suivante

$$p_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad (2.13)$$

où p_j est la probabilité pour qu'un système choisi au hasard soit dans un état j avec une énergie $E_j(N, V)$.

L'équation 2.13 est une équation fondamentale en chimie physique. Dans cette expression, on dénomme habituellement le dénominateur par Q , et si on inclut spécifiquement la dépendance de E_j par N et V , alors on peut écrire

$$Q(N, V, \beta) = \sum_i e^{-\beta E_i(N, V)} \quad (2.14)$$

Ainsi, l'équation 2.13 peut être réécrite de la façon suivante

$$p_j(N, V, \beta) = \frac{e^{-\beta E_j(N, V)}}{Q(N, V, \beta)} \quad (2.15)$$

A cette étape, il ne nous est pas possible de déterminer β , mais plus tard, nous présenterons plusieurs arguments pour montrer que

$$\beta = \frac{1}{k_\beta T} \quad (2.16)$$

$$k_\beta = k$$

où k_β est la constante de Boltzmann et T la température en kelvin. On peut donc réécrire l'équation 2.15 comme

$$p_j(N, V, T) = \frac{e^{-E_j(N, V)/k_\beta T}}{Q(N, V, T)} \quad (2.17)$$

Nous utiliserons les équations 2.15 et 2.17 indifféremment. D'un point de vue théorique, β ou $1/k_\beta T$ se trouvent être des quantités plus facile à utiliser que T seule.

La quantité $Q(N, V, \beta)$ ou $Q(N, V, T)$ est appelée fonction de partition du système et nous verrons dans les chapitres qui suivent qu'on peut exprimer les propriétés de n'importe quel système macroscopique en termes de $Q(N, V, \beta)$. A ce point, il pourrait ne pas sembler être possible de déterminer tous les états d'énergie $\{E_j(N, V)\}$ mais on verra par la suite qu'on peut déterminer $Q(N, V, \beta)$ pour un nombre intéressant et important de systèmes.

2.6. L'énergie moyenne d'un ensemble est égale à l'énergie observée d'un de ses systèmes (postulat)

En utilisant l'équation 2.15, on peut calculer l'énergie moyenne d'un système dans un ensemble de systèmes. En notation de Dirac, on désigne la moyenne par des crochets $\langle \rangle$. Si on nomme l'énergie moyenne par $\langle E \rangle$, , alors

$$\langle E \rangle = \sum_j p_j(N, V, \beta) E_j(N, V) = \sum_j \frac{E_j(N, V) e^{-\beta E_j(N, V)}}{Q(N, V, \beta)} \quad (2.18)$$

Notez que $\langle E \rangle$ est une fonction de N , V et β . Nous pouvons entièrement exprimer l'équation 2.18 en termes de $Q(N, V, \beta)$. Premièrement, on différencie $\ln Q(N, V, \beta)$ par rapport à β , avec N et V laissés constants :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln Q(N, V, \beta)}{\partial \beta} \right)_{N, V} &= \frac{1}{Q(N, V, \beta)} \left(\frac{\partial \sum e^{-\beta E_j(N, V)}}{\partial \beta} \right)_{N, V} \\ &= \frac{1}{Q(N, V, \beta)} \sum_j [-E_j(N, V)] e^{-\beta E_j(N, V)} \\ &= - \sum_j \frac{E_j(N, V) e^{-\beta E_j(N, V)}}{Q(N, V, \beta)} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Si on compare les équations 2.19 et 2.18, on voit que

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N, V} \quad (2.20)$$

Nous pouvons aussi exprimer l'équation 2.20 en fonction de la dérivée par rapport à la température T plutôt que par rapport à β . Si on emploie la méthode de dérivée par la règle de chaîne, on peut écrire n'importe quelle fonction f comme

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial f}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{\partial f}{\partial \beta} \frac{d(1/k_\beta T)}{dT} = - \frac{1}{k_\beta T^2} \frac{\partial f}{\partial \beta}$$

ou

$$\frac{\partial f}{\partial \beta} = -k_\beta T^2 \frac{\partial f}{\partial T}$$

En appliquant ce résultat à l'équation 2.20 avec $f = \ln Q$ nous donne une forme alternative de l'équation 2.20

$$\langle E \rangle = k_\beta T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (2.21)$$

Toutefois, l'équation 2.20 reste la plus facile à manipuler.

Exemple 2-1:

Dériver une équation de l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ pour le système simple d'un proton dans un champ magnétique B_z

Solution :

On a déjà vu ailleurs que cette énergie peut prendre une des deux valeurs

$$E_{\pm\frac{1}{2}} = \mp \frac{1}{2} \hbar \gamma B_z$$

où γ est le rapport magnétogyrique. La fonction de partition comprend deux termes :

$$Q(T, B_z) = e^{\beta \hbar \gamma B_z / 2} + e^{-\beta \hbar \gamma B_z / 2} = e^{\hbar \gamma B_z / 2 k_B T} + e^{-\hbar \gamma B_z / 2 k_B T}$$

L'énergie moyenne est obtenue avec l'équation 2.20 ou 2.21 :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{B_z} = - \frac{1}{Q(\beta, B_z)} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{B_z} \\ &= - \frac{\hbar \gamma B_z}{2} \left(\frac{e^{\beta \hbar \gamma B_z / 2} - e^{-\beta \hbar \gamma B_z / 2}}{e^{\beta \hbar \gamma B_z / 2} + e^{-\beta \hbar \gamma B_z / 2}} \right) \\ &= - \frac{\hbar \gamma B_z}{2} \left(\frac{e^{\hbar \gamma B_z / 2 k_B T} - e^{-\hbar \gamma B_z / 2 k_B T}}{e^{\hbar \gamma B_z / 2 k_B T} + e^{-\hbar \gamma B_z / 2 k_B T}} \right) \end{aligned}$$

Cette expression de $\langle E \rangle$ (en unités de $\hbar \gamma B_z$) est tracée sur un graphique par rapport à T (en unités de $\beta \hbar \gamma B_z / 2 k_B$). Remarquez que $\langle E \rangle \rightarrow -\hbar \gamma B_z / 2$ quand $T \rightarrow 0$ et que $\langle E \rangle \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow \infty$. Lorsque $T \rightarrow 0$ alors il n'y a pas d'énergie thermique, donc le proton s'oriente lui-même parallèlement au champ magnétique avec certitude. Cependant, lorsque $T \rightarrow \infty$ l'énergie thermique du proton augmente à tel point que le proton est également susceptible de pointer dans les deux directions.

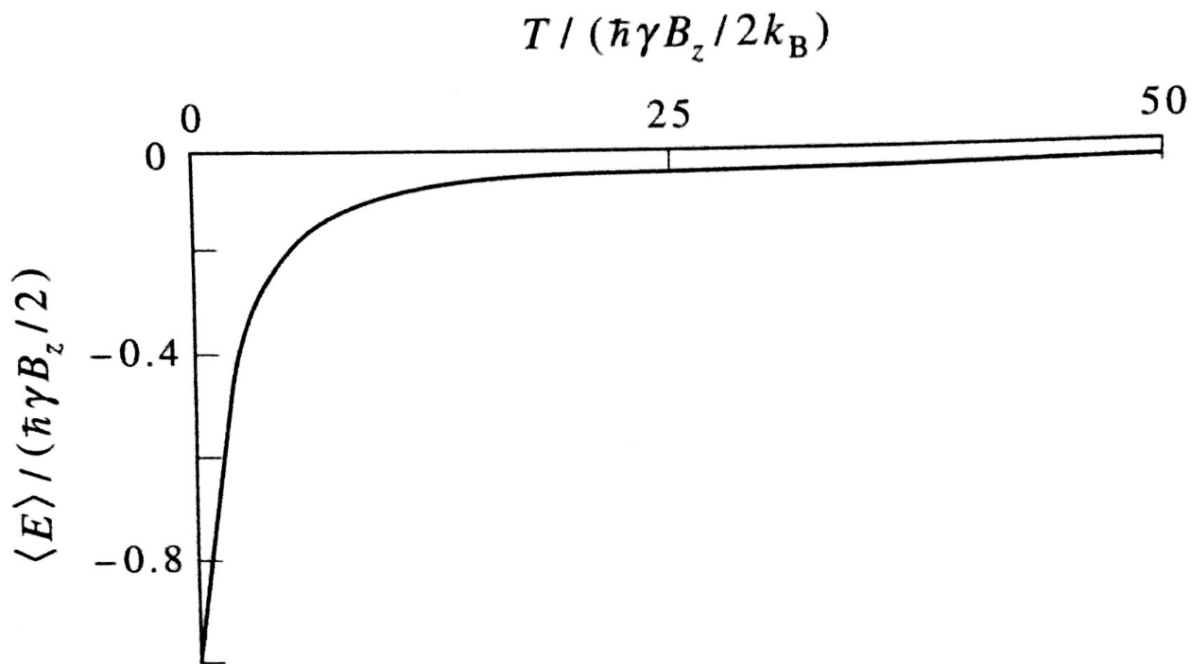


Figure 2.2: Courbe d'énergie moyenne d'un proton dans un champ magnétique tracée en fonction de la température (voir exemple 2.1).

Dans le chapitre 3, nous verrons que pour un gaz parfait monoatomique,

$$Q(N, V, \beta) = \frac{[q(V, \beta)]^N}{N!} \quad (2.22)$$

où

$$q(V, \beta) = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} V \quad (2.23)$$

où $q(V, T)$ est appelé « fonction de partition moléculaire ».

Pour un gaz parfait monoatomique dans son état électronique fondamental, l'énergie du système est seulement dans ses degrés de liberté translationnels. Avant de substituer l'équation 2.22 dans l'équation 2.20, pour plus de commodité, nous écrivons $\ln Q$ comme étant la somme des termes qui impliquent β et des termes indépendants de β :

$$\begin{aligned} \ln Q &= N \ln q - \ln N! \\ &= -\frac{3N}{2} \ln \beta + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) + N \ln V - \ln N! \\ &= -\frac{3N}{2} \ln \beta + [\text{termes en } N \text{ et } V] \end{aligned}$$

Maintenant, on peut voir aisément que

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} = -\frac{3N}{2} \frac{d \ln \beta}{d \beta} = -\frac{3N}{2\beta} = -\frac{3}{2} N k_{\beta} T$$

Et que l'équation 2.20

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_{\beta} T$$

Pour n moles, $N = n N_A$ et $k_{\beta} N_A = R$

Alors

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} n R T$$

R : Constante des gaz parfaits.

C'est le même résultat auquel nous avons abouti lors de l'étude de la théorie cinétique des gaz. Cette observation nous amène à un postulat fondamental de chimie physique selon lequel n'importe quelle quantité moyenne d'un ensemble, calculée en utilisant la distribution de probabilité de l'équation 2.17, est le même que la valeur expérimentale observée de cette quantité. Par convention, les quantités molaires sont désignées par une barre au-dessus. Si on désigne par $\bar{U}$ l'énergie expérimentale moyenne observée d'un système, alors

$$\bar{U} = \langle \bar{E} \rangle = \frac{3}{2} R T$$

pour une mole d'un gaz parfait monoatomique. Par convention, les quantités molaires sont généralement désignées par une barre de soulignement-haut.

Exemple 2-2:

Nous allons apprendre dans le chapitre 3 que pour le modèle d'oscillateur rotateur-harmonique rigide d'un gaz parfait diatomique, la fonction de partition est donnée par

$$Q(N, V, \beta) = \frac{[q(V, \beta)]^N}{N!}$$

où

$$q(V, \beta) = \left[\left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \times V \right] \times \left[\frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta} \right] \times \left[\frac{e^{-\beta h \nu / 2}}{1 - e^{-\beta h \nu}} \right]$$

Dans cette expression, I est le moment d'inertie et ν est la fréquence vibrationnelle fondamentale de la molécule diatomique. Notez que pour une molécule diatomique, $q(V, \beta)$ est la même que l'expression de $q(V, \beta)$ pour un gaz monoatomique avec son terme translationnel $\left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2}$ (équation 2.23), excepté qu'elle est multipliée par un terme rotationnel $\frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta}$, et un terme vibrationnel $\frac{e^{-\beta h \nu / 2}}{1 - e^{-\beta h \nu}}$.

La raison de cette différence deviendra plus apparente dans la section 2.8. Utilisons maintenant cette fonction de partition pour calculer l'énergie moyenne d'une mole d'un gaz parfait diatomique.

Solution :

Encore une fois, pour plus de commodité, nous écrivons $\ln Q$ comme la somme des termes qui impliquent β et des termes n'impliquant pas β :

Première étape : trouver $\ln Q$

$$\begin{aligned}\ln Q &= N \ln q - \ln N! \\ &= -\frac{3N}{2} \ln \beta - N \ln \beta - \frac{N\beta h \nu}{2} - N \ln(1 - e^{-\beta h \nu}) \\ &\quad + [\text{Termes n'impliquant pas } \beta]\end{aligned}$$

Deuxième étape : trouver la dérivée de $\ln Q$ par rapport à β

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} &= -\frac{3N}{2} \frac{d \ln \beta}{d \beta} - N \frac{d \ln \beta}{d \beta} - \frac{N h \nu}{2} \frac{d \beta}{d \beta} - N \frac{d \ln(1 - e^{-\beta h \nu})}{d \beta} \\ &= -\frac{3N}{2\beta} - \frac{N}{\beta} - \frac{N h \nu}{2} - \frac{N h \nu e^{-\beta h \nu}}{1 - e^{-\beta h \nu}}\end{aligned}$$

Et donc,

$$U = \langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_{\beta} T + N k_{\beta} T + \frac{N h \nu}{2} + \frac{N h \nu e^{-\frac{h \nu}{k_{\beta} T}}}{1 - e^{-\frac{h \nu}{k_{\beta} T}}}$$

Pour une mole, $N = N_A$ et $N_A k_{\beta} = R$, alors

$$\bar{U} = \langle \bar{E} \rangle = \frac{3}{2} RT + RT + \frac{N_A h \nu}{2} + \frac{N_A h \nu e^{-\frac{h \nu}{k_{\beta} T}}}{1 - e^{-\frac{h \nu}{k_{\beta} T}}} \quad (2.24)$$

L'équation 2.24 a une très bonne interprétation physique : le premier terme représente l'énergie moyenne translationnelle, le deuxième terme représente l'énergie moyenne rotationnelle, le troisième terme représente l'énergie vibrationnelle au point zéro, et enfin le quatrième et dernier terme représente l'énergie moyenne vibrationnelle. Ce dernier terme est négligeable à basse températures pour la plupart des gaz mais augmente avec l'augmentation de la température lorsque les états vibrationnels deviennent de plus en plus peuplés.

2.7. La capacité calorifique à volume constant est la dérivée de l'énergie moyenne par rapport à la température

La capacité calorifique à volume constant C_V pour un système est définie comme

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2.25)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = - \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$

La capacité calorifique C_V est donc la mesure de comment l'énergie d'un système change avec la température à une quantité constante de particules et à volume constant. Par conséquent, C_V peut être exprimé en termes de $Q(N,V,T)$ à travers l'équation 2.21. Nous avons vu aussi que pour une mole d'un gaz parfait monoatomique, $\bar{U} = 3RT/2$, donc

$$\bar{C}_V = \frac{3}{2} R \quad \left[\begin{array}{l} \text{Gaz parfait} \\ \text{monoatomique} \end{array} \right] \quad (2.26)$$

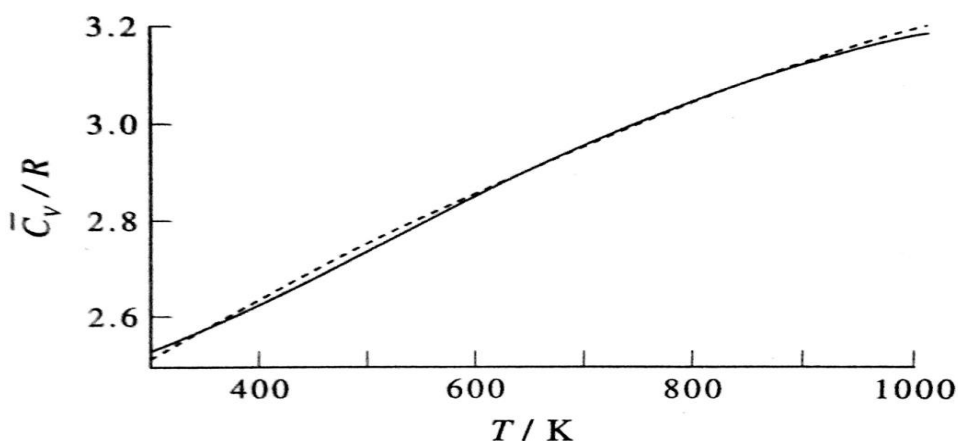


Figure 2.3: Courbes de la capacité calorifique théorique (équation 2.27, ligne pleine) et expérimentale de $O_2(g)$ de 300K à 1000K. La courbe théorique (ligne pleine) est calculée en utilisant $h\nu/k_B = 2240K$.

Pour un gaz parfait diatomique, de l'équation 2.24, nous obtenons

$$\begin{aligned}
 \bar{C}_V &= \frac{5}{2}R + N_A h\nu \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right) \\
 &= \frac{5}{2}R - \frac{N_A h\nu}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right) \\
 &= \frac{5}{2}R + R \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-h\nu/k_B T}}{(1 - e^{-h\nu/k_B T})^2} \quad \begin{matrix} \text{[Gaz parfait]} \\ \text{diatomique} \end{matrix} \quad (2.27)
 \end{aligned}$$

La figure 2.3 montre la capacité calorifique théorique (équation 2.27, courbe pleine) par rapport à la capacité calorifique expérimentale de $O_2(g)$ en fonction de la température. Il y a un accord excellent entre les deux (théorique et expérimental).

