

# Thermodynamique statistique biomoléculaire GBM2620



Automne 2018

Chapitre 11 de  
Molecular Driving Forces

# Chapitre 11 : Mécanique Statistique de Gaz et Solides Simples

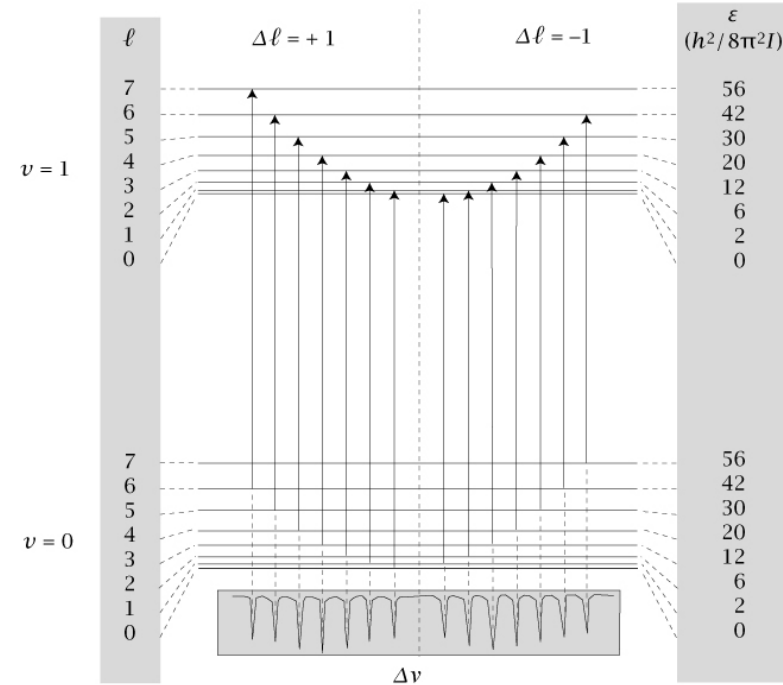
La mécanique statistique prédit les propriétés macroscopiques à partir de la structure atomique

- La spectroscopie atomique révèle des niveaux d'énergie **quantiques**:

$$\Delta\varepsilon = h\nu, \quad h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

- Pour prédire les propriétés d'un système, on doit connaître ses niveaux d'énergie:

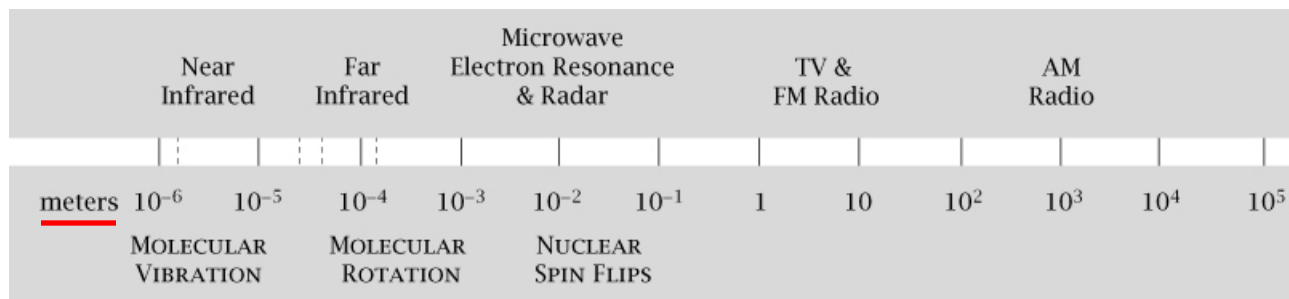
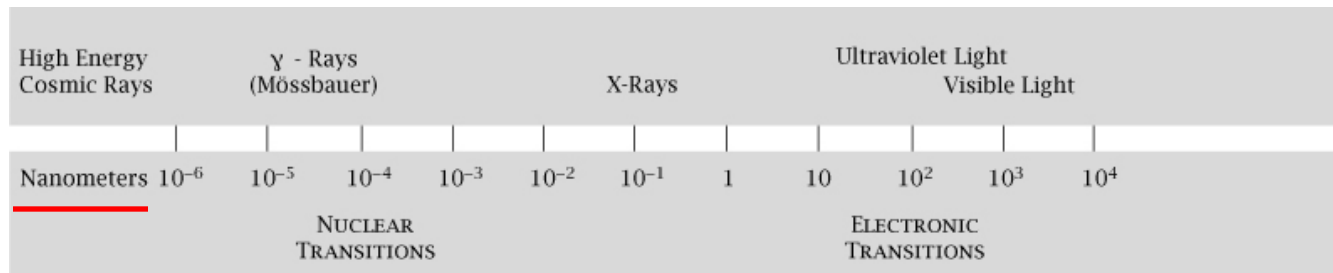
- Mesurés par spectroscopie ou
- Calculés (**Mécanique quantique**)



