

Aspects thermodynamiques de la rotation, de la vibration et de la translation dans les molécules

Yann MONCEAUX

Table des matières

Introduction	1
1 Position du problème et traitement classique	1
1.1 Position du problème	1
1.2 Traitement classique	3
2 Fonction de partition et gel des degrés de libertés	3
2.1 Translation	4
2.2 Rotation	4
2.3 Vibration	6
3 Limites du modèle	8
Conclusion	9
Questions	9
Remarques	10
Bibliographie	10

Niveau : L3

Prérequis :

- Ensemble canonique
- fonction de partition
- capacité calorifique
- théorème d'équirépartition de l'énergie
- approximation de Maxwell-Boltzmann

Introduction

Lorsqu'on étudie le modèle du gaz parfait on s'intéresse souvent simplement aux mouvements de translation des molécules qui constituent le gaz dans un premier temps. Mais le problème peut être beaucoup plus compliqué si on considère les mouvements internes, de rotation et de vibration. C'est ce qu'on va étudier au cours de cette leçon.

1 Position du problème et traitement classique

1.1 Position du problème

On considère un gaz parfait, constitué de N molécules dans un volume V . Ce gaz est en contact avec un thermostat à la température T . Les molécules du gaz sont diatomiques et hétéronucléaires.

On se place donc dans le formalisme canonique. On se placera également dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann, pour déterminer la fonction de partition totale du gaz de façon approchée à partir de celle d'une molécule.

Par ailleurs, l'énergie des électrons étant de l'ordre de l'eV, la température électronique correspondante est telle que $k \times T_e = 1\text{eV}$ d'où $T_e \approx 12000\text{K}$. On se placera à des températures faibles devant cette température caractéristique. Cela revient à dire qu'on ne s'intéressera pas à la dynamique des électrons, qui est découplée de celle des noyaux. La présence des électrons sera modélisée par un potentiel effectif.

Dans ce cadre de travail, en indiquant les deux noyaux par 1 et 2 on peut écrire que l'hamiltonien de la molécule est :

$$H_{\text{molécule}} = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V_{\text{liaison}}(||\vec{r}_1 - \vec{r}_2||)$$

Les deux premiers termes correspondent à l'énergie cinétique des noyaux, le dernier à l'énergie de la liaison, qui est la résultante de différents termes d'interactions Coulombiennes et d'énergie des électrons.

On peut le réécrire $H_{\text{molécule}} = \frac{\vec{P}^2}{2m_{\text{tot}}} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} + V_{\text{liaison}}(||\vec{r}||)$

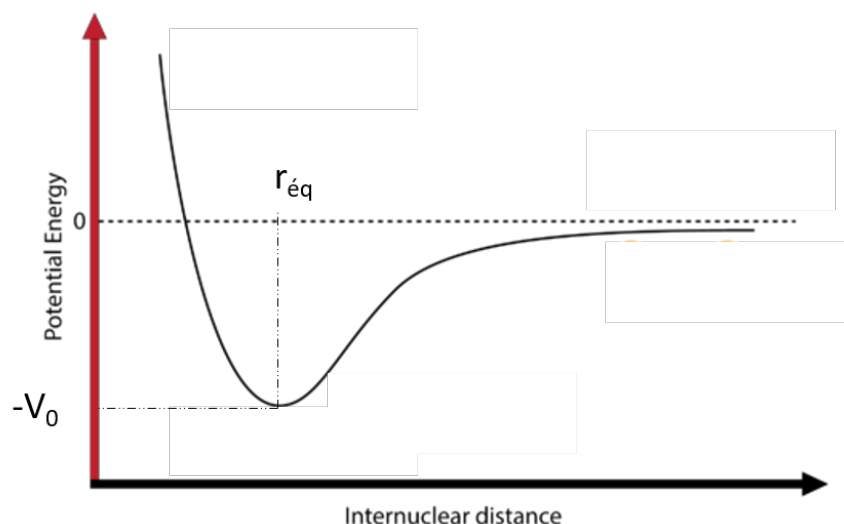
où l'on a introduit les grandeurs suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \text{ l'impulsion totale} \\ m_{tot} = m_1 + m_2 \text{ la masse totale} \\ \mu = \frac{1}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}} \text{ la masse réduite} \\ \frac{\vec{p}}{\mu} = \frac{\vec{p}_1}{m_1} - \frac{\vec{p}_2}{m_2} \text{ qui définit l'impulsion relative} \\ \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \text{ la position relative} \end{array} \right.$$

Le premier terme du Hamiltonien correspond à la translation du centre de masse. On a donc découplage exact entre la translation du centre de masse et les variables relatives qui vont concerner la rotation et la vibration de la molécule.