Exemple 2-3:

En 1905, Albert Einstein a proposé un simple modèle pour un cristal atomique qui peut être utilisé pour calculer la capacité calorifique molaire. Il a imaginé un cristal atomique comme N atomes situés sur des sites d'une maille d'atomes, chaque atome vibrant comme un oscillateur harmonique tri-dimensionnel. Les sites dans la maille étant identiques, il a alors supposé que chaque atome vibrait avec la même fréquence. La fonction de partition associée à ce modèle est

$$Q = e^{-\beta U_0} \left(\frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right)^{3N} \quad (2.28)$$

où ν , qui est caractéristique d'un cristal particulier, est la fréquence avec laquelle les atomes vibrent sur leurs positions dans la maille et U_0 est l'énergie de sublimation à 0K, ou l'énergie nécessaire pour séparer tous les atomes les uns des autres à 0K. Calculons alors la capacité calorifique molaire d'un cristal atomique à partir de cette fonction de partition.

Solution:

L'énergie moyenne est donnée par l'équation 2.20

$$\begin{aligned}
 U &= - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} \\
 &= \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\beta U_0 - \frac{3N}{2} \beta h\nu - 3N \ln(1 - e^{-\beta h\nu}) \right] \right)_{N,V}
 \end{aligned}$$

$$= U_0 + \frac{3N\hbar\nu}{2} + \frac{3N\hbar\nu e^{-\beta\hbar\nu}}{1 - e^{-\beta\hbar\nu}}$$

A ce stade, il convient de noter que U contient trois termes : U_0 l'énergie de sublimation à 0K ; le terme $3N\hbar\nu/2$ qui est l'énergie au point zéro des N oscillateurs harmoniques tri-dimensionnels ; et le terme qui représente l'augmentation de l'énergie vibrationnelle lorsque la température augmente.

La capacité calorifique à volume constant est donné par

$$\bar{C}_V = -\frac{3N\hbar\nu}{k_\beta T^2} \left[-\frac{\hbar\nu e^{-\beta\hbar\nu}}{1 - e^{-\beta\hbar\nu}} - \frac{\hbar\nu e^{-2\beta\hbar\nu}}{(1 - e^{-\beta\hbar\nu})^2} \right]$$

ou

$$\bar{C}_V = 3R \left(\frac{\hbar\nu}{k_\beta T} \right)^2 \frac{e^{-\hbar\nu/k_\beta T}}{(1 - e^{-\hbar\nu/k_\beta T})^2} \quad (2.29)$$

où nous avons utilisé le fait que $N = N_A$ et $N_A k_\beta = R$ pour une mole.

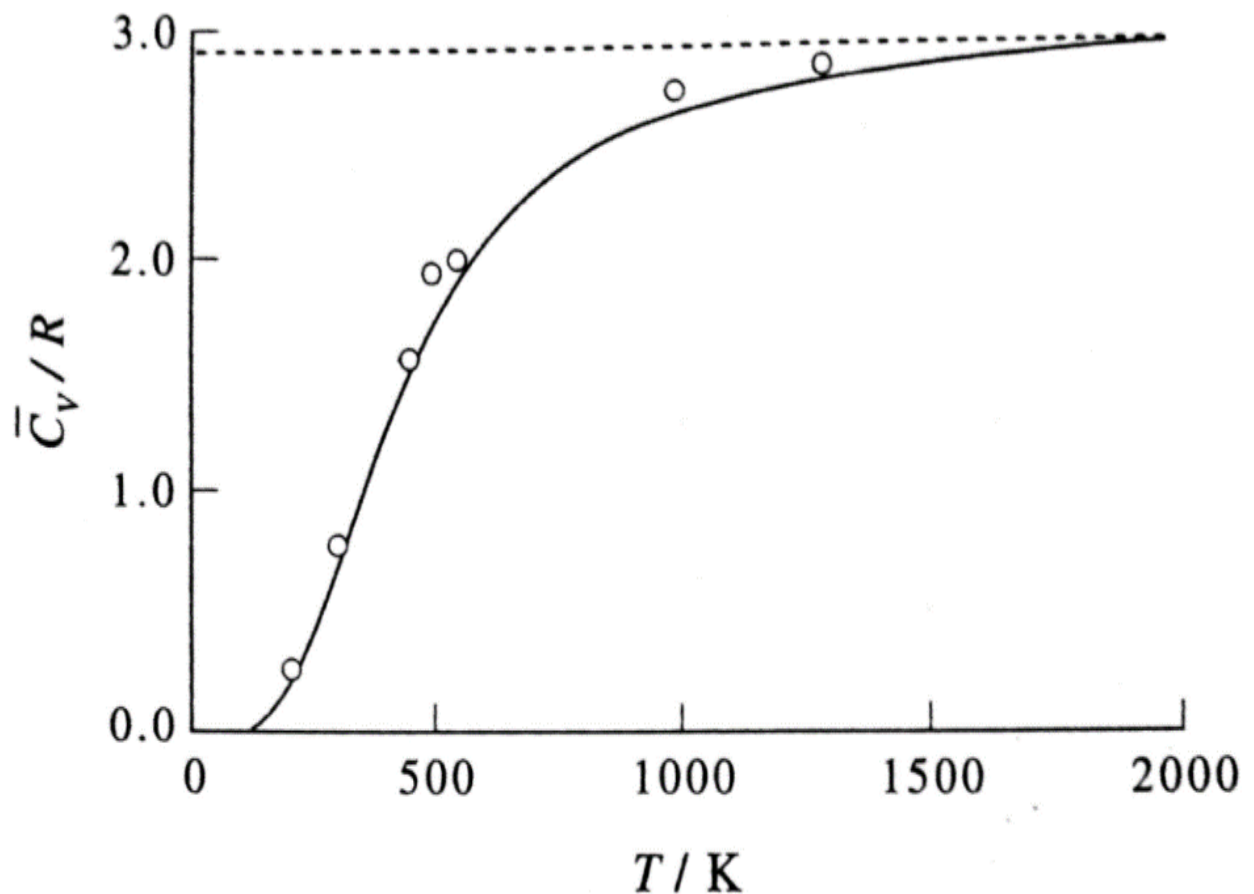


Figure 2.4: Courbes de la capacité calorifique molaire théorique (modèle d'Einstein) et observée pour le diamant en fonction de la température. La courbe solide est calculée en utilisant l'équation 2.29 et les cercles représentent les données expérimentales.

L'équation 2.29 contient un seul paramètre ajustable, à savoir la fréquence vibrationnelle ν . La figure 2.4 montre la capacité calorifique molaire du diamant en fonction de la température calculé avec $\nu = 2.75 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. La concordance avec le résultat expérimental est considéré comme assez satisfaisante, eu égard à la simplicité du modèle.

Il est intéressant de regarder ce que devient l'équation 2.29 à la limite des hautes températures. A hautes températures, $h\nu/k_{\beta}T$ devient très petit. Donc on peut utiliser le fait que $e^x \approx 1 + x$ pour des x très petits. Par conséquent, l'équation 2.29 devient

$$\bar{C}_V \approx 3R \left(\frac{h\nu}{k_{\beta}T} \right)^2 \frac{1 - \frac{h\nu}{k_{\beta}T} + \dots}{\left(1 - 1 + \frac{h\nu}{k_{\beta}T} + \dots \right)^2}$$

$$\bar{C}_V \approx 3R \left(\frac{h\nu}{k_{\beta}T} \right)^2 \frac{1}{\left(\frac{h\nu}{k_{\beta}T} \right)^2} = 3R$$

Ce résultat prédit que les capacités calorifiques molaires des cristaux atomiques devraient se stabiliser à une valeur de $3R = 24.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ à hautes températures. Cette prédiction est connue sous le nom de « loi de Dulong et Petit », qui a joué un rôle important dans la détermination des masses atomiques dans les années 1800. Cette prédiction est en bon accord avec les données de la courbe expérimentale sur la figure 2.4.

2.8. La pression peut être exprimée en termes d'une fonction de partition

Nous verrons dans la section 4.6 que la pression d'un système macroscopique est donnée par

$$P_j(N, V) = - \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N \quad (2.30)$$

En utilisant le fait que la pression moyenne est donnée par

$$\langle P \rangle = \sum_j p_j(N, V, \beta) P_j(N, V)$$

nous pouvons écrire

$$\begin{aligned}
 \langle P \rangle &= \sum_j p_j(N, V, \beta) \left(-\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N \\
 &= \sum_j \left(-\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N \frac{e^{-\beta E_j(N, V)}}{Q(N, V, \beta)}
 \end{aligned}
 \tag{2.31}$$

Cette expression peut être écrite en une forme plus compacte. Commençons par cette expression

$$Q(N, V, \beta) = \sum_j e^{-\beta E_j(N, V)}$$

et différencions-la par rapport à V en gardant N et β fixés :

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{N, \beta} = -\beta \sum_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N e^{-\beta E_j(N, V)}$$

En comparant ce résultat avec la seconde égalité de l'équation 2.31 montre que

$$\langle P \rangle = \frac{k_B T}{Q(N, V, \beta)} \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{N, \beta}$$

où, de façon équivalente, à

$$\langle P \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, \beta} \tag{2.32}$$

Tout comme nous avons égalisé l'ensemble de la moyenne de l'énergie moyenne avec l'énergie observée, nous égalisons aussi l'ensemble de la pression moyenne, $P = \langle P \rangle$. Par conséquent, nous voyons qu'on peut calculer la pression observée si nous connaissons la fonction de partition $Q(N, V, \beta)$.

Nous pouvons utiliser ce résultat pour dériver l'équation d'état d'un gaz parfait. Premièrement, considérons un gaz parfait monoatomique. Réécrivons $Q(N, V, \beta)$ de l'équation 2.22 pour un gaz parfait monoatomique,

$$Q(N, V, \beta) = \frac{[q(V, \beta)]^N}{N!}$$

où

$$q(V, \beta) = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} V$$

Utilisons alors ce résultat pour calculer la pression d'un gaz parfait monoatomique. Cela équivaut à évaluer l'équation 2.32, ce que nous faisons en commençant par chercher $\ln Q$, pour plus de commodité (il en sera d'ailleurs toujours comme ça, pour n'importe quel système) :

$$\begin{aligned}\ln Q &= N \ln q - \ln N! \\ &= \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right) + N \ln V\end{aligned}$$

Puisque N et β sont fixés dans l'équation 2.32, nous écrivons $\ln Q$ comme

$$\ln Q = N \ln V + \text{termes en } N \text{ et } \beta$$

Par conséquent,

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, \beta} = \frac{N}{V}$$

et en substituant ce résultat dans l'équation 2.32, ça nous donne

$$P = \frac{Nk_{\beta}T}{V}$$

comme on s'y attendait par ailleurs.

Notons que l'équation d'état du gaz parfait résulte du fait que $\ln Q = N \ln V + \text{termes en } N \text{ et } \beta$, qui vient du fait que $q(V, T)$ est directement proportionnel à V dans l'équation 2.22. L'exemple 2-2 montre que $q(V, T)$ est aussi directement proportionnel à V pour un gaz parfait diatomique, et donc que $PV = Nk_{\beta}T$ pour un gaz parfait diatomique. Ceci est aussi le cas pour un gaz parfait polyatomique, et donc l'équation d'état résulte, pour n'importe quel gaz parfait, monoatomique, diatomique ou polyatomique.

Exemple 2-4:

Calculer l'équation d'état associée la fonction de partition

$$Q(N, V, \beta) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} (V - Nb)^N e^{\beta a N^2 / V}$$

où a et b sont des constantes. Pouvez-vous identifier l'équation d'état qui en résulte?

Solution :

Nous utilisons l'équation 2.32 pour déterminer l'équation d'état. Premièrement, nous évaluons $\ln Q$, ce qui donne

$$\ln Q = N \ln(V - Nb) + \frac{\beta a N^2}{V} + \text{termes en } N \text{ et } \beta$$

Maintenant, nous cherchons la dérivée par rapport à V en gardant N et β constants, et on a

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, \beta} = \frac{N}{V - Nb} - \frac{\beta a N^2}{V^2}$$

et enfin

$$P = \frac{N k_{\beta} T}{V - Nb} - \frac{a N^2}{V^2}$$

En ramenant le dernier terme au côté gauche et en multipliant par $V - Nb$ nous donne

$$\left(P + \frac{a N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_{\beta} T$$

qui est l'équation de Van der Waals.

2.9. L'entropie, l'énergie libre et le potentiel chimique

a) L'entropie

Supposons que le nombre de particules est constant. Dans ce cas la fonction de partition dépend de deux variables T (ou β) et V :

$$Q = Q(\beta, V) = Q(T, V)$$

$$d \ln Q = \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Q}{\partial V} dV$$

$$d \ln Q = -\langle E \rangle d\beta + \beta \langle P \rangle dV$$

$$\text{Or, } d(\langle E \rangle \beta) = \langle E \rangle d\beta + \beta d\langle E \rangle$$

L'addition des deux équations précédentes donne:

$$d[\ln Q + \langle E \rangle \beta] = \beta [d\langle E \rangle + \langle P \rangle dV]$$

$$\text{Or, } d\langle E \rangle = T dS - P dV$$

$$\text{D'où } d[\ln Q + \langle E \rangle \beta] = \beta T dS = dS / k_{\beta}$$

Après intégration, on obtient :

$$S = k_{\beta}(\ln Q + \langle E \rangle \beta)$$

On choisit la constante d'intégration nulle car lorsque $\beta \rightarrow \infty$, $S \rightarrow k_{\beta} \ln g_0$ avec g_0 la dégénérescence de l'état fondamentale (cfr troisième principe de la thermodynamique).

b) L'énergie libre

On peut écrire l'expression de l'entropie sous la forme suivante

$$\langle E \rangle - TS = -k_{\beta} T \ln Q$$

Le terme à gauche représente l'énergie libre F :

$$F = -k_{\beta} T \ln Q$$

On peut même déduire

$$Q = e^{-\frac{F}{k_{\beta} T}} = e^{-\beta F}$$

C'est l'expression liant l'énergie libre et la fonction de partition. Cette relation entre énergie et entropie est particulièrement simple, parce que en thermodynamique on sait que quand les variables indépendantes choisies sont T , V , et N , l'énergie libre est la fonction d'état la plus appropriée pour traiter les problèmes. Dans notre cas de l'ensemble canonique, où nous avons les mêmes variables indépendantes, c'est la fonction de partition qui joue ce rôle.

c) Potentiel chimique

Nous avons supposé dans la détermination de l'entropie et l'énergie libre que le nombre de particules N du système était constant. Supposons ici que N varie, ce qui est le cas avec les processus électrochimiques. Alors la différentielle dans l'expression de l'entropie donne :

$$dF = -d(k_{\beta} T \ln Q) = -k_{\beta} \left(\frac{\partial T}{\partial T} \ln Q \right)_{V,N} dT - k_{\beta} T \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Q \right)_{T,N} dV - k_{\beta} T \left(\frac{\partial}{\partial N} \ln Q \right)_{T,V} dN$$

Or nous savons que

$$dF = -d(k_{\beta}T \ln Q)$$

$$= -SdT - PdV + \mu dN$$

En identifiant les deux équations précédentes, on retrouve :

$$S = k_{\beta} \left(\frac{\partial T \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$= k_{\beta} \ln Q + k_{\beta} T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$= k_{\beta} (\ln Q + \beta \langle E \rangle)$$

$$P = k_{\beta} T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

Finalement nous obtenons le potentiel chimique

$$\mu = -k_{\beta} T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{T,V} = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{\beta,V}$$

2.10. La fonction de partition d'un système de molécules indépendantes et discernables est le produit des fonctions de partition moléculaires

Les résultats généraux que nous avons dérivés jusqu'à présent sont valables pour tous les systèmes de façon arbitraire. Pour appliquer ces équations, nous avons besoin d'avoir l'ensemble des valeurs propres $\{E_j(N, V)\}$ pour l'équation de Schrödinger à N particules. En général, ceci est une tâche impossible. Toutefois, pour beaucoup de systèmes physiques importants, écrire l'énergie totale d'un système comme la somme des énergies individuelles est une bonne approximation. Cette procédure conduit à une grande simplification de la fonction de partition et nous permet d'appliquer les résultats avec une facilité relative.

Premièrement, considérons un système de particules indépendantes et discernables. Même si les atomes et les molécules sont certainement non discernables en général, ils peuvent être traités comme tel dans un bon nombre de cas. Un excellent exemple est celui d'un cristal parfait. Dans un cristal parfait, chaque atome est confiné dans un et seul site d'une maille, que l'on pourrait, au moins en principe, identifier par un ensemble de trois coordonnées. Ainsi, du fait que chaque particule est confinée dans un site d'une

maille et que les sites de mailles sont, eux, discernables, les particules elles-mêmes deviennent discernables. Nous pouvons traiter avec une assez bonne approximation la vibration de chaque particule par rapport à son site dans la maille comme indépendant, tout comme on le fait avec les modes normaux des molécules polyatomiques.

Nous désignerons les énergies des particules individuelles par $\{\varepsilon_j^a\}$, où l'exposant a désigne la particule (elles sont discernables, rappelons-le), et l'indice j désigne l'état d'énergie de la particule. Dans ce cas, l'énergie totale $E_j(N, V)$ du système peut être écrite comme

$$E_j(N, V) = \varepsilon_i^a(V) + \varepsilon_j^b(V) + \varepsilon_k^c(V) + \dots$$

N termes

et la fonction de partition du système devient

$$Q(N, V, T) = \sum_l e^{-\beta E_l} = \sum_{i,j,k,\dots} e^{-\beta(\varepsilon_i^a + \varepsilon_j^b + \varepsilon_k^c + \dots)}$$

Puisque les particules sont discernables et indépendantes, nous pouvons faire la sommation par rapport à $i, j, k, \dots$ de façon indépendante, dans quel cas $Q(N, V, T)$ peut être écrite comme un produit des sommations individuelles :

$$\begin{aligned} Q(N, V, T) &= \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^a} \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j^b} \sum_k e^{-\beta \varepsilon_k^c} \dots \\ &= q_a(V, T) q_b(V, T) q_c(V, T) \dots \end{aligned} \quad (2.33)$$

où chaque $q(V, T)$ est donné par

$$q(V, T) = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = \sum_i e^{-\varepsilon_i / k_B T} \quad (2.34)$$

Dans beaucoup de cas, les $\{\varepsilon_i\}$ sont un set (ensemble) d'énergies moléculaires ; par conséquent, $q(V, T)$ est appelé « fonction de partition moléculaire ».