Absorption IR de HBr

# Types d'énergie

- Il y a plusieurs types d'énergie quantifiées: translation, vibration, rotation, excitations électroniques, etc.



$$1 \text{ kJ mol}^{-1} = 1.195 \times 10^{-4} \text{ m}$$

$$kT \text{ at } 300 \text{ K} = 4.796 \times 10^{-5} \text{ m}$$

$$1 \text{ kcal mol}^{-1} = 2.859 \times 10^{-5} \text{ m}$$

$$1 \text{ eV} = 1.240 \times 10^{-6} \text{ m}$$

# Gaz et solides simples

---

## ■ Dans ce chapitre:

- On va appliquer la mécanique quantique à des gaz parfaits, des solides simples (cristal) avec des modèles pour
  - la translation, la vibration, la rotation et l'excitation électronique des molécules
- On va déterminer les propriétés thermodynamiques de ces systèmes
- La technique appliquée est la suivante:
  - La mécanique quantique permet de déterminer les niveaux d'énergie associés aux **degrés de liberté du système (translation, vibration, rotation)**
  - On peut généralement traiter ces **degrés de libertés** comme étant **indépendants** les uns des autres
  - En connaissant les niveaux d'énergie pour tous les degrés de liberté du système, on calcule la **fonction de partition totale**
  - **On peut ainsi obtenir toutes les propriétés thermodynamiques du système**

# Mécanique Quantique

---

- L'équation de Schrödinger permet de calculer les niveaux d'énergie:

$$H_{op}\psi = E_j\psi$$

- $\psi$  est la fonction d'onde qui décrit le système et  $\psi^2$  correspond à la densité de probabilité spatiale des particules du système  $\int \psi^2 dV = 1$

- En mécanique classique, l'hamiltonien (ou énergie totale) est invariant et conservé (K+V), en quantique cet invariant **devient un opérateur:**

- $H_{op} = \frac{p^2}{2m} + V(r) = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V(r)$  en 1D :  $-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(r)\psi = E_j\psi$

- $\psi$  est une fonction propre,  $E_j$  est une valeur propre de  $H_{op}$

# Particule dans une boîte pour la fonction de partition de translation

- Modèle pour une particule qui se déplace librement dans une boîte (électrons dans des molécules, molécules dans un tube)

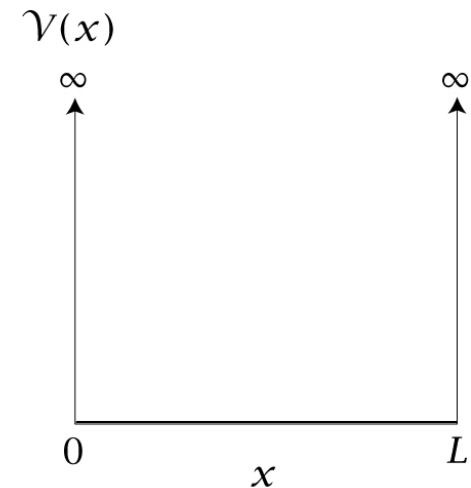
- En 1D:

- On applique

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \varepsilon \psi$$

- On trouve

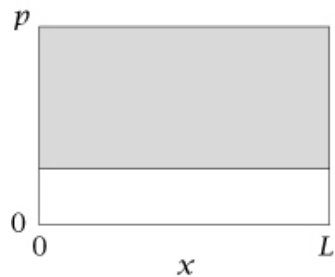
$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad \text{avec} \quad \boxed{\varepsilon_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2}}$$



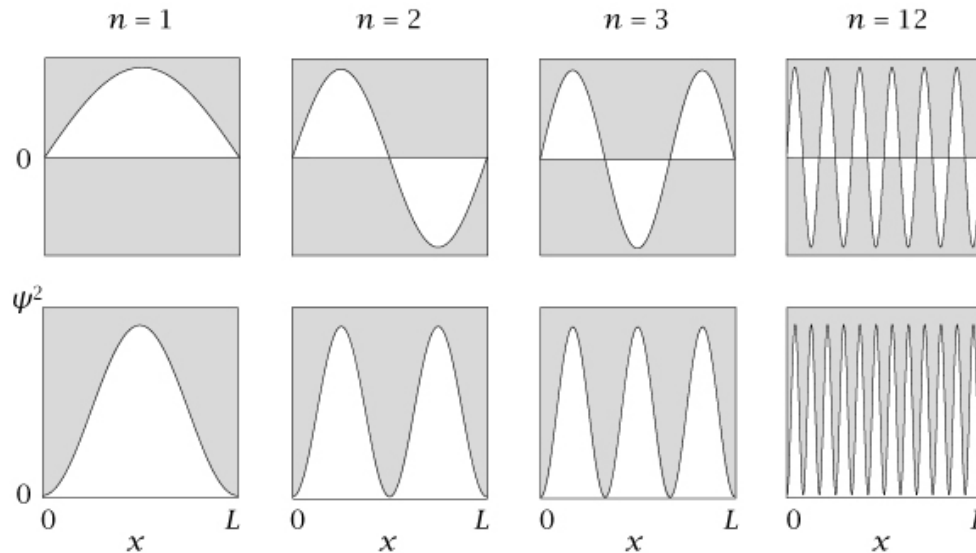
**C'est la relation requise pour trouver  $q$  en mécanique statistique, i.e. niveaux d'énergie vs  $n$ , le nombre quantique**