On va maintenant procéder à des approximations pour pouvoir traiter le problème :

L'énergie de la liaison $V_{liaison}$ a l'allure suivante :



Si le potentiel est très piqué autour de la position d'équilibre et/ou on se place au fond du puits, on peut faire une approximation harmonique du potentiel :

$$V_{liaison}(r) \approx -V_0 + \frac{1}{2}\mu\omega^2(r - r_{eq})^2$$

Par ailleurs si les échelles de temps de la rotation et de la vibration sont très différentes on peut découpler les 2 : on considère d'une part les mouvements de vibration de la molécule, et d'autre part la rotation est approximée par un rotateur rigide de longueur r_{eq} .

On peut alors écrire l'hamiltonien d'une molécule comme :

$$H_{molecule} = \frac{\vec{P}^2}{2m_{tot}} + \frac{\vec{p}_{rot}^2}{2\mu} + \frac{\vec{p}_r^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2(r - r_{eq})^2 - V_0$$

L'hamiltonien est entièrement découpé pour la translation, la rotation et la vibration. Le premier terme est de translation, le second de rotation et les deux suivants de vibration.

(Rq : J'ai passé beaucoup de temps sur cette première sous-partie en écrivant beaucoup au tableau car c'était important pour moi de bien détailler toutes les approximations qu'on faisait avant de traiter le problème).

1.2 Traitement classique

On va commencer par traiter classiquement le problème, i.e on se place à haute température.

Le traitement classique du rotateur rigide, si on se place en coordonnées sphériques, donne que $H_{rot} = \frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2(\theta)})$ où on a introduit I le moment d'inertie de la molécule. Les termes p_θ et p_ϕ correspondent aux moments conjugués et sont homogènes à des moments cinétiques.

On voit donc que la contribution de la rotation à l'hamiltonien contient 2 termes quadratiques.

Finalement on voit que l'hamiltonien contient : 3 termes quadratiques pour la translation (impulsions selon 3 directions x,y,z), 2 termes quadratiques pour la rotation et 2 pour la vibration.

Le théorème d'équipartition de l'énergie donne que l'énergie moyenne pour une molécule est alors $\langle E \rangle_{molecule} = \frac{7}{2}k_B T$, car 7 termes quadratiques dans l'hamiltonien.

L'énergie moyenne pour le gaz est donc $\langle E \rangle_{molecule} = \frac{7}{2}Nk_B T$

On peut en déduire la capacité calorifique $C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{7}{2}Nk_B$. Classiquement, on s'attend donc à trouver une capacité calorifique de $\frac{7}{2}Nk_B$. On s'intéresse à cette grandeur car elle peut se mesurer.

Expérimentalement, à température ambiante on trouve plutôt $C_v \approx \frac{5}{2}Nk_B$. A température ambiante le traitement classique n'est donc pas valide ! On va traiter le problème plus en détail pour comprendre pourquoi.

2 Fonction de partition et gel des degrés de libertés

On reste toujours dans l'approximation du rotateur rigide, et le découplage entre rotation et vibration.

On va utiliser l'approximation de Maxwell-Boltzmann qui donne la fonction de partition totale du gaz par $Z = \frac{z_{molecule}^N}{N!}$ avec $z_{molecule} = z_{trans}z_{vib}z_{rot}e^{\beta V_0}$

2.1 Translation

La fonction de partition pour la translation est donnée classiquement par :

$$z_{trans} = \int \frac{d^3\vec{R}d^3\vec{P}}{h^3} e^{-\frac{\beta \vec{P}^2}{2m_{tot}}} = \frac{V}{\Lambda_T^3}$$

Où on a introduit la longueur d'onde thermique $\Lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_{tot} k_B T}}$.

Cela permet de calculer l'énergie moyenne, $\langle E \rangle_{trans} = \frac{3}{2} N k_B T$ donc $Cv_{trans} = \frac{3}{2} N k_B$. On retrouve le théorème de l'équipartition de l'énergie, mais c'est normal car on a fait un traitement classique à nouveau pour la translation.

On va en revanche réaliser un traitement quantique pour les autres types de mouvement.

2.2 Rotation

Le traitement quantique du rotateur rigide donne $H_{rot} = \frac{\vec{L}^2}{2I}$ où \vec{L} est le moment cinétique.