L'équation 2.33 est un résultat important. Elle montre que, si on peut écrire l'énergie totale comme la somme des énergies individuelles, qui sont des termes indépendants, et si les atomes ou molécules sont discernables, alors la fonction de partition du système $Q(N, V, T)$ se réduit au produit des fonctions de partition moléculaires $q(V, T)$. Mais puisque $q(V, T)$ exige la connaissance des énergies permises de seulement les atomes et les molécules, son évaluation est souvent faisable, comme on le verra pour un grand nombre de cas dans le chapitre suivant.

Si les états d'énergie de tous les atomes ou molécules sont les mêmes (comme c'est le cas dans un cristal atomique), l'équation 2.33 devient

$$Q(N, V, T) = [q(V, T)]^N \quad \left[\begin{array}{c} \text{Atomes ou molécules} \\ \text{distinguables et} \\ \text{indépendants} \end{array} \right] \quad (2.35)$$

où

$$q(V, T) = \sum_j e^{-\varepsilon_j/k_B T}$$

Le modèle d'Einstein des cristaux atomiques (exemple 2-3) considère les atomes comme étant fixés dans des sites d'une maille, et donc l'équation 2.35 devrait être applicable à ce modèle. Noter que la fonction de partition de ce modèle (équation 2.28) peut être écrite dans la forme de l'équation 2.33 et 2.35 si on considère que $u_0 = U_0/N$ est l'énergie de sublimation par atome à 0K, dans quel cas nous avons

$$Q = \left[e^{-\beta u_0} \left(\frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right)^3 \right]^N \quad (2.36)$$

2.11. Fonction de partition d'un système d'atomes ou de molécules indépendants et indiscernables

L'équation 2.35 est un résultat attractif, mais les atomes et les molécules sont, en général, non discernables ; par conséquent, l'utilité de l'équation 2.35 est sévèrement limitée. La réduction de la fonction de partition $Q(N, V, T)$ d'un système à des fonctions de partition moléculaires $q(V, T)$ devient quelque peu plus compliquée quand l'indistinguabilité inhérente des atomes ou des molécules ne peut pas être ignorée. Pour des particules non discernables, l'énergie totale est

$$\varepsilon_{i,j,k,\dots} = \underbrace{\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \dots}_{N \text{ termes}}$$

On note dans cette expression, l'absence de l'exposant de discernabilité comme dans le cas de l'équation 2.33. La fonction de partition du système est

$$Q(N, V, T) = \sum_{i,j,k,\dots}^K e^{-\beta(\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \dots)} \quad (2.37)$$

K : le nombre d'états d'énergie

Mais puisque les particules sont indiscernables, on ne peut pas faire la sommation par rapport à $i, j, k, \dots$ séparément comme on l'a fait dans l'équation 2.33. Pour savoir pourquoi, nous devons considérer une des propriétés fondamentales des particules.

Nous apprenons en chimie quantique que la conséquence du Principe d'Exclusion de Pauli est que les fonctions d'onde doivent être antisymétriques pour garantir l'échange de position de deux électrons et que deux électrons dans un atome ou molécule ne peuvent occuper le même état d'énergie. Le Principe d'Exclusion de Pauli, que nous appliquons aux électrons, fait partie d'un principe plus général de la nature et qui s'applique à toutes les particules en général. Toutes les particules connues de nos jours se retrouvent dans deux catégories de classes : celles dont la fonction d'onde doit être symétrique lors de l'échange de deux particules identiques, et celles dont la fonction d'onde doit être antisymétrique pour garantir cette échange de particules. Les premiers sont appelées « bosons », tandis que les seconds sont appelées « fermions ». Expérimentalement, les particules de spin entier sont des bosons, et les particules de spin demi-entier sont des fermions. Par conséquent, les électrons, qui ont un spin $\frac{1}{2}$, se comportent comme des fermions et leurs fonctions d'onde doivent respecter la condition d'antisymétrie. Les autres exemples de fermions sont les protons (spin $\frac{1}{2}$) et les neutrons (spin $\frac{1}{2}$). Les exemples de bosons sont les photons (spin 1) et les deutérons (spin 0). Bien que deux fermions identiques ne puissent pas occuper le même état d'énergie à une particule, une telle restriction n'existe pas pour les bosons. Ces restrictions sont importantes pour reconnaître quand on peut tenter d'effectuer la sommation dans l'équation 2.37.

Revenons maintenant à la sommation de l'équation 2.37 pour le cas des fermions. Du fait que deux fermions identiques ne peuvent pas occuper le même état d'énergie de la particule, les termes dans lesquelles deux indices ou plus sont les mêmes ne peuvent pas être considérés dans la sommation. Par conséquent, les indices $i, j, k, \dots$ ne sont pas indépendants les uns des autres, et donc une évaluation directe de $Q(N, V, T)$ par le biais de l'équation 2.37 pose problèmes pour les fermions.

Exemple 2-5 :

Considérons un système de deux fermions identiques n'interagissant pas entre eux, chacun ayant les états d'énergies $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$, et ε_4 . Enumérez les énergies totales permises dans la sommation de l'équation 2.37 :

$$Q(N, V, T) = \sum_{i,j,k,\dots}^K e^{-\beta(\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \dots)}$$

Solution:

Pour ce système

$$Q(2, V, T) = \sum_{i,j=1}^4 e^{-\beta(\varepsilon_i + \varepsilon_j)}$$

Sur les 16 termes qu'on devrait avoir dans une évaluation non restrictive de Q, seuls 6 sont permis pour deux fermions identiques ; ce sont les termes avec les énergies

$$\begin{array}{ll} \varepsilon_1 + \varepsilon_2 & \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \\ \varepsilon_1 + \varepsilon_3 & \varepsilon_2 + \varepsilon_4 \\ \varepsilon_1 + \varepsilon_4 & \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \end{array}$$

Ce sont les six termes dans lesquels les ε_j sont écrites en ordre inversé (parce que les particules sont indiscernables). Les quatre termes dans lesquels les ε_j ne sont pas permis (parce les particules sont des fermions).

Les bosons n'ont pas cette restriction qui interdit à deux particules de même type d'occuper le même état d'énergie, mais la sommation dans l'équation 2.37 reste compliquée. Pour s'en rendre compte, considérons un terme de l'équation 2.37 dans lequel tous les indices sont les mêmes excepté un, par exemple, un terme comme

$$E = \varepsilon_2 + \varepsilon_{10} + \varepsilon_{10} + \varepsilon_{10} + \dots + \varepsilon_{10}$$

N particules, N termes

(à vrai dire, les nombres de ces indices doivent être énormes). Parce que les particules sont indiscernables, la position du terme ε_2 n'est pas importante et nous pourrions aisément avoir $\varepsilon_{10} + \varepsilon_2 + \varepsilon_{10} + \varepsilon_{10} + \dots + \varepsilon_{10}$ ou $\varepsilon_{10} + \varepsilon_{10} + \varepsilon_2 + \varepsilon_{10} + \dots + \varepsilon_{10}$ etc. Et puisque tous ces termes représentent le même état, un tel état devrait être seulement inclus dans l'équation 2.37, mais une sommation non restrictive par rapport à tous les indices (sommation par rapport à i, j, k, ... de façon indépendante) dans l'équation 2.37 devrait produire N termes de ce genre (l'état ε_2 peut être placé à n'importe quelle endroit des N positions).

Considérons maintenant l'autre exemple dans lequel tous les N particules sont dans différents états moléculaires ; c'est-à-dire par exemple un système avec l'énergie $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_N$. Puisque les particules sont indiscernables, tous les $N!$ arrangements obtenus en permutant ces N termes sont identiques et devraient se retrouver une seule fois dans l'équation 2.37. Pourtant, de tels termes apparaîtront $N!$ fois dans une sommation non restrictive. Par conséquent, une évaluation directe de $Q(N,V,T)$ par le biais de l'équation 2.37 pose problèmes aussi bien pour les bosons que pour les fermions.

Exemple 2-6:

Reprenons l'exemple 2-5 pour les bosons au lieu des fermions.

Solution:

Dans ce cas, il y a dix termes permis : les six qui sont permis dans l'exemple 2-5 et les quatre pour lesquels les ε_j sont les mêmes (puisque les bosons ne sont pas frappés par la restriction).

Noter que, dans tous les cas, les termes qui causent des difficultés dans l'équation 2.37 sont ceux pour lesquels deux indices ou plus sont les mêmes. Si ce n'était pas pour de tels termes, on pourrait procéder à la sommation de l'équation 2.37 de manière non restrictive, obtenir $[q(V,T)]^N$ comme dans la section 2.6 et ainsi diviser par $N!$ pour obtenir $[q(V,T)]^N / N!$ pour tenir compte du sur-comptage. Par exemple, si on pouvait ignorer les termes du genre $\varepsilon_j + \varepsilon_j$ dans l'évaluation de $Q(2,V,T)$, il resterait un total de douze termes : les six énumérés dans l'exemple 2-5 et les six qui sont écrits dans l'ordre inversé. En divisant par $2!$, on devrait alors avoir le nombre correct de termes permis, à savoir six.

De façon certaine, si le nombre d'états quantiques disponibles pour n'importe quelle particule est plus élevé que le nombre de particules, il serait peu probable que deux particules soient dans le même état. Bien que la plupart des systèmes de mécanique quantique habituellement étudiés aient un nombre infini d'états d'énergie, à une température donnée, beaucoup d'entre eux ne seront pas facilement accessibles parce que les énergies de ces états sont beaucoup plus grandes que $k_B T$, qui est approximativement l'énergie moyenne d'une molécule.

Toutefois, si le nombre d'états quantiques avec des énergies inférieures à environ $k_B T$ est beaucoup plus grand que le nombre de particules, alors tous les termes de l'équation 2.37 contiendront essentiellement des ε avec des indices différents, et donc on pourra évaluer $Q(N,V,T)$ avec une bonne

approximation en opérant la sommation par rapport aux $i, j, k, \dots$ indépendamment dans l'équation 2.37 et ensuite diviser par $N!$ pour obtenir

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad \left[\begin{array}{l} \text{Atomes, molécules} \\ \text{indépendants et} \\ \text{indistinguables} \end{array} \right] \quad (2.38)$$

où

$$q(V, T) = \sum_j e^{-\varepsilon_j/k_\beta T} \quad (2.39)$$

Le nombre d'états translationnels est généralement à lui seul suffisant pour garantir que le nombre d'états d'énergie disponibles pour un atome ou une molécule soit plus grand que le nombre de particules dans le système. Par conséquent, cette procédure donne une excellente approximation dans beaucoup de cas. Pour que l'équation 2.38 soit utilisée, le nombre d'états disponibles doit dépasser le nombre de particules, et ce critère s'écrit comme suit

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{8mk_\beta T} \right)^{3/2} \ll 1 \quad (2.40)$$

À noter que ce critère est favorisé par la présence d'un grand nombre de particules de grandes masses, à haute température et à basse densité.

Bien qu'à ce stade notre discussion ait été limitée aux gaz parfaits (particules indépendantes, indiscernables), on voit dans le tableau 2.1 les valeurs de $(N/V)(h^2/8mk_\beta T)^{3/2}$ même pour certains liquides à leurs points d'ébullition, juste pour montrer que l'inégalité dans l'équation 2.40 est aisément satisfaite dans bon nombre de cas. On note que les systèmes qui font exception incluent l'hélium liquide et l'hydrogène liquide (du fait de leurs petites masses et températures basses) et aussi pour les électrons dans le métal (du fait de leur très petite masse). Ces systèmes sont des prototypes de systèmes quantiques qui doivent être traités par des méthodes spéciales (qui ne seront pas discutées dans ce cours).

Table 2.1: La quantité $(N/V)(h^2/8mk_B T)^{3/2}$ à la pression d'1 bar pour un nombre de systèmes simples.

Système	Température en K	$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{8mk_B T} \right)^{3/2}$
He liquide	4	1.5
He gaz	4	0.11
He gaz	20	1.8×10^{-3}
He gaz	100	3.3×10^{-5}
H ₂ liquide	20	0.29
H ₂ gaz	20	5.1×10^{-3}
H ₂ gaz	100	9.4×10^{-5}
Ne liquide	27	1.0×10^{-2}
Ne gaz	27	7.8×10^{-5}
Kr liquide	127	5.1×10^{-5}
Electrons dans Na métal	300	$1.4 \times 10^{+3}$

Lorsque l'équation 2.38 est valide, cad quand le nombre d'états moléculaires disponibles est beaucoup plus grand que le nombre de particules, on dit alors que les particules obéissent à la **Statistique de Boltzmann**. Comme l'inégalité dans l'équation 2.40 l'indique, la statistique de Boltzmann devient valide à mesure que la température augmente.

Voyons ce que donne l'inégalité de l'équation 2.40 pour N₂ (g) à 20°C et P = 1 bar. Dans ces conditions,

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T} = \frac{10^5 \text{ Pa}}{(1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(293.2 \text{ K})} = 2.470 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

et

$$\frac{h^2}{8mk_B T} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{(8)(4.653 \times 10^{-26} \text{ kg})(1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(293.2 \text{ K})} = 2.913 \times 10^{-22} \text{ m}^2$$

On note que :

$$1 \text{ J} = \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$$

et enfin

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{8mk_{\beta}T} \right)^{3/2} = (2.470 \times 10^{25} m^{-3}) (2.913 \times 10^{-22} m^2)^{3/2} = 1.23 \times 10^{-7} \lll 1$$

Testons aussi l'inégalité 2.40 pour l'azote liquide à son point d'ébullition qui est -195.8°C . Expérimentalement, la densité de N_2 (liq) est 0.808 g.mL^{-1} au point d'ébullition. Par conséquent

$$\frac{N}{V} = (0.808 \text{ g.}) (10^6 \text{ m}^{-3}) \left(\frac{1 \text{ mol } \text{N}_2}{28.02 \text{ g } \text{N}_2} \right) \left(\frac{6.022 \times 10^{23}}{1 \text{ mol}} \right) = 1.737 \times 10^{28} m^{-3}$$

et

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{8mk_{\beta}T} \right)^{3/2} &= (1.737 \times 10^{28} m^{-3}) \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s})^2}{(8)(4.653 \times 10^{-26} \text{ kg})(1.381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1})(77.4 \text{ K})} \\ &= 6.37 \times 10^{-4} \ll 1 \end{aligned}$$

On voit donc que, même au point d'ébullition de l'azote liquide, l'équation 2.38 reste valide.

2.12. Fonction de partition moléculaire et degré de liberté

Dans cette section, nous allons explorer les similarités entre une fonction de partition d'un système (équation 2.14), et une fonction de partition moléculaire (équation 2.39). Nous commençons par substituer l'équation 2.38 dans l'équation 2.21 :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= k_{\beta} T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \\ &= N k_{\beta} T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v \\ &= N \sum_j \varepsilon_j \frac{e^{-\varepsilon_j/k_{\beta}T}}{q(V,T)} \end{aligned} \tag{2.41}$$

Mais l'équation 2.38 n'est valable que pour des particules indépendantes, et donc

$$\langle E \rangle = N \langle \varepsilon \rangle \tag{2.42}$$

où $\langle \varepsilon \rangle$ est l'énergie moyenne de n'importe quelle molécule seule. Si on compare les équations 2.41 et 2.42, on voit que

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_j \varepsilon_j \frac{e^{-\varepsilon_j/k_\beta T}}{q(V, T)} \quad (2.43)$$

De cette équation, on peut conclure que la probabilité qu'une molécule soit dans son $j^{\text{ème}}$ état d'énergie moléculaire, π_j , est donnée par

$$\pi_j = \frac{e^{-\varepsilon_j/k_\beta T}}{q(V, T)} = \frac{e^{-\varepsilon_j/k_\beta T}}{\sum_j e^{-\varepsilon_j/k_\beta T}} \quad (2.44)$$

On note déjà la similarité entre l'équation 2.44 et l'équation 2.13.

L'équation 2.44 peut être réduite même davantage si on assume que l'énergie d'une molécule peut être écrite comme

$$\varepsilon = \varepsilon_i^{\text{trans}} + \varepsilon_j^{\text{rot}} + \varepsilon_k^{\text{vib}} + \varepsilon_l^{\text{elec}} \quad (2.45)$$

Parce que les différents termes d'énergie sont discernables, nous pouvons appliquer le raisonnement utilisé pour l'équation 2.33 et écrire

$$q(V, T) = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{elec}} \quad (2.46)$$

où, par exemple

$$q_{\text{trans}} = \sum_j e^{-\varepsilon_j^{\text{trans}}/k_\beta T} \quad (2.47)$$

Notons que la fonction de partition que nous avons utilisée pour une molécule diatomique dans l'exemple 2-2 avait pour expression

$$q(V, \beta) = q_{\text{trans}}(V, T) q_{\text{rot}}(T) q_{\text{vib}}(T)$$

où

$$q_{\text{trans}}(V, T) = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} V$$

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta}$$

$$q_{\text{vib}}(T) = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

Si on substitue les équations 2.45 et 2.46 dans l'équation 2.44, on obtient

$$\pi_{ijkl} = \frac{e^{-\varepsilon_i^{trans}/k_\beta T} e^{-\varepsilon_j^{rot}/k_\beta T} e^{-\varepsilon_k^{vib}/k_\beta T} e^{-\varepsilon_l^{elec}/k_\beta T}}{q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{elec}} \quad (2.48)$$

où π_{ijkl} est la probabilité pour qu'une molécule soit dans le $i^{ème}$ état translationnel, le $j^{ème}$ état rotationnel, le $k^{ème}$ état vibrationnel, et le $l^{ème}$ état électronique.

