Travaux dirigés de physique statistique
PA 102
Chaleur molaire de rotation des molécules hétérogènes

Exercice 1

En première approximation le mouvement de rotation d'une molécule diatomique autour de son centre de gravité peut être assimilé à celui d'une haltère rigide autour de ce point. La mécanique quantique nous apprend que dans le cas hétéromoléculaire, le moment cinétique $\overrightarrow{L}$ d'une telle haltère est quantifié :

— son module L ne peut prendre que les valeurs $L_j = \hbar\sqrt{j\,(j+1)}$ ou j est un nombre entier positif ou nul.

— la projection L_z de ce moment cinétique sur un axe z est caractérisée par j : ses valeurs possibles sont $L_z = m\hbar$ avec $m = -j, -j+1, \cdots, j-1, j$.

On note μ la masse réduite des deux molécules constituant l'haltère et r_e la distance moyenne entre les deux masses à l'équilibre. L'énergie cinétique de rotation ε_j de la molécule ne dépend que de j, on a

$$\varepsilon_j = \frac{L^2}{2I} = \frac{j\,(j+1)\,h^2}{8\pi^2 I} = j\,(j+1)\,k\theta_r \qquad \text{avec } I = \mu r_e^2 \text{ et } \theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 kI}$$

On considère un gaz de N molécules d'hydrogène deutéré HD, on suppose que ce gaz suit la statistique de Maxwell-Boltzmann. L'énergie d'une molécule de ce gaz est donc la somme de son énergie cinétique de translation $\varepsilon_t = p^2/2m$ et de son énergie de rotation ε_j. On note g_t la dégénérescence d'un niveau d'énergie de translation et g_{jr} celle d'un niveau de rotation.

1. Montrer que la fonction de partition d'une molécule de ce gaz peut se mettre sous la forme d'un produit de deux fonctions de partitions l'une de translation Z_t et l'autre de rotation Z_r.
2. Montrer que l'énergie totale et la chaleur molaire à volume constant du gaz se séparent en deux contributions l'une de translation et l'autre de rotation.
3. On pose $u = \theta_r/T$.. Dans la limite $u \to 0$, déterminer l'expression de Z_r à $o\,(u)$. On pourra se servir de la formule de sommation d'Euler-Mac Laurin

$$\sum_{n=0}^{\infty} f\,(n) = \int_O^{\infty} f\,(x)\,dx + \frac{1}{2}f\,(0) - \frac{1}{12}f'\,(0) + \frac{1}{720}f^{(3)}\,(0) - \frac{1}{30240}f^{(5)}\,(0) + \cdots$$

4. En déduire le développement asymptotique de $c_{v,\mathrm{rot}}$ pour ce gaz lorsque $T \to +\infty$.
5. Déterminer une approximation de la fonction de distribution dans la limite $T \ll \theta_r$. En déduire que $c_{v,\mathrm{rot}}$ présente un maximum global $c_{v,\mathrm{rot,\,max}} > R$.