# Particule dans une boîte pour la fonction de partition de translation

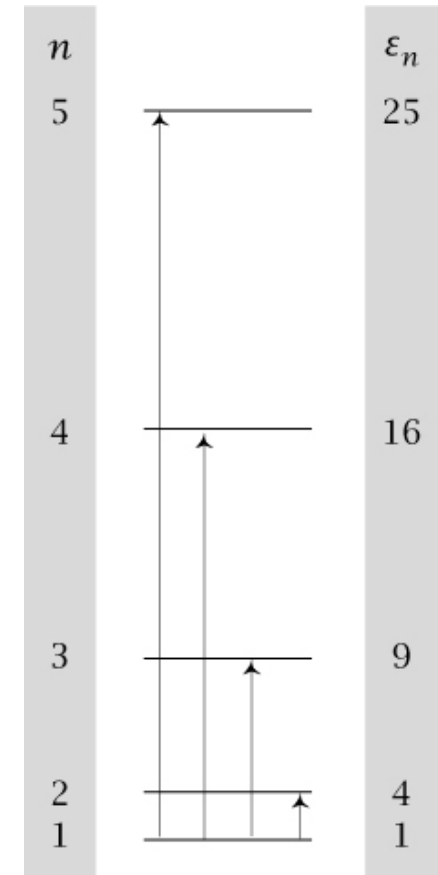
(a) Classical Probability



(b) Wavefunction  $\psi$ , and Probability  $\psi^2$



**La particule quantique a des positions plus probables qui dépendent de  $n$**



# Particule dans une boîte pour la fonction de partition de translation

---

- Niveaux d'énergie de l'argon dans une boîte macroscopique

Boîte de 1 cm,  $m_{\text{Ar}} = 6.64 \times 10^{-26}$  kg/atome:

$$\varepsilon_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} = n^2 \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8(6.64 \times 10^{-26} \text{ kg})(10^{-2} \text{ m})^2} = n^2 (8.27 \times 10^{-39} \text{ J})$$

- **Q: Est-ce qu'un traitement classique du gaz idéal est justifié?**



# Particule dans une boîte pour la fonction de partition de translation

- Pour chaque particule, la fonction de partition de translation

$$q_{translation} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/kT} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 h^2 / 8mL^2 kT} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 \theta_{trans} / T} \quad ; \quad \theta_{trans} = h^2 / 8mL^2 k$$

- Puisque  $\varepsilon$  et  $\Delta\varepsilon \ll kT$  ou  $\theta_{trans}/T \ll 1$ , la somme peut être remplacée par une intégrale:

$$q_{translation} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 h^2 / 8mL^2 kT} = \int_0^{\infty} e^{-n^2 h^2 / 8mL^2 kT} dn$$

- Annexe D :  $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{a} \right)^{1/2}$  avec  $a = \frac{h^2}{8mL^2 kT}$

- Et  $q_{translation} = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi 8mL^2 kT}{h^2} \right)^{1/2}$

$$q_{translation} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} L$$

# Particule dans une boîte pour la fonction de partition de translation

- La fonction de partition de translation est facilement généralisée en 3D parce que les directions  $x$ ,  $y$ ,  $z$  sont indépendantes pour la translation

$$H_{\text{op}} = H_x + H_y + H_z$$

$$H_x \psi_x = \varepsilon_x \psi_x \quad ; \quad H_y \psi_y = \varepsilon_y \psi_y \quad ; \quad H_z \psi_z = \varepsilon_z \psi_z$$

- Ainsi, les fonctions de partitions se multiplient (sont factorisées) pour avoir

$$\Rightarrow q_{\text{translation}} = q_x q_y q_z = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} L^3 = \frac{V}{\Lambda^3} \quad \text{où} \quad V = L^3$$

- Le volume de Fermi est  $\Lambda^3 = V_F(m, T) = \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2}$