Si maintenant nous faisons la sommation de l'équation 2.48 sur tous les états i translationnels, sur tous les états j rotationnels, et sur tous les états électroniques, on obtient

$$\begin{aligned} \pi_k^{vib} &= \sum_{i,j,l} \pi_{ijkl} = \frac{(\sum_i e^{-\varepsilon_i^{trans}/k_\beta T}) (\sum_j e^{-\varepsilon_j^{rot}/k_\beta T}) (\sum_l e^{-\varepsilon_l^{elec}/k_\beta T}) e^{-\varepsilon_k^{vib}/k_\beta T}}{q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{elec}} \\ &= \frac{e^{-\varepsilon_k^{vib}/k_\beta T}}{q_{vib}} = \frac{e^{-\varepsilon_k^{vib}/k_\beta T}}{\sum_k e^{-\varepsilon_k^{vib}/k_\beta T}} \end{aligned} \quad (2.49)$$

où, tel que le suggère la notation, π_k^{vib} est la probabilité pour qu'une molécule soit dans son $k^{ème}$ état vibrationnel. De plus, l'énergie vibrationnelle moyenne d'une molécule est donnée par

$$\langle \varepsilon^{vib} \rangle = \sum_k \varepsilon_k^{vib} \frac{e^{-\varepsilon_k^{vib}/k_\beta T}}{q_{vib}} = k_\beta T^2 \frac{\partial \ln q_{vib}}{\partial T} = - \frac{\partial \ln q_{vib}}{\partial \beta} \quad (2.50)$$

Encore une fois, on note la similarité avec l'équation 2.21. Bien entendu, nous avons aussi les relations suivantes

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon^{trans} \rangle &= k_\beta T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{trans}}{\partial T} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial \ln q_{trans}}{\partial \beta} \right)_V \end{aligned} \quad (2.51)$$

et

$$\langle \varepsilon^{rot} \rangle = k_\beta T^2 \frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} = \frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial \beta} \quad (2.52)$$

Exemple 2-7 :

Utiliser la fonction de partition donnée dans l'exemple 2-2 pour une molécule diatomique pour calculer $\langle \varepsilon^{vib} \rangle$.

Solution :

Selon l'exemple 2-2, nous pouvons écrire

$$q_{vib}(T) = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

et donc

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon^{vib} \rangle &= - \left(\frac{\partial \ln q_{vib}}{\partial \beta} \right) \\ &= \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \end{aligned}$$

en accord avec l'équation 2.24.

Jusqu'à présent, nous avons écrit les fonctions de partition comme des sommations par rapport aux états d'énergie. Chaque état est représenté par une fonction avec une énergie associée. Par conséquent, nous écrivons

$$q(V, T) = \sum_j e^{-\varepsilon_j/k_B T} \quad (2.53)$$

(états)

Nous appelons « niveaux », les ensembles d'états qui ont la même énergie. Nous pouvons alors écrire $q(V, T)$ comme une sommation par rapport aux niveaux en insérant la dégénérescence g_j du niveau:

$$q(V, T) = \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/k_B T} \quad (2.54)$$

(niveaux)

Dans la notation de l'équation 2.53, les termes représentant un niveau dégénéré sont répétés g_j fois, alors que dans l'équation 2.54 ils sont écrits une seule fois et multipliés par g_j . Par exemple, nous savons que l'énergie et la dégénérescence pour un rotateur rigide sont

$$\varepsilon_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1)$$

et

$$g_j = 2J + 1$$

Ainsi donc, nous pouvons écrire la fonction de partition rotationnelle en faisant la sommation par rapport aux niveaux :

$$q_{rot}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\hbar^2 J(J+1)/2Ik_B T} \quad (2.55)$$

Inclure les dégénérescences de façon explicite comme dans l'équation 2.54 est généralement plus pratique. Dans les chapitres qui suivent, nous utiliserons beaucoup plus l'équation 2.54 plutôt que l'équation 2.53.

Exemple 2-8 : La fonction de partition pour un gaz monoatomique de type Van der Waals est

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} (V - Nb)^N e^{aN^2/Vk_B T}$$

où a et b sont les constantes de Van der Waals.

- Trouver l'expression de l'énergie $\langle E \rangle$ de ce gaz.
- Trouver l'expression de la capacité calorifique C_v de ce gaz et comparer avec celle d'un gaz parfait monoatomique
- Trouver l'expression de la pression $\langle P \rangle$ de ce gaz.

Solution :

- Nous réécrivons différemment la fonction de partition donnée pour trouver $(\partial \ln Q / \partial T)_{N,V}$:

$$Q(N, V, T) = \frac{(V - Nb)^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} e^{aN^2/Vk_B T}$$

$$\ln Q = \frac{3N}{2} \ln T + \frac{aN^2}{Vk_B T} + \text{termes n'impliquant pas } T$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3N}{2T} - \frac{aN^2}{Vk_B T^2}$$

Et comme $\langle E \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$ on a alors :

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= k_B T^2 \left(\frac{3N}{2T} - \frac{aN^2}{Vk_B T^2} \right) \\ &= \frac{3}{2} N k_B T - \frac{aN^2}{V}\end{aligned}$$

b) Puisque $U = \langle E \rangle$,

$$\begin{aligned}C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} \\ &= \frac{3}{2} N k_B\end{aligned}$$

On constate que la capacité calorifique d'un gaz parfait de Van der Waals est la même que celle d'un gaz parfait monoatomique.

c) Puisque la pression s'exprime par $\langle P \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,\beta}$. On cherche donc $\ln Q$ mais sans les termes n'impliquant pas V :

$$\begin{aligned}\ln Q &= N \ln(V - Nb) + \frac{aN^2}{Vk_B T} \\ \frac{\partial \ln Q}{\partial V} &= \frac{N}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2 k_B T} \\ \langle P \rangle &= k_B T \left(\frac{N}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2 k_B T} \right) \\ &= \frac{N k_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}\end{aligned}$$

Exercices de Travaux dirigés :

- TD 1.** Considérons un système de trois fermions identiques n'interagissant pas entre eux, chacun ayant les états d'énergies ϵ_1 , ϵ_2 , et ϵ_3 .
- Enumérez les énergies totales permises dans la sommation de l'équation correspondante.
 - Combien de termes avons-nous dans $Q(3,V,T)$ quand la restriction sur les fermions est prise en compte?
 - Refaire le problème dans le cas des bosons.

- TD 2.**
- a) Evaluer $\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{8mk_B T} \right)^{3/2}$ pour $O_2(g)$ à son point normal d'ébullition de 90.20K.
- b) Utiliser l'équation d'état du gaz parfait pour calculer la densité de $O_2(g)$ à 90.20 K

- TD 3.**
- Du fait que les molécules d'un gaz parfait sont indépendantes, la fonction de partition d'un mélange de gaz parfaits monoatomiques est de la forme :

$$Q(N_1, N_2, V, T) = \frac{[q_1(V, T)]^{N_1}}{N_1!} \frac{[q_2(V, T)]^{N_2}}{N_2!}$$

- a) Trouver l'expression de l'énergie moyenne ;
- b) Dédurre l'expression de l'équation d'état du mélange de ces deux gaz parfaits.

CHAPITRE 3: FONCTIONS DE PARTITION DES GAZ PARFAITS

Dans ce chapitre, nous allons appliquer les résultats généraux du chapitre précédent pour calculer les fonctions de partition et les capacités calorifiques des gaz parfaits. Nous avons montré dans la section 2-7 que si le nombre d'états quantiques disponibles est beaucoup plus grand que le nombre de particules, nous pouvons écrire la fonction de partition du système entier en termes des fonctions de partition atomiques et moléculaires individuelles :

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!}$$

Cette équation est particulièrement applicable aux gaz parfaits parce que les molécules sont indépendantes et les densités des gaz qui se comportent sont assez petites que l'inégalité donnée dans l'équation 2.40 est satisfaite. Nous discuterons d'abord d'un gaz parfait monoatomique, ensuite des gaz parfaits diatomiques et polyatomiques.

3.1. La fonction de partition translationnelle d'un atome dans un gaz parfait monoatomique

L'énergie d'un atome dans un gaz parfait monoatomique peut être écrite comme la somme de son énergie de translation et de son énergie électronique

$$\epsilon_{atom} = \epsilon_{trans} + \epsilon_{elec}$$

Et donc la fonction de partition atomique peut être écrite comme

$$q(V, T) = q_{trans}(V, T)q_{elec}(T) \quad (3.1)$$

Nous évaluons en premier lieu la fonction de partition translationnelle.

Les états d'énergie translationnels dans une boîte cubique sont donnés par

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (3.2)$$

Nous substituons l'équation 3.2 dans l'équation 2.47 pour obtenir q_{trans}

$$\begin{aligned} q_{trans} &= \sum_{n_x, n_y, n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{n_x n_y n_z}} \\ &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\left[\frac{\beta h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right]} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Parce que $e^{a+b+c} = e^a e^b e^c$, nous pouvons écrire la triple sommation comme un produit de trois simples sommations :

$$q_{trans} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n_x^2}{8ma^2}\right) \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n_y^2}{8ma^2}\right) \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n_z^2}{8ma^2}\right)$$

Toutes ces trois simples sommations se ressemblent, parce qu'elles sont comme

$$\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n^2}{8ma^2}\right) = e^{-\beta h^2 / 8ma^2} + e^{-4\beta h^2 / 8ma^2} + e^{-9\beta h^2 / 8ma^2} + \dots$$

Par conséquent, nous pouvons écrire l'équation 3.3 comme

$$q_{trans} = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n^2}{8ma^2}\right) \right]^3 \quad (3.4)$$

Cette sommation ne peut être exprimée en termes d'une simple fonction analytique. Toutefois, cette situation ne présente aucune difficulté, par la raison suivante. Graphiquement, une sommation telle que

$\sum_{n=1}^{\infty} f$ est égale à la somme des surfaces de rectangles d'épaisseur unité centrés en 1, 2, 3 et de hauteur $f_1, f_2, f_3, \dots$ tel qu'on peut le voir sur la figure 3-1.

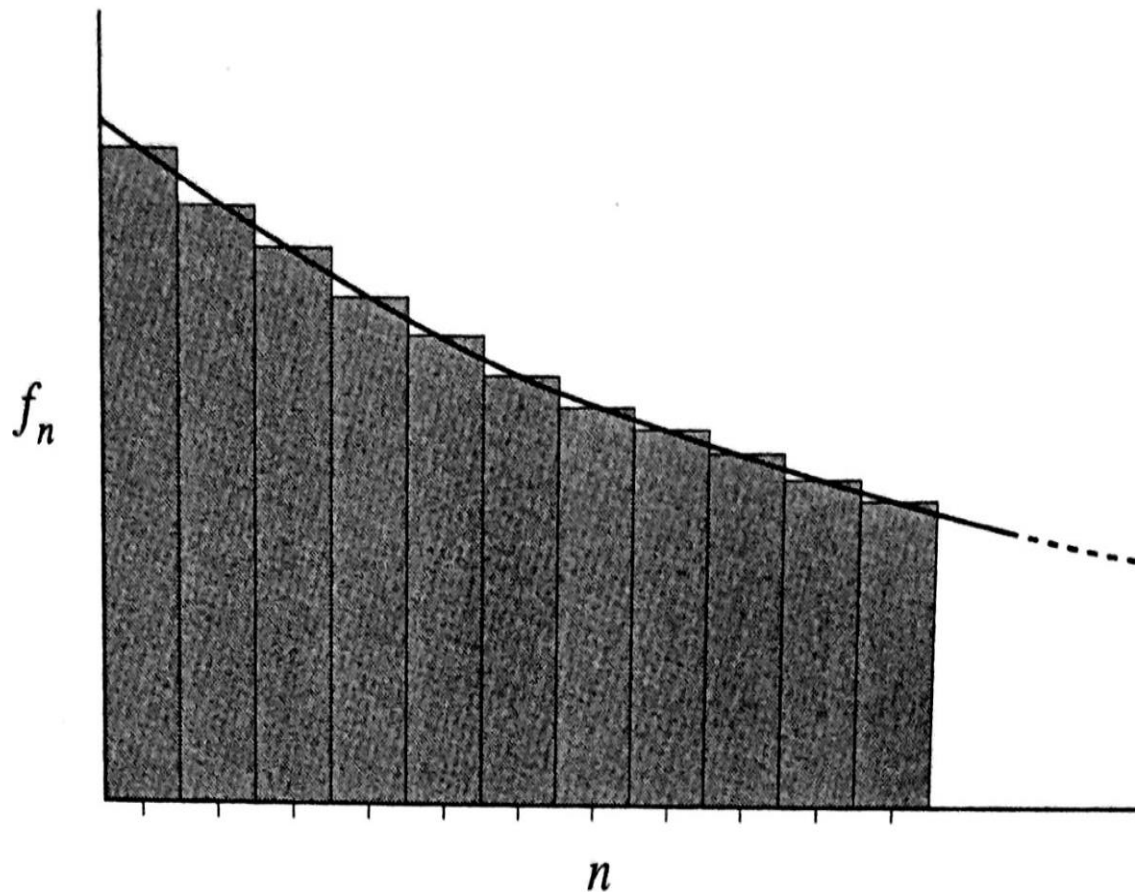


Figure 3.1: Une illustration de l'approximation d'une sommation $\sum_{n=1}^{\infty} f$ par une intégrale. La sommation est égale aux aires des rectangles et l'intégrale est égale aux surfaces sous la courbe obtenue en prenant n comme une variable continue.

Si les hauteurs des surfaces successives diffèrent d'une petite quantité, la surface des rectangles est essentiellement égale à l'aire sous la courbe continue obtenue en faisant de l'index de sommation une variable (Figure 3.1).

En effet, le problème 3-2 permet de prouver que les termes successifs dans la sommation de l'équation 3.4 diffèrent très peu l'un de l'autre dans la plupart des conditions.

Par conséquent, c'est une excellente approximation de remplacer la sommation dans l'équation 3.4 par une intégration :

$$q_{trans} = \left(\int_0^{\infty} e^{-\frac{\beta h^2 n^2}{8ma^2}} dn \right)^3 \quad (3.5)$$

À noter que l'intégration commence à $n=0$, alors que la sommation dans l'équation 3.4 commence à $n=1$.

Pour de petites valeurs de $\frac{\beta h^2}{8ma^2}$ que nous considérons ici, la différence est négligeable. Ici on remplace

$\frac{\beta h^2}{8ma^2}$ par α , cette intégrale devient

$$\int_0^\infty e^{-\alpha n^2} dn = \left(\frac{\pi}{4\alpha}\right)^{1/2}$$

Alors nous avons

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi m k_\beta T}{h^2}\right)^{3/2} V \quad (3.6)$$

où nous avons remplacé a^3 directement par V , le volume. On note aussi que q_{trans} est une fonction qui dépend de V et T .

Nous pouvons calculer l'énergie translationnelle moyenne d'un atome de gaz parfait à partir de cette fonction de partition en utilisant l'équation 2.51:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon^{trans} \rangle &= k_\beta T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{trans}}{\partial T} \right)_V \\ &= k_\beta T^2 \left(\frac{\partial \ln}{\partial T} \left[\frac{3}{2} \ln T + \text{termes indépendants de } T \right] \right)_V \\ &= \frac{3}{2} k_\beta T \end{aligned} \quad (3.7)$$

en accord avec ce que nous avons trouvé dans la section 2-3.

3.2. La plupart des atomes sont dans leur état fondamental à la température ambiante

Dans cette section, nous étudierons les contributions électroniques à $q(V, T)$. Il est plus facile d'écrire la fonction de partition électronique comme une sommation par rapport aux niveaux plutôt qu'une sommation par rapport aux états (Section 2.8), et on peut alors écrire

$$q_{elec} = g_{ei} e^{-\beta \varepsilon_{ei}} \quad (3.8)$$

où g_{ei} est la dégénérescence, et ε_{ei} l'énergie du $i^{\text{ème}}$ niveau électronique. Premièrement, nous fixons une énergie zéro arbitraire tel que $\varepsilon_{ei} = 0$; c'est-à-dire que nous mesurons les énergies électroniques par rapport à l'état électronique fondamental. La contribution électronique à q peut alors être écrite comme

$$q_{elec}(T) = g_{e1} + g_{e2} e^{-\beta \varepsilon_{e2}} + g_{e3} e^{-\beta \varepsilon_{e3}} + \dots \\ + g_{ej} e^{-\beta \varepsilon_{ej}} + \dots \quad (3.9)$$

où ε_{ej} est l'énergie du $j^{\text{ème}}$ niveau électronique par rapport à l'état fondamental. Noter que $q_{elec}(T)$ est une fonction de T , mais pas de V .

Nous avons déjà vu ailleurs que ces ε_{ej} sont typiquement de l'ordre de quelques dizaines de milliers de nombres d'onde. En utilisant le fait que

$$986 \times 10^{-23} \text{ Joule} = 1 \text{ cm}^{-1},$$

la constante de Boltzmann en nombres d'onde est

$$k_B = 0.6950 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Par conséquent, nous voyons que

$$\beta \varepsilon_{elec} \approx \frac{40000 \text{ cm}^{-1}}{0.6950 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \frac{1}{T} \approx \frac{10^4 \text{ K}}{T}$$

qui est égale à 10, même pour $T=1000\text{K}$. Pour cette raison, $\beta \varepsilon_{e2}$ dans l'équation 3.9 est typiquement autour de 10^{-5} pour la plupart d'atomes à températures ordinaires, ce qui fait que seul le premier terme dans la sommation pour q_{elec} est différent de zéro de façon significative. Toutefois, il y a des cas, comme par exemple les atomes d'halogènes, pour lesquels le premier état excité se trouve seulement quelques centaines de nombres d'onde au-dessus de l'état fondamental, de sorte que plusieurs termes dans q_{elec} sont nécessaires. Même dans ces cas, la somme dans l'équation 3.9 converge très rapidement.

On peut faire quelques observations générales à partir de Tableau 3.1.

Tableau 3.1. Quelques niveaux d'énergie atomique^(a) à 300 K.