Ses valeurs possibles, qui sont ses valeurs propres, sont $\hbar^2 l(l+1)$ où l est un entier naturel. L'énergie cinétique de rotation va donc être $\epsilon_{rot,l} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$. Les niveaux d'énergie sont dégénérés, $2l+1$ fois pour l'énergie $\epsilon_{rot,l}$ correspondant aux $2l+1$ valeurs possibles de la projection de \vec{L} sur un axe, valant $\hbar m$ où $-l \leq m \leq l$.

La fonction de partition pour la rotation d'une molécule est donc

$$z_{rot} = \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) e^{-\frac{\beta \hbar^2 l(l+1)}{2I}}$$

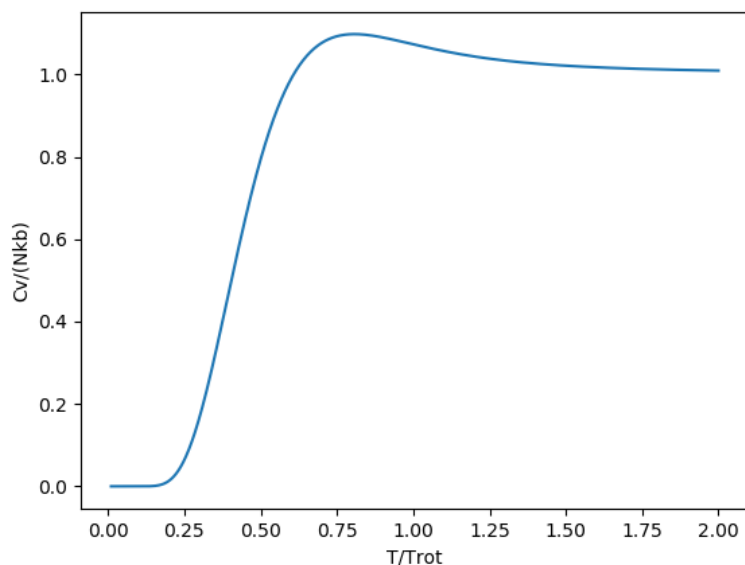
On introduit la température caractéristique de rotation $T_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$. On peut alors réécrire la fonction de partition $z_{rot} = \sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_{rot} l(l+1)}{T}}$

Cette somme ne se calcule pas analytiquement, mais on peut travailler avec des sommes. On obtient que l'énergie moyenne de la rotation pour une molécule est :

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{l=0}^{+\infty} l(l+1)(2l+1)k_B T_{rot} e^{-\frac{T_{rot} l(l+1)}{T}}}{\sum_{l=0}^{+\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_{rot} l(l+1)}{T}}}$$

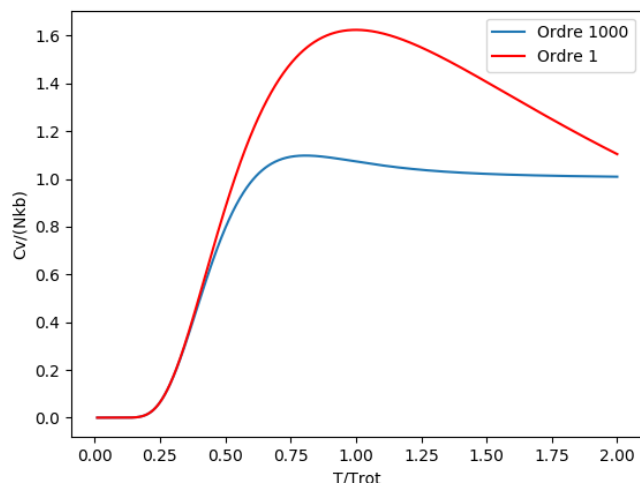
On voit que l'expression de l'énergie moyenne est déjà compliquée, celle de la capacité calorifique l'est encore plus ! Elle ne se calcule pas non plus analytiquement mais on peut la résoudre numériquement.

Si on trace la contribution de la rotation à la capacité calorifique divisée par Nk_B calculée sur les 1000 premiers ordres, en fonction du rapport de la température sur la température de rotation on obtient la courbe suivante :



On voit effectivement qu'à température grande devant la température de rotation, on retrouve la limite classique et le résultat de l'équirépartition de l'énergie. En revanche, à température faible devant la température de rotation, on trouve un autre comportement, la contribution de la rotation à la capacité calorifique tend vers 0 ! Cela correspond à ce qu'on appelle un gel des degrés de libertés. Lorsque la température est faible devant la température de rotation, la molécule reste globalement dans l'état fondamental $l=0$, et il n'y a pas de rotation.