# Particule dans une boîte pour la fonction de partition de translation

- ▣ Exemple 11.2 : 1 mol Ar à  $T=273\text{K}$ ,  $p=1\text{ atm}$ ,  $V=2.24\times 10^{-2}\text{m}^3$   
 $m=40\text{g/mol}$  :

$$\Lambda^3 = V_F(m, T) = \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2}$$

$$m = 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \frac{1\text{mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ atomes}} = \frac{0.040\text{kg}}{\text{mol}} \frac{1\text{mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ atomes}} = 6.64 \times 10^{-26} \frac{\text{kg}}{\text{atome}}$$

$$\Lambda = \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{1/2} = \left( \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{2\pi (6.64 \times 10^{-26} \text{ kg})(1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 273\text{K})} \right)^{1/2} = 7.13 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.167 \text{ \AA}$$

$$q_{\text{translation}} = \frac{2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3}{(0.167 \times 10^{-10} \text{ m})^3} = 4.8 \times 10^{30}$$

**Q: que représente cette quantité?**

# Autres formes d'énergie

---

- La mécanique quantique va plus loin que la théorie cinétique des gaz en traitant les degrés de liberté internes des molécules en plus de la translation.

- Les énergies sont additives:

$$H_{op}\psi = (H_{translation} + H_{vibration} + H_{rotation} + H_{électronique})\psi = \varepsilon\psi$$

- Cette équation peut être simplifiée en 4 équations de Schrödinger indépendantes:

$$H_{translation}\psi = \varepsilon_{translation}\psi$$

$$H_{vibration}\psi = \varepsilon_{vibration}\psi$$

$$H_{rotation}\psi = \varepsilon_{rotation}\psi$$

$$H_{électronique}\psi = \varepsilon_{électronique}\psi$$

# Les vibrations peuvent être traitées par le modèle de l'oscillateur harmonique

- En première approx. on peut considérer que les atomes d'un solide ou d'une molécule sont reliés entre eux par des ressorts :  $V(x) = k_r x^2 / 2$  et

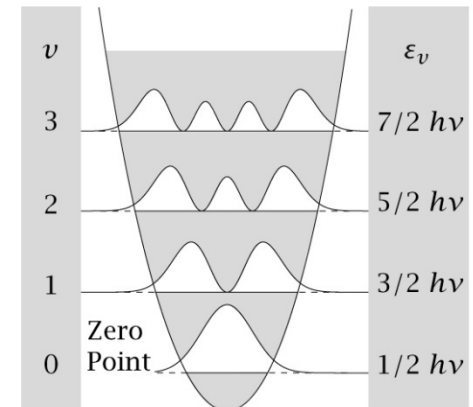
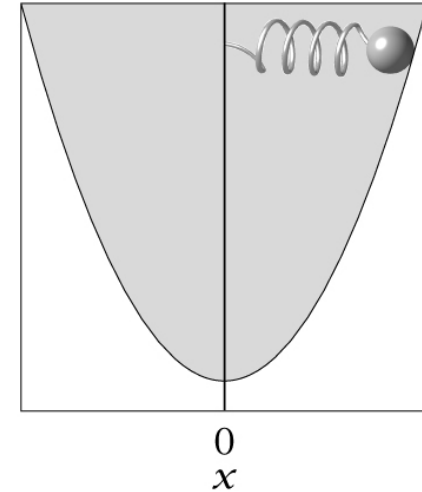
$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{1}{2} k_r x^2 \psi = \varepsilon_v \psi$$

- Les fonctions d'onde qui sont des solutions de cette équation sont des gaussiennes multipliées par des polynômes d'Hermite (Table 11.1) et

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

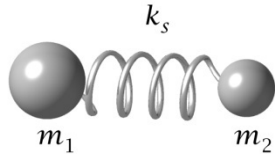
$$v = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty \quad ; \quad \nu = \left( \frac{1}{2\pi} \right) \left( k_r / m \right)^{1/2}$$

$$V(x) = k_s x^2 / 2$$



# Vibrations

- Pour une molécule diatomique (voir Goldstein Classical Mechanics)



$$\varepsilon_v = \left(\nu + 1/2\right) h\nu, \quad \nu = \left(\frac{1}{2\pi}\right) \left(\frac{k_r}{\mu}\right)^{1/2} \quad \text{où} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$q_{\text{vibration}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-(\nu+1/2)h\nu/kT} = e^{-h\nu/2kT} \left(1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + \dots\right) = e^{-h\nu/2kT} \left(1 + x + x^2 + x^3 + \dots\right)$$

Pour  $|x| < 1$ ,  $(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$  et  $\boxed{q_{\text{vibration}} = e^{-h\nu/2kT} / (1 - e^{-h\nu/kT})}$

- On peut exprimer  $q$  à en utilisant les différences d'énergie:

$$\boxed{q_{\text{vibration}} = 1 / (1 - e^{-h\nu/kT}) \quad ; \quad \varepsilon_v = \nu h\nu}$$

- \*Ne pas confondre  $\nu = \text{nb quantique}$  et  $\nu = \text{fréquence de vibration}$