Atome	Configuration électronique	Symbole des termes (J)	Dégénérescence $g_e = 2J + 1$	Energie cm^{-1}
H	1s	$^2S_{1/2}$	2	0.
	2p	$^2P_{1/2}$	2	82258.907
	2s	$^2P_{1/2}$	2	82258.942
	3p	$^2P_{3/2}$	4	82259.272
He	1s ²	1S_0	1	0.
	1s ² s	3S_1	3	159850.318
		1S_0	1	166271.700
Li	1s ² 2s ¹	$^2S_{1/2}$	2	0.
	1s ² 2p ¹	$^2P_{1/2}$	2	14903.66
		$^2P_{3/2}$	4	14904.00
	1s ² 3s ¹	$^2S_{1/2}$	2	27206.12
F	1s ² 2s ² 2p ⁵	$^2P_{3/2}$	4	0.
		$^2P_{1/2}$	2	404.00
	1s ² 2s ² 2p ⁴ 3s ¹	$^4P_{5/2}$	6	102406.50
		$^4P_{3/2}$	4	102681.24
		$^4P_{1/2}$	2	102841.20
		$^2P_{3/2}$	4	104731.86
		$^2P_{1/2}$	2	105057.10

^(a) Tiré de C.E. Moore, « Atomic Energy Levels », Natl. Bur. Std, Circ. 1 467. U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1949

Les atomes des gaz nobles ont l'état fondamental 1S_0 avec le premier état excité de l'ordre de $10^5 cm^{-1}$ ou plus ; les atomes des métaux alcalins ont $^1S_{1/2}$ comme état fondamental, avec l'état suivant de l'ordre de $10^4 cm^{-1}$ ou plus haut ; les atomes d'halogènes ont $^2P_{3/2}$ comme état fondamental et l'état suivant, $^2P_{1/2}$, de l'ordre de seulement $10^2 cm^{-1}$ plus élevé. Par conséquent, à des températures ordinaires,

la fonction de partition électronique des atomes des gaz nobles est essentiellement d'une unité, et celle des métaux alcalins est deux, alors que les fonctions de partition des atomes d'halogène sont constituées de deux termes.

En utilisant les données dans le tableau 3.1, on peut maintenant calculer la fraction d'atomes d'hélium dans le premier état triplet 3S_1 . Cette fraction est donnée par

$$\begin{aligned}
 f_2 &= \frac{g_{e2}e^{-\beta\epsilon_{e2}}}{q_{elec}(T)} \\
 &= \frac{g_{e2}e^{-\beta\epsilon_{e2}}}{g_{e1} + g_{e2}e^{-\beta\epsilon_{e2}} + g_{e3}e^{-\beta\epsilon_{e3}}} \\
 f_2 &= \frac{3e^{-\beta\epsilon_{e2}}}{1 + 3e^{-\beta\epsilon_{e2}} + e^{-\beta\epsilon_{e3}} + \dots} \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

À 300 K, $\beta\epsilon_{e2} = 770$, donc $f_2 \approx 10^{-334}$. Même à 3000 K, $f_2 \approx 10^{-33}$. Ce qui est typique pour les gaz nobles. La séparation d'énergie entre l'état fondamental et les états excités doit être de moins de quelques centaines de cm^{-1} avant que toute population du niveau excité soit significative.

Exemple 3-1:

En utilisant les données du tableau 3.1, calculer la fraction d'atomes de fluor dans le premier état excité à 300 K, 1000 K et à 2000 K.

Solution:

En utilisant la deuxième ligne de l'équation 3.10 avec $g_{e1}=4$, $g_{e2}=2$ et $g_{e3}=6$, nous avons

$$f_2 = \frac{2e^{-\beta\epsilon_{e2}}}{4 + 2e^{-\beta\epsilon_{e2}} + 6e^{-\beta\epsilon_{e3}} + 4e^{-\beta\epsilon_{e4}} + 2e^{-\beta\epsilon_{e5}}}$$

avec $\varepsilon_{e2} = 404.0 \text{ cm}^{-1}$ et $\varepsilon_{e3} = 102406.50 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons aussi

$$\beta\varepsilon_{e2} = \frac{404.0 \text{ cm}^{-1}}{(0.6950 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1})T} = \frac{581.3 \text{ K}}{T}$$

et

$$\beta\varepsilon_{e3} = \frac{147300 \text{ K}}{T}$$

Il est clair que nous pouvons négliger le 3^{ème} terme au dénominateur de f_2 . La valeur de f_2 pour les températures données sont

$$f_2(T = 300\text{K}) = \frac{2e^{-581/300}}{4 + 2e^{-581/300}} = 0.0672$$

$$f_2(T = 1000\text{K}) = \frac{2e^{-581/1000}}{4 + 2e^{-581/1000}} = 0.2185$$

$$f_2(T = 2000\text{K}) = \frac{2e^{-581/2000}}{4 + 2e^{-581/2000}} = 0.2721$$

Ainsi donc, la population de ce premier état excité est significative à ces températures et les deux premiers termes de la sommation dans l'équation 3.9 doivent être évalués en déterminant $q_{elec}(T)$.



Pour la plupart des atomes et molécules, les deux premiers termes de la fonction de partition électronique sont les seuls à considérer, où

$$q_{elec}(T) \approx g_{e1} + g_{e2}e^{-\beta\varepsilon_{e2}} \quad (3.11)$$

Aux températures pour lesquelles le second terme n'est pas négligeable par rapport au premier terme, nous devons aussi nous assurer d'une possible contribution des termes supérieurs.

Ceci complète notre discussion sur la fonction de partition des gaz parfaits monoatomiques. En résumé, nous avons

$$Q(N, V, T) = \frac{(q_{trans}.q_{elec})^N}{N!} \quad (3.12)$$

où

$$q_{trans}(V, T) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (3.13)$$

$$q_{elec}(T) = g_{e1} + g_{e2} e^{-\beta \varepsilon_{e2}} + \dots$$

Nous pouvons dès lors calculer quelques-unes des propriétés des gaz parfaits monoatomique. L'énergie moyenne est

$$\begin{aligned} U &= k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{3}{2} N k_B T + \frac{N g_{e2} \varepsilon_{e2} e^{-\beta \varepsilon_{e2}}}{q_{elec}} + \dots \end{aligned} \quad (3.14)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique moyenne, et le second terme représente l'énergie électronique moyenne (en excès de l'état fondamental). La contribution des degrés de liberté électronique à l'énergie moyenne est petite à des températures ordinaires. Si on ignore la très faible contribution des degrés de liberté électronique, la capacité calorifique molaire à volume constant est donnée par

$$\bar{C}_V = \left(\frac{d\bar{U}}{dT} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} R$$

La pression est

$$\begin{aligned} P &= k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = N k_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T \\ &= N k_B T \left[\frac{\partial}{\partial V} (\ln V + \text{termes n'impliquant pas } V) \right]_T \\ &= \frac{N k_B T}{V} \end{aligned} \quad (3.15)$$

qui est l'équation d'état des gaz parfaits. Noter que l'équation 3.15 résulte du fait que $q(V, T)$ est de la forme de $f(T)V$, et seule l'énergie de transition des atomes contribue à la pression. Ceci était attendu de façon intuitive, parce que la pression est due au bombardement des murs du contenant par les atomes et les molécules du gaz.

Dans les prochaines sections, nous allons étudier les gaz parfaits des molécules diatomiques. En plus des degrés de liberté translationnels et électroniques, les molécules diatomiques possèdent aussi des degrés de liberté vibrationnels et rotationnels. La procédure générale devrait être d'écrire l'équation de Schrödinger pour deux noyaux et n électrons et résoudre cette équation pour un ensemble de valeurs propres pour une molécule diatomique. Fort heureusement, une série de très bonnes approximations peuvent être utilisées pour réduire ce problème compliqué à deux noyaux et n électrons, à de simples problèmes. Une de ces simples approximations est l'approximation de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide.

3.3. L'énergie d'une molécule diatomique peut être évaluée comme une somme de deux termes

Dès lors qu'on commence à s'intéresser aux molécules diatomiques, nous utilisons l'approximation de l'oscillateur harmonique rigide. Dans ce cas, nous écrivons l'énergie totale d'une molécule comme la somme des énergies translationnelle, rotationnelle, vibrationnelle et électronique :

$$\epsilon = \epsilon_{trans} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} + \epsilon_{elec} \quad (3.16)$$

Comme pour un gaz parfait monoatomique, l'inégalité donnée par l'équation 2.40 est aisément satisfaite aux températures normales, et on peut donc écrire

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad (3.17)$$

Par ailleurs, l'équation 3.16 nous permet d'écrire

$$q(V, T) = q_{trans} \times q_{rot} \times q_{vib} \times q_{elec} \quad (3.18)$$

Par conséquent, la fonction de partition moléculaire d'un gaz parfait est donnée par

$$Q(N, V, T) = \frac{[q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{elec}]^N}{N!} \quad (3.19)$$

La fonction de partition translationnelle d'une molécule diatomique est similaire avec le résultat trouvé dans la Section 3.1 pour un atome

$$q_{trans}(V, T) = \left[\frac{2\pi(m_1 + m_2)k_B T}{h^3} \right]^{3/2} V \quad (3.20)$$

On note que l'équation 3.20 est essentiellement la même que l'équation 3.6. La fonction de partition électronique sera aussi similaire par l'équation 3.9. Nous discuterons des contributions vibrationnelles et rotationnelles à la fonction de partition dans les deux prochaines sections. Même si l'équation 3.19 n'est pas exacte, c'est tout de même une bonne approximation, surtout pour les petites molécules.

Avant de considérer q_{rot} et q_{vib} , nous devons choisir l'énergie zéro pour les états vibrationnels et électroniques. Le choix naturel pour l'énergie-zéro rotationnelle est avec l'état $J=0$, où l'énergie rotationnelle est nulle. Toutefois, dans le cas vibrationnel, nous avons deux choix sensibles. Le premier consiste à prendre pour zéro l'énergie vibrationnelle comme étant celle de l'état fondamental, et l'autre consiste à prendre l'énergie zéro comme étant le milieu d'un puits de potentiel internucléaire. Dans le premier cas, l'énergie de l'état vibrationnel fondamental est nulle, et dans le second cas cette énergie est égale à $h\nu/2$. Nous choisissons l'énergie zéro de l'état vibrationnel fondamental l'énergie du centre du puits de potentiel internucléaire du plus bas niveau électronique, donc l'énergie de l'état vibrationnel fondamental sera égale à $h\nu/2$.

Enfin, nous prenons le zéro de l'énergie électronique comme étant la séparation des atomes au repos dans leurs états électroniques fondamentaux. En désignant par D_e la profondeur du puits de potentiel de l'énergie électronique, et donc l'énergie de l'état fondamental électronique est $\epsilon_{el} = -D_e$, alors la fonction de partition électronique est

$$q_{elec} = g_{el} e^{D_e/k_B T} + g_{e2} e^{-\epsilon_{e2}/k_B T} \quad (3.21)$$

où D_e et ϵ_{e2} sont montrés sur la figure 2.2. Nous introduisons aussi une quantité vue précédemment, $D_0 = D_e - \frac{1}{2}h\nu$. Comme la figure 3.2 le montre, D_0 est la différence d'énergie entre l'état vibrationnel le plus bas et la dissociation de la molécule. La quantité D_0 peut être déterminée par des mesures spectroscopiques, et les valeurs de D_0 et D_e sont données dans des tables pour plusieurs molécules diatomiques (Tableau 3.2).

Tableau 3.2. Constantes moléculaires pour une série de molécules monoatomiques et diatomiques. Ces données ont été obtenues d'une variété de sources et ne représentent donc pas les valeurs les plus

précises parce qu'elles ont été calculées selon l'approximation de l'oscillateur du rotateur harmonique rigide.

Molécule	Etat électronique	Θ_{vib}/K	Θ_{rot}/K	$D_0/kJ.mol^{-1}$	$D_e/kJ.mol^{-1}$
H ₂	$^1\Sigma_g^+$	6332	85.3	432.1	457.6
D ₂	$^1\Sigma_g^+$	4394	42.7	435.6	453.9
Cl ₂	$^1\Sigma_g^+$	805	0.351	239.2	242.3
Br ₂	$^1\Sigma_g^+$	463	0.116	190.1	191.9
I ₂	$^1\Sigma_g^+$	308	0.0537	148.8	150.3
O ₂	$^3\Sigma_g^-$	2256	2.07	493.6	503.0
N ₂	$^1\Sigma_g^+$	3374	2.88	941.6	953.0
CO	$^1\Sigma^+$	3103	2.77	1070	1085
NO	$^2\Pi_{1/2}$	2719	2.39	626.8	638.1
HCl	$^1\Sigma^+$	4227	15.02	427.8	445.2
HBr	$^1\Sigma^+$	3787	12.02	362.6	377.7
HI	$^1\Sigma^+$	3266	9.25	294.7	308.6
Na ₂	$^1\Sigma_g^+$	229	0.221	71.1	72.1
K ₂	$^1\Sigma_g^+$	133	0.081	53.5	54.1

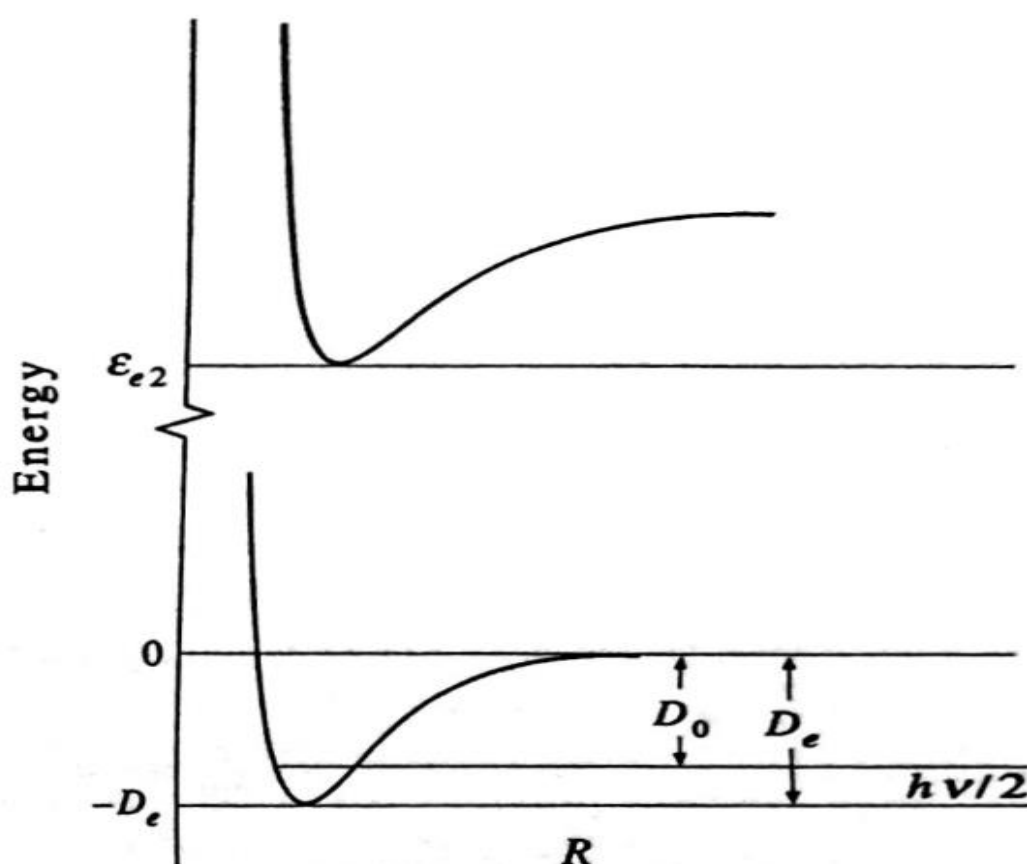


Figure 3.2. L'état fondamental électronique et le premier état électronique excité en fonction de la séparation internucléaire, illustrant les quantités D_0 et D_e de l'état fondamental et ε_{e2} . Les quantités D_0 et D_e sont reliées par $D_e = D_0 + h\nu/2$ comme on peut le voir sur la figure.

3.4. À température ambiante, la plupart des molécules sont dans leur état vibrationnel fondamental

Dans cette section, nous allons évaluer la partie vibrationnelle de la fonction de partition d'une molécule diatomique selon l'approximation de l'oscillateur harmonique. Si on mesure les niveaux d'énergie vibrationnelle par rapport au milieu du puits de potentiel internucléaire, les énergies sont données par

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (3.22)$$

avec $\nu = \left(k/\mu\right)^{1/2}/2\pi$, où k est la constante de force de la molécule et μ la masse réduite :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

La fonction de partition vibrationnelle q_{vib} devient

$$\begin{aligned} q_{vib}(T) &= \sum_v e^{-\beta \epsilon_v} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta(v+\frac{1}{2})h\nu} \\ &= e^{-\beta h\nu/2} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta h\nu v} \end{aligned}$$

Cette sommation peut être facilement évaluée du fait qu'il s'agit d'une série mathématique de la forme :

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

avec $x = e^{-\beta h\nu} < 1$. Par conséquent, nous pouvons écrire

$$\sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta h\nu v} = \sum_{v=0}^{\infty} (e^{-\beta h\nu})^v = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

et $q_{vib}(T)$ devient alors

$$q_{vib}(T) = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \quad (3.23)$$

À noter que l'équation 3.23 est aussi le terme vibrationnel que nous avons vu dans l'exemple 2-2, lequel présentait la fonction de partition pour le modèle de l'oscillateur harmonique du rotateur rigide d'un gaz parfait diatomique. Si maintenant on introduit la quantité $\Theta_{vib} = h\nu/k_B$, appelé « **température vibrationnelle** », $q_{vib}(T)$ peut être alors écrite comme

$$q_{vib}(T) = \frac{e^{-\Theta_{vib}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{vib}/T}} \quad (3.24)$$

Ceci est l'un des rares cas pour lesquels q peut être sommé directement sans avoir à faire recours à l'approximation par une intégrale, comme nous l'avons fait pour le cas translationnel à la Section 3.1 (et que nous allons faire par ailleurs pour le cas rotationnel à la Section 3.5).