On aurait pu se demander comment on aurait pu faire si on ne disposait pas d'outil numérique. On peut remarquer que si on se place à faible température, seuls les premiers termes de la somme vont être importants. On peut par exemple se placer à l'ordre 1 dans la somme pour la fonction de partition. On peut alors faire le calcul de façon analytique. Si on compare les résultats obtenus entre l'ordre 1 et l'ordre 1000 :



Il y a un très bon accord à faible température, ce qui est suffisant pour comprendre le gel des degrés de libertés. L'outil numérique n'est donc pas nécessaire pour comprendre les cas limites, il permet néanmoins de connaître la capacité calorifique à toute température.

Si on regarde des ordres de grandeurs des températures de rotation pour différentes molécules, on voit qu'elles sont au maximum de la dizaine de Kelvin (monoxyde de carbone : 2.8 K). C'est des températures faibles, à température ambiante, les degrés de libertés de rotation ne sont pas gelés, la limite classique est valide pour la rotation à température ambiante.

On peut remarquer en comparant ces températures aux températures d'ébullition à pression atmosphérique des mêmes gaz que parfois la température de rotation va être plus faible. Les mesurer peut donc être assez difficile.

Ce qui est remarquable, c'est que la température de rotation permet de remonter à des informations sur la molécule. Par exemple, dans le cas de la molécule HD (hydrogène-deutérium), $T_{rot} = 64K$. Or on a également $T_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} = \frac{\hbar^2}{2k_B\mu r_{eq}^2}$. On peut donc remonter à la valeur de r_{eq} qui correspond à la longueur de la liaison. On trouve ici $r_{eq} \approx 0.7\text{\AA}$. La valeur tabulée est de 0.7414\AA . Les capacités calorifiques permettent de remonter à de l'information microscopique !

On va maintenant passer au dernier mouvement à étudier.

2.3 Vibration

On a modélisé la vibration par un oscillateur harmonique, par conséquent $\epsilon_{vib,n} = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$.

On a donc $z_{vib} = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})}$

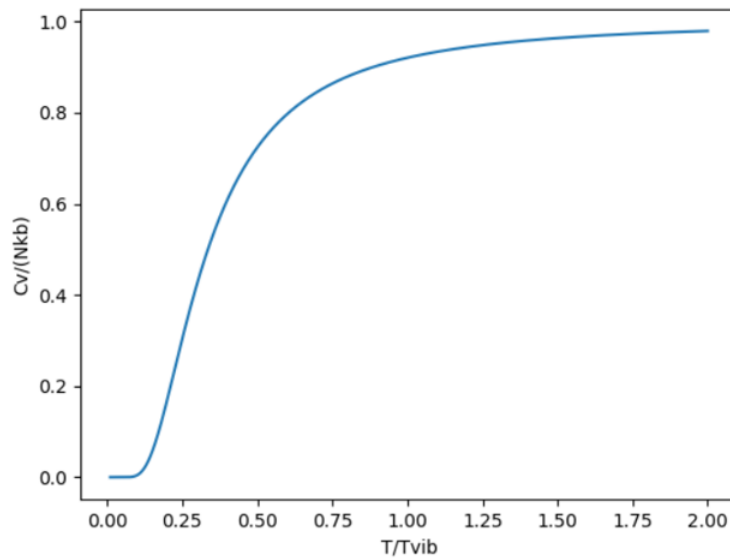
En factorisant, on reconnaît une somme géométrique, et on peut montrer que

$$z_{vib} = \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}}$$

Cette fois on voit que contrairement à la rotation, on a un résultat exact ! On introduit de façon analogue la température caractéristique de vibration $T_{vib} = \frac{\hbar\omega}{k_B}$, qui permet de réécrire la fonction de partition comme $z_{vib} = \frac{1}{2 \sinh \frac{T_{vib}}{2T}}$

On en calcule la contribution de la vibration à la capacité calorifique $Cv_{vib} = Nk_B(\frac{T_{vib}}{\sinh \frac{T_{vib}}{2T}})^2$