# Vibrations

---

■ Exemple 11.3 O<sub>2</sub>, (vibration à 1580 cm<sup>-1</sup>):

■ On définit une température de vibration\*:

$$\theta_{vibration} = \frac{h\nu}{k} = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(1580 \text{ cm}^{-1} \times 3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1})}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 2274 \text{ K}$$

■ **Q: quels états sont occupés à RT?**

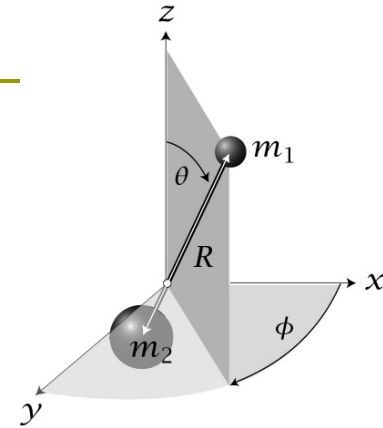
■ **\* de façon générale,**

$\varepsilon_j = f(j)\theta/T$  où  $j$  est un nombre quantique (par exemple,  $f(j) = j^2$  pour la translation)

# Les rotations peuvent être traitées par le modèle du rotor rigide

- En mécanique classique, l'énergie cinétique de rotation est donnée par:

$$K = mv_t^2 / 2 = L^2 / 2mR^2 \quad \text{où} \quad L = mRv_t$$



- En mécanique quantique, L (ou K) devient un opérateur:

$$H_{op}\psi(\theta, \phi) = \frac{L^2\psi}{2mR^2} = \frac{-h^2}{8\pi^2\mu R^2} \left( \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) \psi = \varepsilon\psi$$

- Les fonctions d'onde qui satisfont cette équation sont des harmoniques sphériques et les niveaux d'énergie sont donnés par:

$$\varepsilon_l = \frac{l(l+1)h^2}{8\pi^2 I}, \quad I = \mu R^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2 \quad \begin{array}{l} \text{*dégénérescence} = 2l+1 \\ I = \text{moment d'inertie} \end{array}$$



# Rotations

pour  $T \gg \theta_{\text{rotation}} = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} \Rightarrow q_{\text{rotation}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\varepsilon_l/kT} \approx \frac{T}{\sigma \theta_{\text{rotation}}} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$   
(la somme devient une integrale)

$\sigma$  = facteur de symétrie (correction pour états comptés en trop) Table 11.2

## ▣ Exemple 11.4 fonction de partition de rotation de O<sub>2</sub>

$\sigma = 2, R = 0.12074 \text{ nm}, m = 2.66 \times 10^{-26} \text{ kg}$  et  $I = 1.937 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$

$$\theta_{\text{rotation}} = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8\pi^2 (1.937 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2) (1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})} = 2.08 \text{ K}$$

$$q_{\text{rotation}} = \frac{300 \text{ K}}{2 \times 2.08 \text{ K}} = 72$$

**→ il y a plusieurs niveaux de rotation occupés à RT**

# Fonction de partition électronique

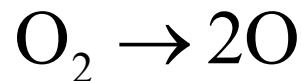
---

- La fonction de partition électronique est donnée par:

$$q_{\text{électronique}} = g_0 + g_1 e^{-\Delta\varepsilon_1/kT} + g_2 e^{-\Delta\varepsilon_2/kT} + \dots$$

où  $g$  est la dégénérecence du niveau d'énergie

- Pour une molécule diatomique, les niveaux d'énergie électroniques sont généralement très élevés ( $\theta_e = \Delta\varepsilon_1/k \approx 10^4 - 10^5 \text{ K}$ ) (**voir tableau 11.2**) et  $q_e \approx g_0$
- Il faut aussi tenir compte de  $q_{\text{électronique}}$  des atomes qui composent la molécule (ch 13), par exemple pour la réaction:



- Les premiers niveaux d'énergie de certains atomes (O,F) sont accessibles à RT (Tableau 11.3) où  $kT = 0.026 \text{ eV}$ .

# Fonction de partition totale

---

- La fonction de partition totale est donnée par:

$$q = q_{\text{translation}} q_{\text{rotation}} q_{\text{vibration}} q_{\text{électronique}}$$

- Par exemple, pour une molécule diatomique avec  $q_{\text{électronique}} = 1$

$$q = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \left( \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \right) \left( \frac{e^{-hv/2kT}}{1 - e^{-hv/kT}} \right)$$

ou

$$q = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \left( \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \right) \left( \frac{1}{1 - e^{-hv/kT}} \right)$$

- Toute l'information thermodynamique du système est contenue dans cette expression**

