

Gaz parfait : Ensemble de particules n'interagissant que par chocs entre elles ou avec l'enceinte les contenant.  
Suit la statistique de Maxwell-Boltzmann corrigée.

**Cas monoatomique (translation uniquement)**

Particules de masse  $m$ , dans un volume  $V$ .

**3 degrés de liberté** (translation selon les directions  $x_1, x_2$  ou  $x_3$ )

Pour déterminer complètement  $Z$ , on utilise la mécanique quantique. On suppose ici que le volume  $V$  occupé par le gaz est une boîte parallélépipédique de côtés  $a_1, a_2, a_3$  (de sorte que  $a_1 a_2 a_3 = V$ ). Les particules du gaz sont libres de toute interaction, on considère donc **une** particule **libre** d'énergie  $\epsilon$  dans la boîte. En mécanique quantique, on la modélise par une fonction d'onde stationnaire  $\psi(x)$ .

Pour calculer les énergies possibles pour la particule, on résout l'équation de Schrödinger dans la boîte, en cherchant des solutions à variables séparées

$$\psi(x) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\psi_3(x_3)$$

Conditions aux limites :  $\psi(x)$  nulle sur les bords de la boîte (car la particule ne sort pas du volume  $V$ ).

On en déduit les différentes énergies possibles (qui sont quantifiées).

**Température de translation** (direction  $i \in 1, 2, 3$ )

$$\theta_{t,i} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mk a_i^2}$$

**Niveaux d'énergie et dégénérescences**

$$\epsilon_{t,n_1,n_2,n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2} \right) = k \left( \theta_{t,1} n_1^2 + \theta_{t,2} n_2^2 + \theta_{t,3} n_3^2 \right) \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{N}^* \quad g_{t,n_1,n_2,n_3} = 1$$

**Fonction de partition de translation (pour  $\theta_{t,i} \ll T$ )**

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

On déduit de  $Z_t$  les différentes grandeurs thermodynamiques, grâce à leur expression en fonction de  $Z$  pour la distribution de Maxwell-Boltzmann corrigée (voir poly page 31)

**Cas diatomique : rotation**

Rotation d'une molécule diatomique : modélisée par la rotation d'une haltère rigide de masse réduite  $\mu$ , les 2 masses étant séparées par la distance  $r_e$ . Là encore, besoin de la mécanique quantique.

**2 degrés de liberté supplémentaires** (rotation autour des 2 axes autres que celui de la molécule)

Moment d'inertie :  $I = \mu r_e^2$

Opérateur moment angulaire :  $\hat{L}$

Opérateur moment angulaire projeté selon un axe  $z$  :  $\hat{L}_z$

Valeurs propres :  $L_j = \hbar \sqrt{j(j+1)} \quad j \in \mathbb{N}$

Valeurs propres (à  $j$  fixé) :  $\hbar m \quad m \in \{-2j, \dots, 2j\}$

**Température de rotation**

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 k I}$$

**Niveaux d'énergie et dégénérescences**

$$\epsilon_{r,j} = \frac{L_j^2}{2I} = j(j+1)k\theta_r \quad j \in \mathbb{N} \quad g_{r,j} = 2j+1$$

**Cas diatomique : vibration**

Vibration d'une molécule diatomique : modélisée par un oscillateur harmonique quantique 1D, vibrant à la pulsation  $\omega$ .

**2 degrés de liberté supplémentaires** (énergie cinétique et énergie potentielle de l'oscillateur harmonique quantique)

**Température de vibration**

$$\theta_v = \frac{\hbar \omega}{k}$$

**Niveaux d'énergie et dégénérescences**

$$\epsilon_{v,i} = \left( i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = \left( i + \frac{1}{2} \right) k \theta_v \quad i \in \mathbb{N} \quad g_{v,i} = 1$$

### Importance des températures $\theta$ de translation, rotation, vibration

On note  $x$  les degrés de liberté du système associés soit à la translation suivant telle ou telle direction ( $x = t, 1$  ou  $x = t, 2$  ou  $x = t, 3$ ), soit à la rotation ( $x = r$ ), soit à la vibration ( $x = v$ ). On note  $\theta_x$  la température associée.

- L'énergie d'agitation thermique du système est de l'ordre de grandeur de  $kT$ .
- L'écart entre les niveaux d'énergie créés par le degré de liberté  $x$  est de l'ordre de grandeur de  $k\theta_x$ .

Donc :

- **Si**  $T \ll \theta_x$ , l'énergie d'agitation thermique est insuffisante pour permettre aux particules de gravir ces niveaux d'énergie. La contribution des degrés de liberté  $x$  aux grandeurs thermodynamiques du système sera négligeable.
- **Si**  $T \sim \theta_x$  **ou**  $T \gg \theta_x$ , les niveaux d'énergie des degrés de liberté associés à  $\theta_x$  pourront être peuplés grâce à l'agitation thermique.

De plus, la fonction de partition  $Z$  (et, par extension, les grandeurs thermodynamiques) s'exprime en fonction du rapport

$$u = \frac{\theta_x}{T}$$

On étudie plus particulièrement les régimes  $T \ll \theta_x$  et  $T \gg \theta_x$  (cas limites où  $u$  tend vers 0 ou  $+\infty$ ). Dans ces cas, l'expression de  $Z$  et des grandeurs thermodynamiques en fonction de  $u$  se simplifie à l'aide d'un développement limité.

---

### Exemple : gaz parfait classique diatomique, composé de molécules de dihydrogène $H_2$

L'application numérique donne

$$\begin{aligned}\theta_{t,1} \simeq \theta_{t,2} \simeq \theta_{t,3} &\simeq 10^{-16} K \\ \theta_r &\simeq 85 K \\ \theta_v &\simeq 6215 K\end{aligned}$$

$T$  est toujours beaucoup plus grande que les températures de translation (les températures les plus basses jamais atteintes en laboratoire sont de l'ordre de  $10^{-10} K$ ...). La translation doit donc toujours être prise en compte.

À température ambiante ( $\simeq 300 K$ ), il faut prendre également en compte la rotation, mais la vibration peut être négligée.