Nous pouvons calculer l'énergie vibrationnelle moyenne à partir de cette nouvelle expression de $q_{vib}(T)$:

$$\langle E_{vib} \rangle = Nk_{\beta} T^2 \frac{d \ln q_{vib}}{dT} = Nk_{\beta} \left(\frac{\Theta_{vib}}{2} + \frac{\Theta_{vib}}{e^{-\Theta_{vib}/T} - 1} \right) \quad (3.25)$$

Le Tableau 3.2 donne Θ_{vib} pour plusieurs molécules diatomiques. La contribution vibrationnelle à la capacité calorifique molaire est

$$\bar{C}_{V,vib} = \frac{d\langle \bar{E}_{vib} \rangle}{dT} = R \left(\frac{\Theta_{vib}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\Theta_{vib}/T}}{(1 - e^{-\Theta_{vib}/T})^2} \quad (3.26)$$

La Figure 3.3 montre la contribution vibrationnelle d'un gaz parfait monoatomique à la capacité calorifique molaire en fonction de la température. La température limite la plus élevée de $\bar{C}_{V,vib}$ est R , et à $T/\Theta_{vib} = 0.34$, $\bar{C}_{V,vib}$ est égale à la moitié de R .

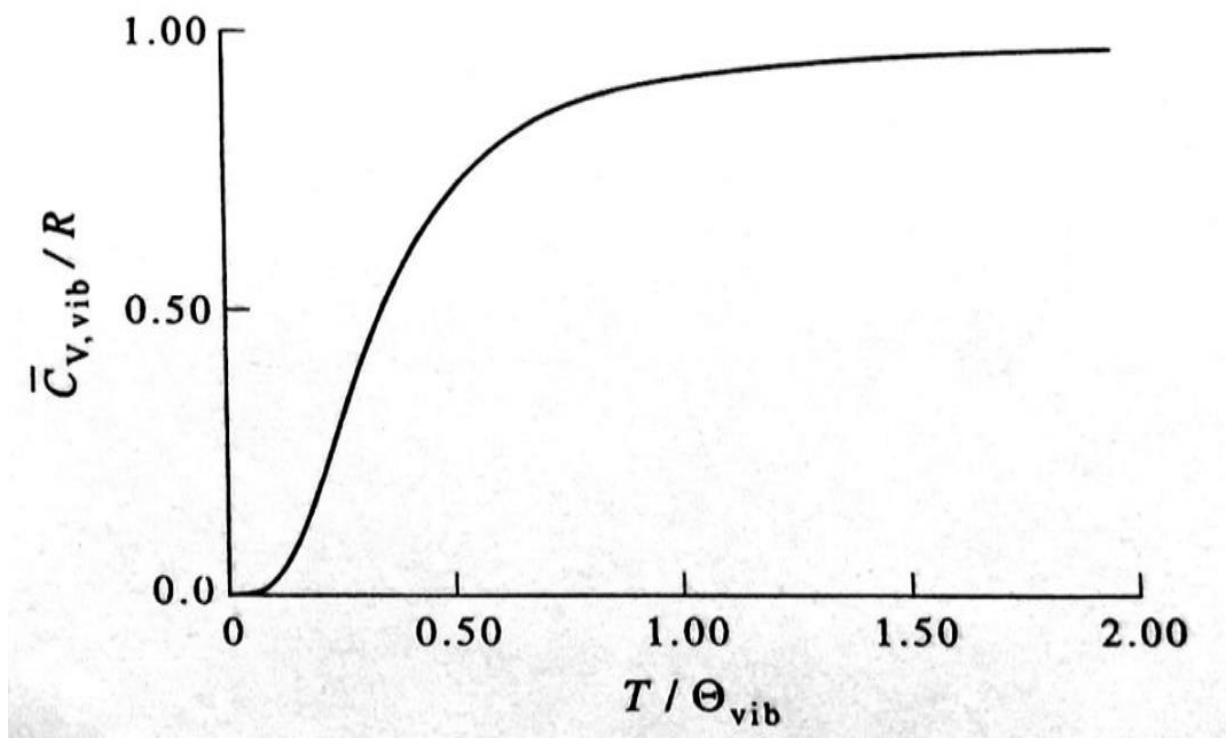


Figure 3.3: La contribution vibrationnelle à la capacité calorifique molaire d'un gaz parfait monoatomique en fonction de la température réduite T/Θ_{vib} .

Exemple 3-2:

Calculer la contribution vibrationnelle à la capacité calorifique molaire de $N_2(g)$ à 1000 K. La valeur expérimentale est $3.43 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Solution:

Nous utilisons l'équation 3.26 avec $\Theta_{vib}=3374$ K (Tableau 3.2). Par conséquent, nous avons $\Theta_{vib}/T = 3,374$ et

$$\frac{\bar{C}_{V,vib}}{R} = (3.374)^2 \frac{e^{-3,374}}{(1 - e^{-3,374})^2} = 0.418$$

ou

$$\begin{aligned}\bar{C}_{V,vib} &= (0.418)(8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) \\ &= 3.454 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

En très bon accord avec la valeur expérimentale $3.43 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Une autre quantité intéressante à calculer est la fraction de molécules dans des états vibrationnels variés.

La fraction de molécules dans le $\nu^{\text{ème}}$ état vibrationnel est

$$f_{\nu} = \frac{e^{-\beta(\nu+\frac{1}{2})h\nu}}{q_{vib}} \quad (3.27)$$

Si nous substituons l'équation 3.23 dans cette équation, nous obtenons

$$\begin{aligned}f_{\nu} &= (1 - e^{-\beta h\nu})e^{-\beta h\nu} \\ &= (1 - e^{-\Theta_{vib}/T})e^{-\nu\Theta_{vib}/T}\end{aligned} \quad (3.28)$$

L'exemple suivant illustre l'usage de cette équation.

Exemple 3-3:

Utiliser l'équation 3.28 pour calculer la fraction de molécules de $\text{N}_2(\text{g})$ dans les états $\nu = 0$ et $\nu = 1$ à 300K

Solution :

Pour commencer, on calcule $e^{-\Theta_{vib}/T}$ pour $T=300\text{K}$:

$$e^{-\Theta_{vib}/T} = e^{-3374\text{K}/300\text{K}} = e^{-11.25} = 1.31 \times 10^{-5}$$

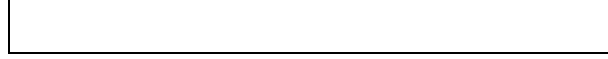
Par conséquent, pour $\nu = 0$ $e^{-\nu\Theta_{vib}/T} = e^0 = 1$ et

$$\begin{aligned}f_{\nu=0} &= (1 - e^{-\Theta_{vib}/T})e^{-\nu\Theta_{vib}/T} = (1 - e^{-\Theta_{vib}/T}) = 1 - 1.31 \times 10^{-5} \\ &\approx 1\end{aligned}$$

Et pour $v = 1$, $e^{-v\Theta_{vib}/T} = e^{-\Theta_{vib}/T}$ et

$$f_{v=1} = (1 - e^{-\Theta_{vib}/T})e^{-v\Theta_{vib}/T} = (1 - e^{-\Theta_{vib}/T})e^{-\Theta_{vib}/T} \\ = (1 - 1.31 \times 10^{-5}) \times 1.31 \times 10^{-5} \approx 1$$

On note qu'à cette température, toutes les molécules d'azote sont dans l'état fondamental.



La Figure 3.4 montre la population des niveaux vibrationnels de $Br_2(g)$ à 300 K. On note que la plupart des molécules sont dans l'état fondamental et que la population des états excités des niveaux supérieurs décroît de façon exponentielle. Cependant, le brome $Br_2(g)$ a une petite constante de force, a une grande masse (et par conséquent une petite valeur de Θ_{vib}) que la plupart des molécules diatomiques, donc la population des états vibrationnels excités de $Br_2(g)$ à une température donnée est plus élevée que la plupart des autres molécules.

Nous pouvons utiliser l'équation 3.28 pour calculer la fraction de molécules dans tous ses états vibrationnels excités. Cette quantité est donnée par $\sum_{v=1}^{\infty} f_v$, mais comme $\sum_{v=0}^{\infty} f_v = 1$, nous pouvons écrire

$$f_{v>0} = \sum_{v=1}^{\infty} f_v = 1 - f_0 = 1 - (1 - e^{-\Theta_{vib}/T})$$

ou tout simplement,

$$f_{v>0} = e^{-\Theta_{vib}/T} = e^{-\beta h\nu} \quad (3.29)$$

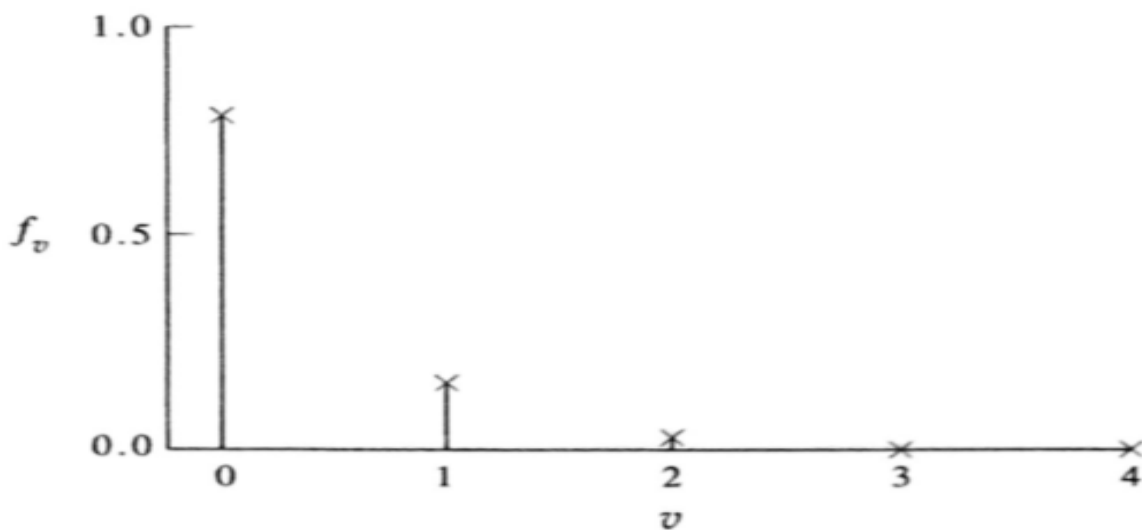


Figure 3.4: Population des niveaux vibrationnels du brome $Br_2(g)$ à 300 K

Tableau 3.3: Fractions de quelques molécules monoatomiques et diatomiques dans leurs états excités à 300 K et 1000 K.

Gaz	$-\Theta_{vib}/K$	$f_{v>0}(T = 300\text{ K})$	$f_{v>0}(T = 1000\text{ K})$
H_2	6215	1.01×10^{-9}	2.00×10^{-3}
HCl	4227	7.59×10^{-7}	1.46×10^{-2}
N_2	3374	1.30×10^{-5}	3.43×10^{-2}
CO	3103	3.22×10^{-5}	4.49×10^{-2}
Cl_2	805	6.82×10^{-2}	4.47×10^{-1}
I_2	308	3.58×10^{-1}	7.35×10^{-1}

3.5. À températures ordinaires, la plupart des molécules sont dans leurs états excités rotationnels

Les niveaux d'énergie d'un rotateur rigide ont été donnés dans le chapitre 2

$$\varepsilon_J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \quad J=0,1,2,3,\dots \quad (3.30a)$$

Où I est le moment d'inertie du rotateur. Chaque niveau d'énergie a une dégénérescence de

$$g_J = 2J + 1 \quad (3.30b)$$

Avec les équations 3.30a et 3.30b, on peut écrire la fonction de partition rotationnelle d'un rotateur rigide comme

$$q_{rot}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta \hbar^2 J(J+1)/2I} \quad (3.31)$$

où on fait la sommation par rapports aux niveaux d'énergie plutôt que par rapports aux états et en incluant explicitement la dégénérescence. Pour plus de commodité, on introduit une quantité Θ_{rot} , qui a les unités de la température et appelée « température rotationnelle » :

$$\Theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} = \frac{hB}{k_B} \quad (3.32)$$

où $B = h/8\pi^2I$. En substituant l'équation 3.32 dans l'équation 3.31, on obtient

$$q_{rot}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\Theta_{rot} J(J+1)/T} \quad (3.33)$$

Contrairement à la fonction de partition de l'oscillateur harmonique, la sommation dans l'équation 3.33 ne peut pas être écrite sous forme fermée. Toutefois, comme on peut le vérifier avec les données du Tableau 2.2, la valeur de Θ_{rot}/T est plutôt petite à des températures ordinaires pour les molécules diatomiques qui ne contiennent pas des atomes d'hydrogène. Par exemple, Θ_{rot} pour CO(g) est 2.77 K, et donc Θ_{rot}/T est d'environ 10^{-2} à température ambiante. Tout comme on était en mesure d'approximer très bien la sommation dans l'équation 3.4 par une intégrale parce $\alpha = \beta h^2/8ma^2$ est typiquement petite aux températures normales, on est en mesure d'approximer la sommation dans l'équation 3.33 par une intégrale parce que Θ_{rot}/T est petite pour la plupart des molécules aux températures ordinaires. Par conséquent, c'est une excellente approximation d'écrire $q_{rot}(T)$ comme

$$q_{rot} = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\Theta_{rot} J(J+1)/T} dJ$$

Cette intégrale est facile à évaluer parce que si on fixe $x = J(J+1)$, alors

$$dx = (2J+1)dJ$$

et $q_{rot}(T)$ devient

$$\begin{aligned} q_{rot}(T) &= \int_0^{\infty} e^{-\Theta_{rot} x/T} dx \\ &= \frac{T}{\Theta_{rot}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \quad \Theta_{rot} \ll T \end{aligned} \quad (3.34)$$

On note que ceci est le terme rotationnel rencontré dans l'exemple 1-2, lequel exemple présentait la fonction de partition d'un gaz parfait diatomique selon le modèle de l'oscillateur harmonique du rotateur rigide. Cette approximation est améliorée à mesure que la température augmente et est appelée « limite à haute température ». Pour des températures basses ou pour des molécules avec de grandes valeurs de Θ_{rot} comme c'est le cas pour H₂(g) avec $\Theta_{rot} = 85.3 \text{ K}$, on peut utiliser l'équation 3.33 directement. Par exemple, les premiers quatre termes de l'équation 3.33 suffisent pour calculer

$q_{rot}(T)$ avec une précision de 0.1% à des températures $T < 3\Theta_{rot}$. Pour simplifier, on utilisera seulement la limite à haute-température, parce que $\Theta_{rot} \ll T$ pour la plupart des molécules à température ambiante (voir Tableau 3.2).

L'énergie rotationnelle moyenne est

$$\langle E_{rot} \rangle = Nk_{\beta}T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right) = Nk_{\beta}T$$

et la contribution rotationnelle à la capacité calorifique molaire est

$$\bar{C}_{V,rot} = R$$

Une molécule diatomique a deux degrés de liberté rotationnels, et chacun de ces degrés de liberté contribue pour $R/2$ à $\bar{C}_{V,rot}$.

On peut aussi calculer la fraction de molécules dans le $J^{\text{ème}}$ niveau rotationnel :

$$\begin{aligned} f_J &= \frac{(2J+1)e^{-\Theta_{rot}J(J+1)/T}}{q_{rot}} \\ &= (2J+1)(\Theta_{rot}/T)e^{-\Theta_{rot}J(J+1)/T} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Exemple 3-4:

Utiliser l'équation 3.35 pour calculer la population des niveaux rotationnels de CO à 300 K.

Solution:

En utilisant $\Theta_{rot} = 2.77 \text{ K}$ à partir du Tableau 3.2, on obtient $\frac{\Theta_{rot}}{T} = 0.00923$ à 300 K. Par conséquent

$$f_J = (2J+1)(\Theta_{rot}/T)e^{-\Theta_{rot}J(J+1)/T} = (2J+1)(0.00923)e^{-0.00923J(J+1)}$$

Les résultats pour différentes valeurs de J sont donnés sous forme de tableau ci-après :

J	$J(J+1)$	$e^{-0.00923J(J+1)}$	$2J+1$	$(2J+1)(0.00923)$	f_J
0	0	1	1	0.00923	0.00923
1	2	0.9817	3	0.02769	0.02718
2	6	0.9461	5	0.04615	0.04366
3	12	0.8951	7	0.06461	0.05783
4	20	0.8314	9	0.08307	0.06906
5	30	0.75813	11	0.10153	0.07697

6	42	0.67665	13	0.11999	0.08119
7	56	0.596378	15	0.13845	0.08256
8	72	0.5144998	17	0.15691	0.08073
9	90	0.435744	19	0.17537	0.07642
10	110	0.362294	21	0.19383	0.07022
12					
16					
20	420	0.020120	41	0.37843	0.0076

Ce sont ces résultats qui ont servi pour tracer la courbe de la Figure 3.5.