# La mécanique quantique appliquée au gaz idéal (translation seulement)

- Énergie libre de Helmholtz (**particules indiscernables**) :

$$F = -kT \ln Q = -kT \ln \left( \frac{q_{\text{translation}}^N}{N!} \right) \quad \text{avec} \quad N! \cong \left( \frac{N}{e} \right)^N$$

$$F = -kT \ln \left( \frac{eq}{N} \right)^N = -NkT \ln \left( \frac{e}{N} q \right) \quad \text{où} \quad q = \frac{V}{\Lambda^3}$$

$$\boxed{F = -NkT \ln \left( \frac{e}{\Lambda^3} \frac{V}{N} \right)} \quad \Lambda^3 = V_F(m, T) = \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2}$$

- **Q: est-ce que F est extensive?**

- On peut obtenir l'équation d'état  $p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N}$

# La mécanique quantique appliquée au gaz idéal : Énergie interne (translation seulement)

---

$$q = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad ; \quad Q = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!}$$

- ▣ Le modèle du réseau ne permet pas de calculer l'énergie interne, mais la quantique le permet:

$$U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} = U_{translation}$$

$$U_{translation} = \frac{3}{2} NkT$$

- ▣ **Q: autre option pour calculer U?**

# La mécanique quantique appliquée au gaz idéal: contributions de la vibration et de la rotation

---

- ▣ Que vaut l'énergie totale?  $U_{translation} + U_{rotation} + U_{vibration}$
- ▣ On considère par exemple une molécule diatomique telle que  $H_2$ 
  - Au tableau...

# La mécanique quantique appliquée au gaz idéal: contributions de la vibration et de la rotation

---

## □ En résumé,

$$U_{translation} = \frac{3}{2} NkT$$

$$U_{rotation(lin.)} = NkT$$

$$U_{vibration} = NkT \quad \text{par mode de vibration}$$

- \*Ces relations sont valides si  $\theta_{rotation} \ll T$   
 $\theta_{vibration} \ll T$

## □ Exemples Table 11.2:

$$\text{H}_2 : \theta_{rotation} = 87.53K \quad \theta_{vibration} = 6338K \quad \theta_{électronique} = 129000K$$

$$\text{O}_2 : \theta_{rotation} = 2.08K \quad \theta_{vibration} = 2274K \quad \theta_{électronique} = 11100K$$

# La mécanique quantique appliquée au gaz idéal: Entropie absolue

- Entropie **absolue** d'un gaz monoatomique (**Sackur-Tetrode**):

$$S = k \ln \left( \frac{q_{\text{translation}}^N}{N!} \right) + \frac{U}{T} = Nk \ln q - k (N \ln N - N) + 3/2 Nk$$

$$= Nk (\ln q - \ln N + 5/2) = Nk \ln \left( \frac{q e^{5/2}}{N} \right)$$

$$= Nk \ln \left( \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{N} \right) e^{5/2} \right)$$

- **Q: pourquoi translation seulement?**
- Entropie absolue de l'argon à  $T = 300\text{K}$  et  $p = 1 \text{ atm}$  (exemple 11.5):
- Valeur calculée =  $154.8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  (calculée avec  $V/N = kT/p$  )
- Valeur mesurée =  $155.0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  (Table 11.4)
- **Q: quel principe fondamental est validé par ce résultat?**



# La mécanique quantique appliquée au gaz idéal (potentiel chimique)

---

- Le potentiel chimique décrit la tendance des molécules à se déplacer d'un endroit à un autre ou d'une phase à une autre.
- C'est la base pour traiter 1) ébullition 2) congélation  
3) distribution de molécules dissoutes entre deux phases  
4) réactions chimiques (Chapitres 13 à 16)
- La relation clé pour traiter ces phénomènes est  $\mu(p)$ :

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial N} - NkT \ln \left( \frac{eq}{N} \right) = kT \ln \left( \frac{N}{eq} \right) + kT = -kT \ln \left( \frac{q}{N} \right)$$

# La mécanique quantique appliquée au gaz idéal (potentiel chimique)

- Le potentiel chimique est donc donné par  $\mu = -kT \ln \left( \frac{q}{N} \right)$ 
  - On veut séparer les termes qui dépendent de la pression de ceux qui n'en dépendent pas:
  - V apparaît dans l'expression de  $q_{\text{translation}}$  seulement

$$\frac{q}{N} = \frac{q_0 V}{N} = \frac{q_0 kT}{p} = \frac{p_{\text{int}}^0}{p}$$
$$p_{\text{int}}^0 = kT \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} q_{\text{rotation}} q_{\text{vibration}} q_{\text{électronique}} \quad (\text{Pression de l'état standard})$$

- \*  $p_{\text{int}}^0$  représente des propriétés internes (relation à retenir pour chapitre 13 à 16)

$$\mu = kT \ln \frac{p}{p_{\text{int}}^0} = \mu^0 + kT \ln p \quad ; \quad \mu^0 = -kT \ln p_{\text{int}}^0$$

(potentiel chimique standard)