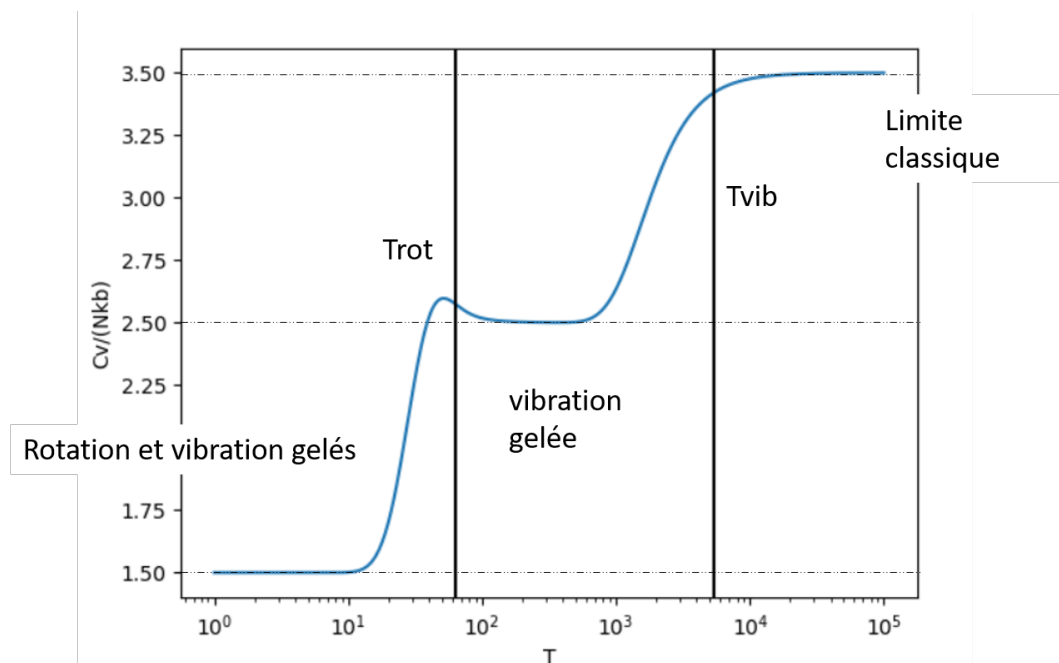
On peut à nouveau tracer la courbe numériquement :



On voit à nouveau comme pour la rotation, qu'à température grande devant la température caractéristique on retrouve la limite classique, mais que pour température faible devant la température caractéristique on constate un gel des degrés de libertés (de vibration cette fois). A faible température, l'oscillateur harmonique reste dans son état fondamental à $n=0$.

Si on regarde des ordres de grandeurs de T_{vib} on voit qu'elles sont de quelques milliers de Kelvins (3103 K pour le monoxyde de carbone). C'est donc les degrés de libertés de vibration qui sont gelés à température ambiante !

Si on résume les résultats, pour la molécule HD :



A très faible température, la rotation et la vibration sont gelées, les molécules ont simplement un mouvement de translation et la capacité calorifique vaut $Cv = \frac{3}{2}Nk_B$. Quand on passe à une température plus grande que celle de rotation, les degrés de liberté de rotation sont dégelés, la molécule présente des mouvements de translation et rotation. La capacité calorifique vaut $Cv = \frac{5}{2}Nk_B$. On voit que c'est là qu'on se situe à température ambiante. Quand la température devient plus élevée que celle de vibration la capacité calorifique vaut $Cv = \frac{7}{2}Nk_B$, tout les degrés de libertés sont dégelés et on atteint la limite classique.

On voit alors que la mesure de la capacité calorifique nous permet de remonter à des informations sur le comportement de la molécule, ici le fait qu'à température ambiante elle vaut $Cv = \frac{5}{2}Nk_B$ correspond au gel des degrés de libertés de vibration.

3 Limites du modèle

Le modèle développé jusqu'ici permet de remonter à des résultats intéressants, il reste néanmoins limité.

Notamment, on peut apporter des termes correctifs au modèle pour prendre en compte :

- **l'anharmonicité** : quand on commence à monter à des niveaux d'excitation élevés, l'approximation harmonique est de moins en moins valable
- **La déformation** de la molécule sous l'effet de sa rotation
- **Le couplage rotation-vibration**, qui prend en compte le fait que la longueur de la liaison n'est pas fixée mais varie au cours du temps, ce qui influe la rotation

On peut remonter à la valeur des termes correctifs en spectroscopie, pour affiner le modèle.