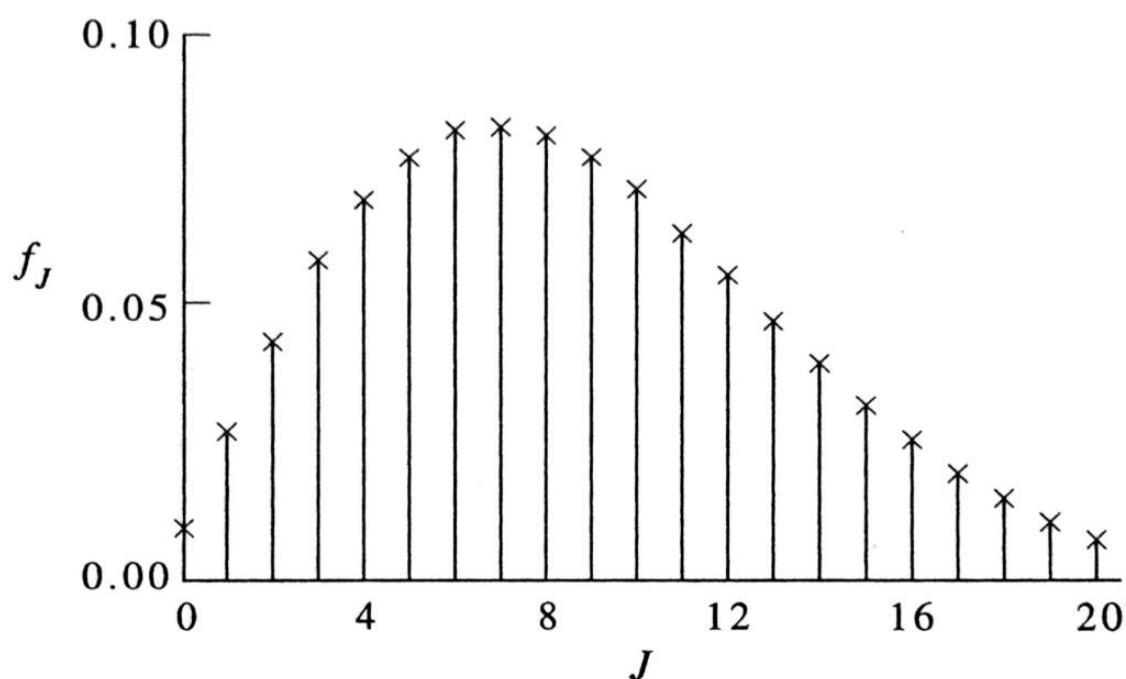


Figure 3.5: La fraction de molécules dans le $J^{\text{ème}}$ niveau rotationnel pour CO à 300 K

Contrairement au cas des niveaux vibrationnels, la plupart des molécules sont dans les niveaux rotationnels excités à des températures ordinaires. On peut estimer la valeur de J la plus probable par le traitement de l'équation 3.35 comme si J était continu et en faisant la dérivée par rapport à J égale à zéro pour avoir

$$J_{mp} \approx \left(\frac{T}{2\Theta_{rot}} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \quad (3.36)$$

Cette équation donne une valeur de 7 pour CO à 300 K (en accord avec la Figure 3.5).

On peut aussi utiliser l'équation 3.35 pour rationaliser les intensités observées des raies dans les branches P et R du spectre de vibration-rotation d'une molécule diatomique. On note aussi que l'enveloppe des lignes dans la figure 3.5 est similaire aux lignes des branches P et R vues dans le chapitre 1. La raison pour laquelle ces deux figures sont semblables est que les intensités des lignes rotationnelles sont proportionnelles au nombre de molécules dans le niveau rotationnel duquel la translation se fait. On voit donc que la forme des branches P et R reflète la population thermique des niveaux d'énergie de rotation.

3.6. Les fonctions de partition rotationnelle contiennent un nombre de symétrie

Même s'il n'est pas évident à partir de la dérivation de $q_{rot}(T)$, les équations 3.33 et 3.34 s'appliquent seulement aux molécules diatomiques hétéronucléaires. La raison sous-jacente est que la fonction d'onde d'une molécule diatomique homonucléaire doit avoir une certaine symétrie par rapport à l'échange des deux noyaux identiques dans la molécule. En particulier, si les deux noyaux ont des spins entiers (bosons), la fonction d'onde moléculaire doit être symétrique par rapport à l'échange des deux noyaux ; si les noyaux ont des spins demi-entier (fermions), la fonction d'onde moléculaire doit être antisymétrique. Cette exigence de symétrie a un effet très profond sur la population des niveaux d'énergie rotationnelle d'une molécule diatomique homonucléaire, qui peut être comprise seulement par une analyse minutieuse des propriétés générales de symétrie de la fonction d'onde d'une molécule diatomique. Cette analyse est quelque peu impliquée et ne sera donc pas donnée ici, mais on se contentera seulement du résultat. À des températures tel que $\Theta_{rot} \ll T$, qui, comme on l'a vu, s'applique à la plupart des molécules aux températures ordinaires, $q_{rot}(T)$ pour une molécule diatomique homonucléaire est

$$q_{rot}(T) = \frac{T}{2\Theta_{rot}} \quad (3.37)$$

On note que cette équation est la même que l'équation 3.34 pour une molécule diatomique hétéronucléaire à l'exception du facteur 2 qu'on voit au dénominateur. Ce facteur vient de la symétrie additionnelle pour les molécules diatomiques homonucléaires ; en particulier, une molécule diatomique

homonucléaire a deux orientations indiscernables. Il y a un axe double fois axe de symétrie perpendiculaire à l'axe internucléaire.

Les équations 3.34 et 3.37 peuvent être représentées par une seule équation en écrivant $q_{rot}(T)$ comme

$$q_{rot}(T) = \frac{T}{\sigma \Theta_{rot}} \quad (3.38)$$

où $\sigma = 1$ pour une molécule diatomique hétéronucléaire et 2 pour une molécule diatomique homonucléaire. Le facteur σ est appelé « nombre de symétrie » de la molécule et représente le nombre d'orientations discernables de la molécule.

Ayant étudié chaque contribution à la fonction de partition moléculaire d'une molécule diatomique, nous pouvons maintenant inclure l'approximation de l'oscillateur harmonique du rotateur rigide dans la fonction de partition d'une molécule diatomique pour obtenir

$$\begin{aligned} q(V, T) &= q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{elec} \\ &= \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot \frac{T}{\sigma \Theta_{rot}} \cdot \frac{e^{-\Theta_{vib}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{vib}/T}} \cdot g_{el} e^{D_e/k_B T} \end{aligned} \quad (3.39)$$

On rappelle que cette expression exige que $\Theta_{rot} \ll T$, que l'état fondamental électronique est le seul qui est peuplé, que le zéro de l'énergie électronique est considéré comme étant les atomes séparés au repos dans leur état électronique fondamental, et que le zéro de l'énergie pour l'état vibrationnel est pris au milieu du puits de potentiel internucléaire de l'état électronique le plus bas. À noter que seul q_{trans} est fonction de V , et que cette fonction est de la forme $f(T)V$, laquelle, comme on l'a déjà vu avant, et responsable de l'idéalité de l'équation d'état d'un gaz parfait.

Exemple 3-5:

Dériver une expression de l'énergie molaire d'un gaz parfait diatomique à partir de l'équation 3.39. Identifier chaque terme.

Solution :

On commence par

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!}$$

et

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} = N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

En utilisant l'équation 3.39 pour $q(V, T)$, on obtient

$$\ln q = \frac{3}{2} \ln T + \ln T - \frac{\Theta_{vib}}{2T} + \ln(1 - e^{-\Theta_{vib}/T}) + \frac{D_e}{k_B T} + \text{termes ne contenant pas } T$$

Par conséquent,

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T} + \frac{1}{T} + \frac{\Theta_{vib}}{2T^2} + \frac{(\Theta_{vib}/T^2)e^{-\Theta_{vib}/T}}{1 - e^{-\Theta_{vib}/T}} - \frac{D_e}{k_B T^2}$$

et sachant que $N = N_A$ et $N_A k_B = R$ pour une molécule, alors

$$\bar{U} = \frac{3}{2} RT + RT + R \frac{\Theta_{vib}}{2} + R \frac{\Theta_{vib} e^{-\Theta_{vib}/T}}{1 - e^{-\Theta_{vib}/T}} - N_A D_e \quad (3.40)$$

Le premier terme représente l'énergie translationnelle moyenne ($RT/2$ pour chacun des trois degrés de liberté), le deuxième terme représente l'énergie rotationnelle moyenne ($RT/2$ pour chacun des deux degrés de liberté), le troisième terme représente le point-zéro de l'énergie vibrationnelle, le quatrième terme l'énergie vibrationnelle moyenne en excès par rapport à l'énergie du point zéro, et le dernier terme reflète l'énergie électronique par rapport au zéro de l'énergie électronique qui a été considérée, c'est-à-dire les deux atomes séparés au repos dans leurs états électroniques fondamentaux.

La capacité calorifique est obtenu en différentiant l'équation 3.40 par rapport à T :

$$\frac{\bar{C}_V}{R} = \frac{5}{2} + \left(\frac{\Theta_{vib}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\Theta_{vib}/T}}{(1 - e^{-\Theta_{vib}/T})^2} \quad (3.41)$$

La Figure 2.3 présente une comparaison de l'équation 2.41 avec les données expérimentales pour l'oxygène. Le résultat est en bon accord et est typique de ceux des autres propriétés. Cet accord peut être considérablement amélioré en incluant les premières corrections du modèle de l'oscillateur du rotateur rigide. Celles-ci incluent les effets tels que la distorsion centrifuge et l'anharmonicité. La

considération de ces effets introduit un nouveau set de constantes moléculaires, toutes pouvant être déterminées par des mesures spectroscopiques et sont consignées dans des tables. L'utilisation de tels paramètres additionnels à partir des données spectroscopiques peut donner des valeurs calculées de la capacité calorifique qui sont en fait plus précises que les mesures calorimétriques.

CHAPITRE 4: FONCTION DE PARTITION DE GAZ DE MOLÉCULES POLYATOMIQUES (PLUS DE 2 ATOMES)

4.1. La fonction de partition vibrationnelle d'une molécule polyatomique est le produit des fonctions de partition pour un oscillateur harmonique et pour chaque coordonnée normale

La discussion à la section 3.3 pour les molécules diatomiques s'applique aussi bien pour les molécules polyatomiques, et donc

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!}$$

Comme auparavant, le nombre d'états d'énergie translationnels seul est suffisant pour garantir que le nombre d'états d'énergie disponibles pour n'importe quelle molécule est beaucoup plus élevé que le nombre de molécules dans le système.

Comme pour les molécules diatomiques, on utilise l'approximation de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide. Ceci nous permet de séparer le mouvement rotationnel du mouvement vibrationnel de la molécule, et donc on peut alors traiter chacun de ces mouvements séparément. Les deux problèmes sont un peu plus compliqués pour les molécules polyatomiques que pour les molécules diatomiques. Néanmoins, on peut écrire l'analogie polyatomique de l'équation 3.19 :

$$Q(N, V, T) = \frac{(q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{elec})^N}{N!} \quad (4.1)$$

Dans l'équation 4.1, q_{trans} est donné par

$$q_{trans}(V, T) = \left[\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right]^{3/2} V \quad (4.2)$$

où M est la masse totale de la molécule. On choisit comme énergie zéro les n atomes complètement séparés dans leurs états électroniques fondamentaux. Par conséquent, l'énergie de l'état fondamental électronique est $-D_e$, et donc la fonction de partition électronique est

$$q_{elec} = g_{el} e^{D_e/k_B T} + \dots \quad (4.3)$$

Pour calculer $Q(V,N,T)$, on doit d'abord investiguer pour q_{rot} et q_{vib} .

Nous avons appris dans le premier chapitre que le mouvement de vibration d'une molécule polyatomique peut être exprimé en termes de coordonnées normales. En introduisant les coordonnées normales, le mouvement de vibration d'une molécule polyatomique peut être exprimé comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants. Par conséquent, l'énergie vibrationnelle d'une molécule polyatomique peut être écrite comme

$$\varepsilon_{\text{vib}} = \sum_{j=1}^{\alpha} \left(v_j + \frac{1}{2} \right) h\nu_j \quad v_j = 0, 1, 2, \dots \quad (4.4)$$

où ν_j est la fréquence vibrationnelle associée au $j^{\text{ème}}$ mode normal et α le nombre de degrés de liberté vibrationnelle ($3n-5$ pour une molécule linéaire et $2n-6$ pour une molécule non linéaire, où n est nombre d'atomes dans la molécules). Et puisque le nombre de modes normaux sont indépendants,

$$q_{\text{vib}} = \prod_{j=1}^{\alpha} \frac{e^{-\Theta_{\text{vib},j}/2T}}{(1 - e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T})} \quad (4.5)$$

$$e_{\text{vib}} = Nk_B \sum_{j=1}^{\alpha} \left(\frac{\Theta_{\text{vib},j}}{2} + \frac{\Theta_{\text{vib},j} e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}} \right) \quad (4.6)$$

et

$$C_{V,\text{vib}} = Nk_B \sum_{j=1}^{\alpha} \left(\frac{\Theta_{\text{vib},j}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}}{(1 - e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T})^2} \quad (4.7)$$

où $\Theta_{\text{vib},j}$ est une température vibrationnelle caractéristique définie par

$$\Theta_{\text{vib},j} = \frac{h\nu_j}{k_B} \quad (4.8)$$

Le Tableau 4.1 contient les valeurs de $\Theta_{\text{vib},j}$ pour plusieurs molécules polyatomiques.

Tableau 4.1: Valeurs des températures de rotation caractéristiques, les températures de vibration caractéristiques, D_0 pour l'état fondamental et σ le nombre de symétrie, pour quelques molécules polyatomiques. Le nombre entre parenthèses indique le degré de dégénérescence de ce mode.

Molecule	$\Theta_{\text{rot}}/\text{K}$	$\Theta_{\text{vib},j}/\text{K}$	$D_0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	σ
CO ₂	0.561	3360, 954(2), 1890	1596	2
H ₂ O	40.1, 20.9, 13.4	5360, 5160, 2290	917.6	2
NH ₃	13.6, 13.6, 8.92	4800, 1360, 4880(2), 2330(2)	1158	3
ClO ₂	2.50, 0.478, 0.400	1360, 640, 1600	378	2
SO ₂	2.92, 0.495, 0.422	1660, 750, 1960	1063	2
N ₂ O	0.603	3200, 850(2), 1840	1104	1
NO ₂	11.5, 0.624, 0.590	1900, 1080, 2330	928.0	2
CH ₄	7.54, 7.54, 7.54	4170, 2180(2), 4320(3), 1870(3)	1642	12
CH ₃ Cl	7.32, 0.637, 0.637	4270, 1950, 1050, 4380(2) 2140(2), 1460(2)	1551	3
CCl ₄	0.0823, 0.0823, 0.0823	660, 310(2), 1120(3), 450(3)	1292	12

Exemple 4-1:

Calculer la contribution de chaque mode normal à la capacité calorifique de CO₂ à 400 K

Solution :

Les valeurs de $\Theta_{\text{vib},j}$ sont données dans le Tableau 4.1. On note que le mode $\Theta_{\text{vib},j} = 954 \text{ K}$ (mode de déformation ou bending mode) est doublement dégénéré.

Pour $\Theta_{\text{vib},j} = 954 \text{ K}$
Mode de déformation ou bending mode

$$\frac{\bar{C}_{v,j}}{R} = \left(\frac{954}{400}\right)^2 \frac{e^{-954/400}}{(1 - e^{-954/400})^2} = 0.635$$

Pour $\Theta_{\text{vib},j} = 1890 \text{ K}$
Mode élongation symétrique ou asymmetric stretch

$$\frac{\bar{C}_{v,j}}{R} = \left(\frac{1890}{400}\right)^2 \frac{e^{-1890/400}}{(1 - e^{-1890/400})^2} = 0.202$$

Pour $\Theta_{\text{vib},j} = 3360 \text{ K}$
Mode élongation symétrique ou symmetric stretch

$$\frac{\bar{C}_{v,j}}{R} = \left(\frac{3360}{400}\right)^2 \frac{e^{-3360/400}}{(1 - e^{-3360/400})^2} = 0.016$$

La capacité calorifique vibrationnelle totale à $T=400$ K est

$$\frac{\bar{C}_{v,vib}}{R} = 2(0.635) + 0.202 + 0.016 = 1.488$$

$$\bar{C}_{v,vib} = 1.488 \times R = 1.488 \times 8.314 = 12.371 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$$

On note que la contribution de chaque mode diminue avec l'augmentation de $\Theta_{vib,j}$. Parce que $\Theta_{vib,j}$ est proportionnel à la fréquence du mode, cela exige des températures élevées pour exciter les modes avec de grandes valeurs de $\Theta_{vib,j}$. La Figure 4.1 montre la contribution apportée par chaque mode du CO_2 à la capacité calorifique molaire de 200 K à 2000 K.

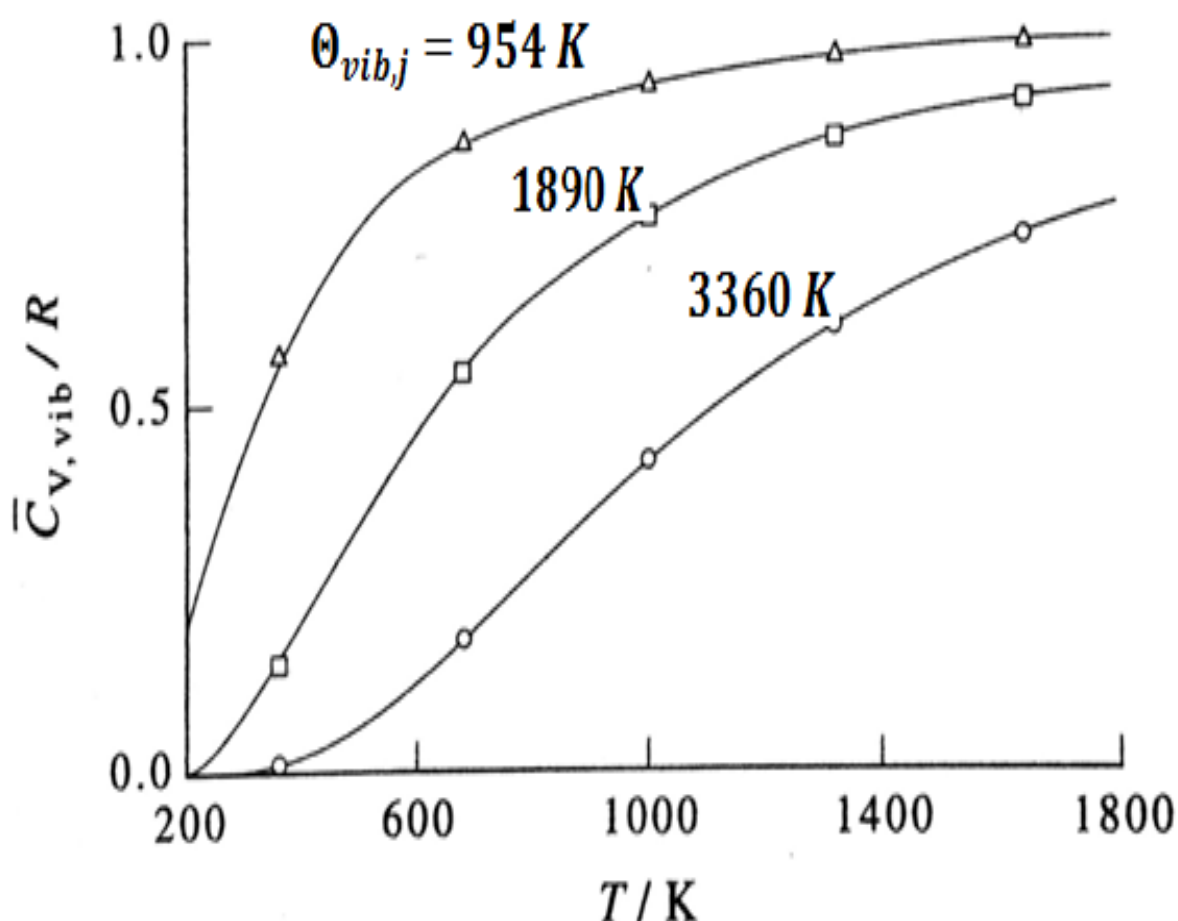


Figure 4.1: La contribution de chaque mode normal à la capacité calorifique vibrationnelle de CO_2 pour $\Theta_{vib,j} = 954$ K (courbe en triangles), $\Theta_{vib,j} = 1890$ K (courbe en carrés) et $\Theta_{vib,j} = 3360$ K (courbe en cercles). À une température donnée, les modes avec $\Theta_{vib,j}$ ou ν_j petit contribuent plus.