# Théorème d'équipartition de l'énergie

□ **L'énergie est uniformément distribuée à chacun des degrés de liberté d'un système**

□ Pour un degré de liberté :

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{\text{tous les } x} \varepsilon(x) e^{-\varepsilon(x)/kT}}{\sum_{\text{tous les } x} e^{-\varepsilon(x)/kT}} \approx \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(x) e^{-\varepsilon(x)/kT} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon(x)/kT} dx} \quad (\text{si les effets quantiques sont négligeables})$$

□ Si  $\varepsilon(x) = cx^2$ ,  $\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} kT$  par degré de liberté (translation, rotation)

■ voir intégrales en Annexe K

□ Si  $\varepsilon(x) = cx$ ,  $\langle \varepsilon \rangle = kT$  par degré de liberté (vibration)

# Limites du théorème d'équipartition de l'énergie

## ■ Exemple des vibrations quantiques

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_0^{\infty} cxe^{-cx/kT} dx}{\int_0^{\infty} e^{-cx/kT} dx} = kT$$

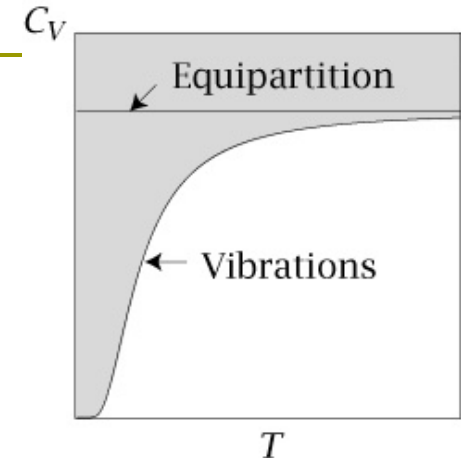
note : Eq K.9 Annexe K:

$$\Gamma(n+1) = N! \quad \text{si } n = \text{entier}$$

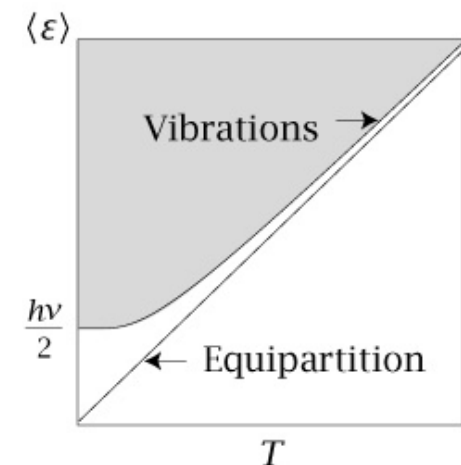
■ Cette relation cesse d'être valide à faible température où la somme  $\sum$  l'intégrale

■ **Q: Quelle est l'interprétation physique du résultat en a)?**

(a) Heat Capacity



(b) Average Energy



# Modèle des solides d'Einstein

---

- ❑ Comme les gaz, les solides peuvent perdre leur capacité à absorber de l'énergie à faible température
  - Solide: atomes ou molécules = oscillateurs harmoniques
- ❑ Selon équipartition  $C_V = 3Nk$  à haute T (vibrations x,y,z), c'est la loi de Dulong et Petit (~1819)
  - **Q: Pourquoi  $C_V = 3Nk$  ?**
- ❑ L'expérience montre  $C_V|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0$  et le modèle d'Einstein prédit ce comportement. C'est **une des premières validations de la théorie quantique de la matière.**
- ❑  $C_V$  prédit par le modèle de l'oscillateur harmonique:

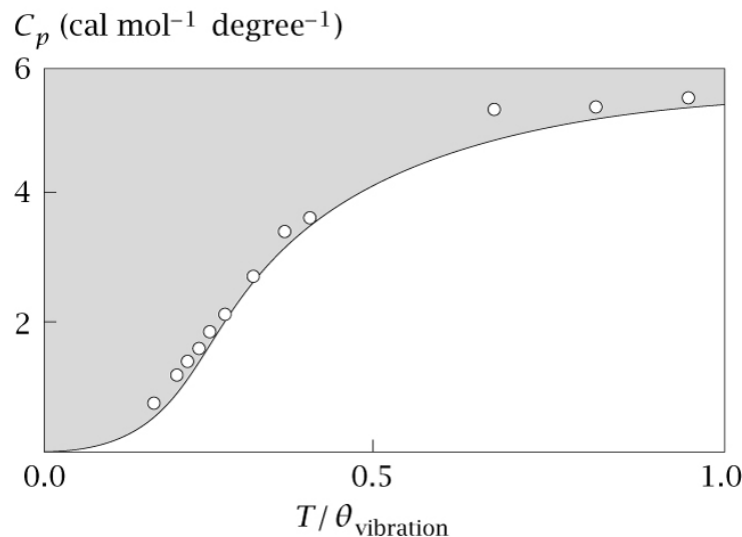
$$q = \left(1 - e^{-h\nu/kT}\right)^{-1} \quad \text{et} \quad \langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} = h\nu \frac{e^{-\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