Une autre limite est qu'on a développé le modèle pour des molécules diatomiques hétéronucléaire uniquement. On ne s'est pas intéressé à des molécules homonucléaires car la situation est plus compliquée : si les 2 noyaux sont identiques, la fonction d'onde de la molécule doit obéir au postulat de symétrisation. Elle doit être symétrique ou antisymétrique relativement à l'échange simultané des position des noyaux et de la projection des spins nucléaires, selon si ce sont des fermions ou des bosons.

(Je me suis arrêté ici pour cette partie. En préparation j'avais prévu de rentrer un peu plus en détail, en donnant les termes correctifs d'anharmonicité, de déformation et de couplage rotation-vibration, puis en traitant le début du problème pour la molécule H_2 , mais je n'ai pas eu le temps.)

Conclusion

On aura vu au cours de cette leçon l'effet que peuvent avoir les rotations et vibrations des molécules, ainsi que comment les capacités calorifiques permettent de remonter à des informations de ce qui se passe au niveau microscopique. On aura commencé à prendre conscience des limites du modèle. Il en existe d'autres, par exemple si les molécules ne sont plus simplement diatomiques mais polyatomiques, et pas forcément linéaires, le problème devient vite plus compliqué. Par ailleurs si on monte au dessus des températures de vibration pour atteindre la limite classique, on atteint en fait des températures caractéristique de la dynamique des électrons, et donc le découplage effectué au tout début n'est plus valide.

Questions

- Qu'est ce qu'un thermostat ? Capacité calorifique tend vers $+\infty$
- Hypothèses du GP ? Pas d'interaction et faible densité
- Forme de l'énergie de liaison ? Répulsive à courte distance car répulsion coulombienne et principe de Pauli, attractive à longue distance par interaction dipolaire. S'atténue en $\frac{1}{r^6}$ à longue distance.
- Pourquoi ne considère-t-on pas la rotation autour de l'axe de la liaison ? Parce que le moment d'inertie correspondant à cette rotation est très faible et donc les énergies caractéristiques très élevée : on les atteint pas, cette rotation est toujours gelée.
- Approximation de Maxwell-Boltzmann ici ? $N!$ pour l'indiscernabilité des molécules et z^N car le problème est séparable par indépendance des molécules
- Pourquoi peut-on également factoriser la fonction de partition d'une molécule ? Parce qu'on a découplé les différents mouvements, ils sont indépendants.
- Que peut-on dire de la fonction d'onde globale alors ? Elle est également factorisable.
- Peut-on faire un traitement quantique de la fonction de partition de translation ? Oui, on utilise la relation de De Broglie pour faire relier l'impulsion à la longueur d'onde puis on introduit la quantification des longueurs d'ondes dans une boîte de côté L . On ne le fait pas car le volume est très grand (pour avoir une faible densité et être dans le cadre du GP) donc le traitement classique est tout à fait valable.
- Que peut-on déduire de la capacité calorifique sur l'entropie ? Relation qui les relie. Quand la contribution d'un mouvement à la capacité calorifique est nulle, i.e ses degrés de libertés sont gelés, le système est dans son état fondamental donc

on n'a pas de manque d'information dessus et l'entropie correspondante est nulle.

- Aurait-on pu exploiter la température caractéristique de vibration comme celle de rotation ? Oui, on aurait pu remonter à l'énergie de la liaison.
- Quel problème rencontre-t-on à haute température ? La dynamique des électrons n'est plus découplée mais aussi la molécule va pouvoir s'ioniser.
- Que se passe-t-il si on prend en compte des interactions entre les molécules ? Fonction de partition va être modifiée, mais dans un premier temps ça ne va affecter que la translation.
- Quelle grandeur caractéristique en thermo liée aux capacités calorifiques ? γ
- Comment le mesure-t-on ? Loi de Laplace

Remarques

Le cahier des charges est bien rempli, le plan est bon. C'est bien d'avoir détaillé les approximations qu'on fait pour traiter le problème.

Ce qui pourrait être amélioré :

- Comme pour la rotation, tirer une information de T_{vib} pour aller jusqu'au bout dans la démarche où les capacités calorifiques donnent de l'information microscopique.
- Comparer les courbes à des courbes expérimentales pour montrer que la théorie marche très bien
- Attention, sur les diapos j'ai présenté des températures pour le dihydrogène alors qu'il ne rentre pas dans le modèle présenté car homonucléaire

Bibliographie

- Physique statistique ; Christophe Texier, Guillaume Roux
- Physique Statistique ; L.Coutre/R.Zitoun (pour la partie 3)
- Physique Statistique ; B.Diu