4.2. La forme de la fonction de partition rotationnelle des molécules polyatomiques dépend de la forme de la molécule

Dans cette section, il sera discuté de la fonction de partition rotationnelle des molécules polyatomiques. Considérons en premier, une molécule polyatomique linéaire. Dans l'approximation du rotateur rigide, les énergies et les dégénérescences d'une molécule polyatomique linéaire sont les mêmes que pour les molécules diatomiques,

$$\varepsilon_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{8\pi^2 I}$$

avec $J=0,1,2,\dots$ et $g_J = 2J + 1$

Dans ce cas, le moment d'inertie I est égale à

$$I = \sum_{j=1}^n m_j d_j^2$$

Où d_j est la distance entre le $J^{\text{ème}}$ noyau et le centre de masse de la molécule. Par conséquent, la fonction de partition rotationnelle d'une molécule polyatomique linéaire est la même que celle d'une molécule diatomique, cad

$$q_{rot} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \Theta_{rot}} \quad (4.9)$$

Tout comme avant, on a introduit un nombre de symétrie, qui est égale à un pour les molécules non symétriques telles que N_2O et COS , et égale à 2 pour les molécules symétriques telles que CO_2 et C_2H_2 . On rappelle que le nombre de symétrie est le nombre de différentes façons que la molécule peut effectuer une rotation qui l'amène dans une configuration indiscernable de la configuration originale.

Dans le premier chapitre, on a vu que les propriétés rotationnelles des molécules polyatomiques non linéaires dépendent des amplitudes de leurs moments d'inertie. Si tous les trois moments d'inertie principaux sont égaux, la molécule est dite « *top sphérique* ». Si seulement deux des trois sont égaux, la molécule est dite « *top symétrique* ». Si tous les trois sont différents, la molécule est dite « *top asymétrique* ». Tout comme nous avons défini la température rotationnelle caractéristique d'une molécule diatomique par l'équation 3.32, $\Theta_{rot} = \hbar^2 / 2Ik_B$, on définit trois températures rotationnelles caractéristiques en termes de trois moments d'inertie principaux selon

$$\Theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I_j k_B} \quad j=A,B,C \quad (4.10)$$

Par conséquent, on aura les trois cas variés suivants :

$$\begin{aligned} \Theta_{rot,A} &= \Theta_{rot,B} = \Theta_{rot,C} && \text{Top sphérique} \\ \Theta_{rot,A} &= \Theta_{rot,B} \neq \Theta_{rot,C} && \text{Top symétrique} \\ \Theta_{rot,A} &\neq \Theta_{rot,B} \neq \Theta_{rot,C} && \text{Top asymétrique} \end{aligned}$$

Le problème de mécanique quantique pour un top sphérique peut être résolu avec exactitude pour donner comme solution

$$\begin{aligned} \varepsilon_J &= \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} && J=0,1,2,3,\dots \\ g_J &= (2J+1)^2 \end{aligned} \quad (4.11)$$

La fonction de partition rotationnelle est

$$q_{rot}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)^2 e^{-\hbar^2 J(J+1)/2Ik_B T} \quad (4.12)$$

Pour presque tous les top-sphériques, $\Theta_{rot} \ll T$ aux températures ordinaires, donc on peut convertir la somme dans l'équation 4.12 en une intégrale

$$q_{rot}(T) = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} (2J+1)^2 e^{-\Theta_{rot} J(J+1)/T} dJ$$

On remarque que le nombre de symétries σ a été inclus dans l'intégrale. Pour $\Theta_{rot} \ll T$ les J les plus important sont les plus élevés et donc on peut négliger 1 comparer à J dans l'intégrant de l'expression de $q_{rot}(T)$ pour obtenir

$$q_{rot}(T) = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} 4J^2 e^{-\Theta_{rot} J^2/T} dJ$$

Si on fait $\Theta_{rot}/T = a$, on peut alors écrire

$$q_{rot}(T) = \frac{4}{\sigma} \int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx$$

$$= \frac{4}{\sigma} \frac{1}{4a} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

Ou, après substitution de a par Θ_{rot}/T ,

$$q_{rot}(T) = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T}{\Theta_{rot}}\right)^{3/2} \quad \text{Top-sphérique} \quad (4.13)$$

Les expressions correspondantes pour le top-symétrique et le top-asymétrique sont

$$q_{rot}(T) = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T}{\Theta_{rot,A}}\right) \left(\frac{T}{\Theta_{rot,C}}\right)^{1/2} \quad \text{Top-symétrique} \quad (4.14)$$

$$\text{et } q_{rot}(T) = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_{rot,A} \Theta_{rot,B} \Theta_{rot,C}}\right)^{1/2} \quad \text{Top-asymétrique} \quad (4.15)$$

Voyez comment l'équation 4.15 est réduite à l'équation 4.14 quand $\Theta_{rot,A} = \Theta_{rot,B}$ et comment les deux équation 4.14 et 4.15 sont réduites à l'équation 4.13 quand $\Theta_{rot,A} = \Theta_{rot,B} = \Theta_{rot,C}$. Le Tableau 4.2 contient les valeurs de $\Theta_{rot,A}$, $\Theta_{rot,B}$, et $\Theta_{rot,C}$ pour plusieurs molécules polyatomiques.

Tableau 4.2. Contributions vibrationnelles à la capacité molaire de quelques molécules polyatomiques de différentes formes à 300 K.

Molécule	$\Theta_{vib,j}/K$	Dégénérescence	Contribution vibrationnelle à $\bar{C}_V$	$\bar{C}_{V,vib}/R$	Total $\bar{C}_V/R$ Calculée	Total $\bar{C}_V/R$ Exptl
CO ₂	1890	1	0.073	0.99	3.49	3.46
	3360	1	0.000			
	954	1	0.458			
N ₂ O	184	1	0.082	1.15	2.65	
	3200	1	0.003			
	850	2	0.533			
NH ₃	4800	1	0.000	0.28	3.28	
	1360	1	0.226			
	4880	2	0.000			
	2330	2	0.026			
CH ₄	4170	1	0.000	0.30	3.30	3.46
	2180	2	0.037			
	4320	3	0.000			
	1870	3	0.077			
H ₂ O	2290	1	0.028	0.03	3.03	3.01
	5160	1	0.000			
	5360	1	0.000			

L'énergie rotationnelle molaire moyenne pour une molécule non linéaire est

$$\begin{aligned}\bar{U}_{rot} &= N_A k_B T^2 \left(\frac{d \ln q_{rot}(T)}{dT} \right) \\ &= RT^2 \left(\frac{d \ln T^{3/2}}{dT} \right) = \frac{3}{2} RT\end{aligned}$$

ou $RT/2$ pour chacun des trois degrés de liberté, et $\bar{C}_{V,rot} = 3R/2$.

4.3. Capacités calorifiques molaires: comparaison des valeurs calculées avec les valeurs expérimentales

À ce stade, on est maintenant en mesure d'utiliser les résultats des Sections 4.1 et 4.2 pour $q_{rot}(T)$ construite pour des molécules polyatomiques. Pour un gaz parfait d'une molécule polyatomique, $q_{rot}(T)$ est le produit des équations 4.2, 4.9, 4.5 et 4.3

$$q(V, T) = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{T}{\sigma \Theta_{rot}} \left(\prod_{j=1}^{3n-5} \frac{e^{-\Theta_{vib,j}/2T}}{(1 - e^{-\Theta_{vib,j}/T})} \right) g_{el} e^{D_e/k_B T} \quad (4.16)$$

L'énergie est

$$\frac{U}{N k_B T} = \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \left[\sum_{j=1}^{3n-5} \left(\frac{\Theta_{vib,j}}{2T} + \frac{\frac{\Theta_{vib,j}}{T}}{e^{\frac{-\Theta_{vib,j}}{T}} - 1} \right) \right] - \frac{D_e}{k_B T} \quad (4.17)$$

et la capacité calorifique est égale à

$$\frac{C_V}{N k_B} = \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \sum_{j=1}^{3n-5} \left(\frac{\Theta_{vib,j}}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{-\Theta_{vib,j}}{T}}}{\left(1 - e^{\frac{-\Theta_{vib,j}}{T}} \right)^2} \quad (4.18)$$

Pour un gaz parfait de molécules polyatomiques non linéaires

$$q(V, T) = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_{rot,A} \Theta_{rot,B} \Theta_{rot,C}} \right)^{1/2} \times \left[\prod_{j=1}^{3n-6} \frac{e^{-\Theta_{vib,j}/2T}}{(1 - e^{-\Theta_{vib,j}/T})} \right] g_{el} e^{D_e/k_B T} \quad (4.19)$$

L'énergie est

$$\frac{U}{N k_B T} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \left[\sum_{j=1}^{3n-6} \left(\frac{\Theta_{vib,j}}{2T} + \frac{\frac{\Theta_{vib,j}}{T}}{e^{\frac{-\Theta_{vib,j}}{T}} - 1} \right) \right] - \frac{D_e}{k_B T} \quad (4.20)$$

et enfin la capacité calorifique

$$\frac{C_V}{N k_B} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \sum_{j=1}^{3n-6} \left(\frac{\Theta_{vib,j}}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{-\Theta_{vib,j}}{T}}}{\left(1 - e^{\frac{-\Theta_{vib,j}}{T}} \right)^2} \quad (4.21)$$

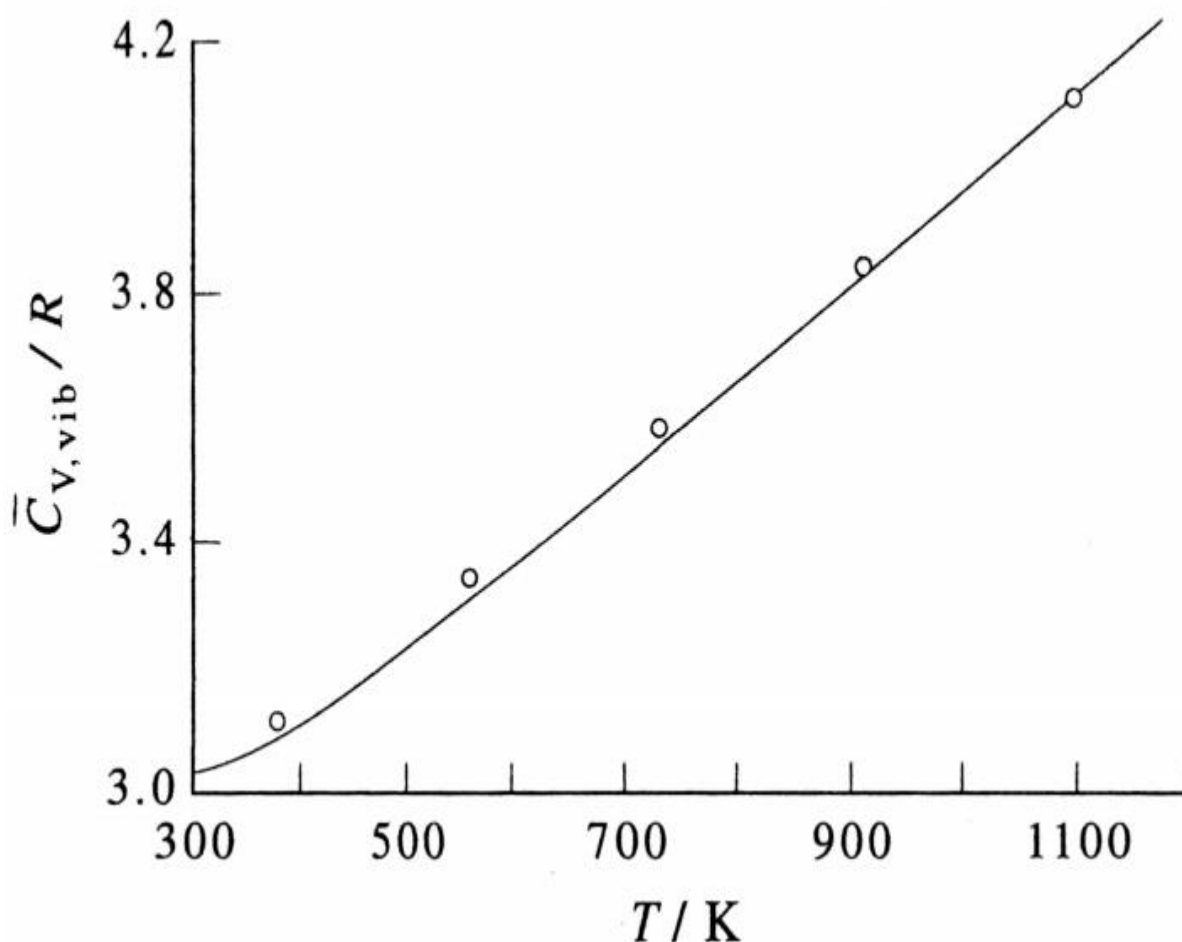


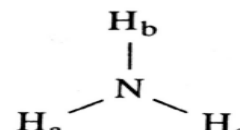
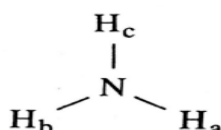
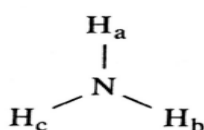
Figure 4.2: Courbes des capacités molaires de l'eau-gaz calculées (courbe pleine) à partir de l'équation 4.21 et les valeurs expérimentales (cercles), de 300 K à 1200 K.

Exemple 4-2:

Quel est le nombre de symétrie de l'ammoniac NH_3 ?

Solution:

L'ammoniac est une molécule pyramidal trigonale et a trois orientations non discernables comme on peut le voir sur les structures ci-bas avec un axe de symétrie d'ordre trois



Par conséquent, le nombre de symétrie est *trois* (3).

Exemple 4-3 :

Calculer la capacité calorifique molaire de l'eau-gaz à 300 K.

Solution:

Nous utilisons l'équation 4.21 avec $\Theta_{vib,j} = 2290\text{ K}$, 5160 K et 5360 K (Tableau 4.2). Pour $\Theta_{vib,j} = 2290\text{ K}$, $\Theta_{vib,j} = 5160\text{ K}$, et $\Theta_{vib,j} = 5360\text{ K}$, on a respectivement

$$\frac{\bar{C}_{v,j}}{R} = \left(\frac{2290}{300}\right)^2 \frac{e^{2290/300}}{(e^{2290/300} - 1)^2} = 0.0282$$

$$\frac{\bar{C}_{v,j}}{R} = \left(\frac{5160}{300}\right)^2 \frac{e^{5160/300}}{(e^{5160/300} - 1)^2} = 1.003 \times 10^{-5}$$

$$\frac{\bar{C}_{v,j}}{R} = \left(\frac{5360}{300}\right)^2 \frac{e^{5360/300}}{(e^{5360/300} - 1)^2} = 5.555 \times 10^{-6}$$

La capacité calorifique molaire totale de l'eau à 300 K devient,

$$\frac{\bar{C}_v}{R} = \left(\frac{3}{2} + \frac{3}{2}\right) + 0.0282 + 1.003 \times 10^{-5} + 5.555 \times 10^{-6} = 3.028$$

Valeur qui a été arrondie à 3.03 pour H₂O gaz dans la colonne 6 du tableau 4.2 et en accord avec la valeur expérimentale qui est 3.011(3.01 dans colonne 7). On note que les degrés de liberté vibrationnels contribuent pour très peu à la capacité calorifique molaire de l'eau à 300 K. Les valeurs calculées et les valeurs expérimentales à 1000 K sont respectivement de 3.948 et 3.952.

On peut voir que les contributions vibrationnelles sont loin de leurs limites de haute température et qu'il y a un bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de $\bar{C}_v/R$. Un calcul pour plus de molécules compliquées pourrait montrer un accord similaire.

REFERENCES

- [1] Thermodynamique : Eléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique. Par René Gaboriau. Editions Ellipses
- [2] Thermodynamique et Matériaux. Par Jacques Mesplède. Editions Boreal
- [3] Physical Chemistry: A molecular approach. Donald A. McQuarrie and John D. Simon. University Sciences Books edition
- [4] Levine I.N. Quantum Chemistry, 7th Edition, 2013.