# Modèle des solides d'Einstein

▣  $C_V$  prédit par le modèle de l'oscillateur harmonique:

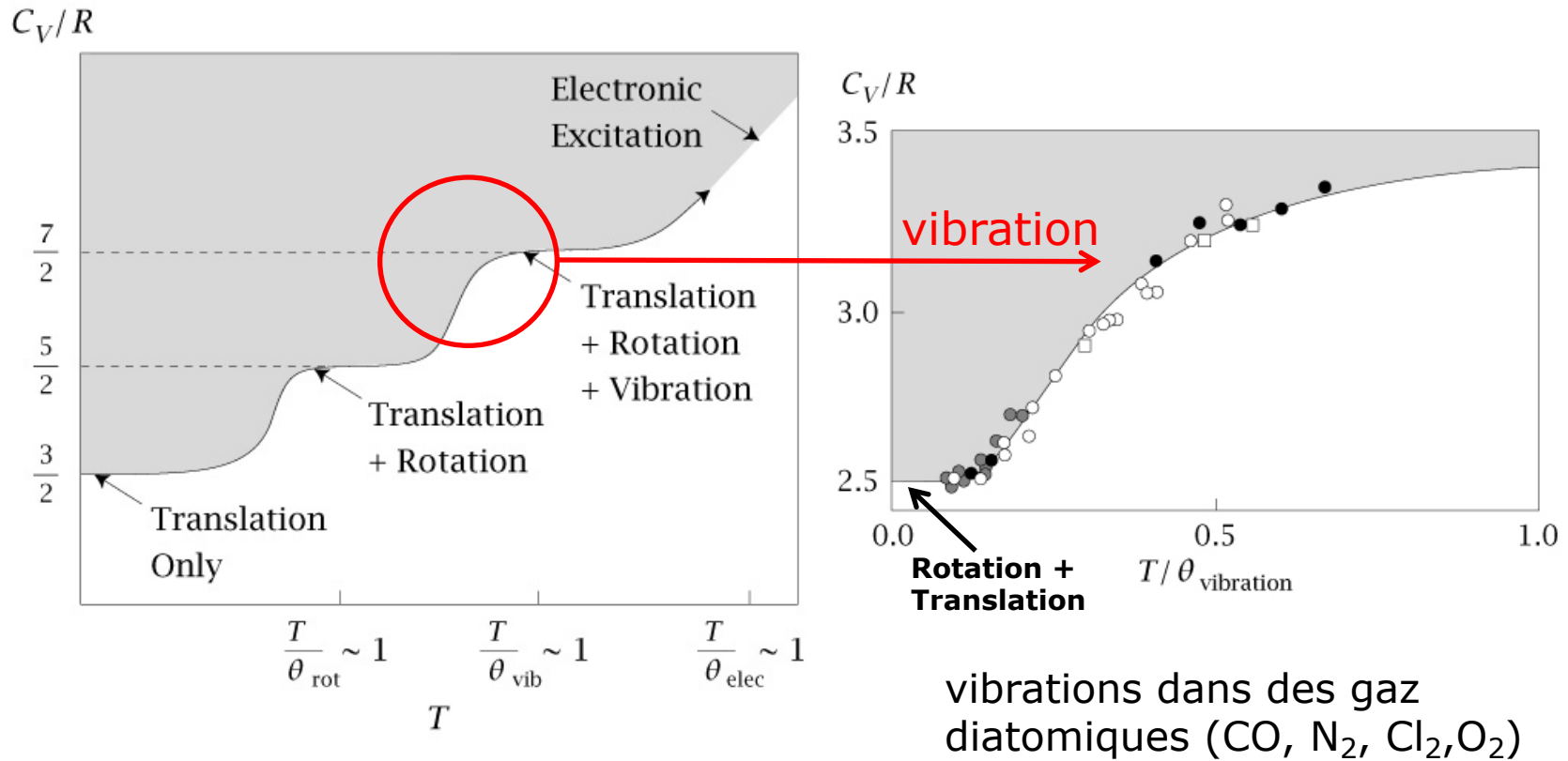
$$C_V = 3N \left( \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial T} \right) = 3Nk \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2}$$

$\Rightarrow C_V(T \rightarrow 0) \approx T^{-2} e^{-h\nu/kT}$   
 $\Rightarrow C_V(T \rightarrow \infty) \approx 3Nk$



Modèle Einstein comparé à  
 $C_p$  du diamant

# Cv d'un gaz idéal (molécule linéaire diatomique)



**Q: pourquoi**  $C_V/R \rightarrow 7/2 \rightarrow 5/2 \rightarrow 3/2$  ?