

Partie 4

L'approximation du fluide parfait

- I. Approximation du fluide parfait
- II. Fonction de partition canonique du gaz parfait
- III. Application au calcul des constantes d'équilibre en phase gazeuse

Objectifs

- Dans les parties précédentes, mise en place des concepts de la thermodynamique statistique
- Application de la machinerie de la thermodynamique statistique à un système modèle sans interaction entre particules : **modèle du gaz parfait**
- Objectifs de cette partie :
 - Calculer les propriétés thermodynamiques d'un gaz parfait à partir de paramètres moléculaires
 - Retrouver les résultats classiques de thermodynamique du gaz parfait
 - Discuter le concept de thermalisation des degrés de liberté
 - Calculer une constante d'équilibre en phase gazeuse

Partie 4

L'approximation du fluide parfait

- I. Approximation du fluide parfait
- II. Fonction de partition canonique du gaz parfait
- III. Application au calcul des constantes d'équilibre en phase gazeuse

I-1) Système de particules indépendantes

- Approximation du fluide parfait : pas d'interactions entre les particules
- Décomposition de l'énergie :

$$\varepsilon_m(\{\eta_1\}, \dots, \{\eta_N\}) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{mi}(\{\eta_i\})$$

↑
Nombres quantiques ou variables
décrivant l'état de la particule 1

- Modèle auquel on peut parfois se ramener même dans des systèmes réels avec interaction par des approches de type champ moyen

I-2) Fonction de partition particulaire/moléculaire

- 2 particules **discernables** A et B **sans interaction** pouvant occuper 2 états

- 4 microétats :

- $|A = 1, B = 1\rangle : E_{11} = \varepsilon_1^A + \varepsilon_1^B$

- $|A = 1, B = 2\rangle : E_{12} = \varepsilon_1^A + \varepsilon_2^B$

- $|A = 2, B = 1\rangle : E_{21} = \varepsilon_2^A + \varepsilon_1^B$

- $|A = 2, B = 2\rangle : E_{22} = \varepsilon_2^A + \varepsilon_2^B$

- Fonction de partition :

$$Q(N, V, T) = e^{-\frac{E_{11}}{k_B T}} + e^{-\frac{E_{12}}{k_B T}} + e^{-\frac{E_{21}}{k_B T}} + e^{-\frac{E_{22}}{k_B T}}$$

I-2) Fonction de partition particulaire/moléculaire

- Développement de la fonction de partition :

$$Q(N, V, T) = e^{-\frac{E_{11}}{k_B T}} + e^{-\frac{E_{12}}{k_B T}} + e^{-\frac{E_{21}}{k_B T}} + e^{-\frac{E_{22}}{k_B T}}$$

$$Q(N, V, T) = e^{-\frac{\varepsilon_1^A}{k_B T}} \times e^{-\frac{\varepsilon_1^B}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_1^A}{k_B T}} \times e^{-\frac{\varepsilon_2^B}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_2^A}{k_B T}} \times e^{-\frac{\varepsilon_1^B}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_2^A}{k_B T}} \times e^{-\frac{\varepsilon_2^B}{k_B T}}$$

- Factorisation de la fonction de partition :

$$Q(N, V, T) = e^{-\frac{\varepsilon_1^A}{k_B T}} \times \left(e^{-\frac{\varepsilon_1^B}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_2^B}{k_B T}} \right) + e^{-\frac{\varepsilon_2^A}{k_B T}} \times \left(e^{-\frac{\varepsilon_1^B}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_2^B}{k_B T}} \right)$$

$$Q(N, V, T) = \underbrace{\left(e^{-\frac{\varepsilon_1^A}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_2^A}{k_B T}} \right)}_{\text{Particule A : } q_A(V, T)} \times \underbrace{\left(e^{-\frac{\varepsilon_1^B}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_2^B}{k_B T}} \right)}_{\text{Particule B : } q_B(V, T)}$$

Particule A : $q_A(V, T)$ Particule B : $q_B(V, T)$

- Cas général :

$$Q(N, V, T) = \sum_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} = \sum_{\{\eta_1\}} \dots \sum_{\{\eta_N\}} e^{-\frac{\sum_{i=1}^N \varepsilon_{mi}(\{\eta_i\})}{k_B T}} = \prod_{i=1}^N \left(\sum_{\{\eta_i\}} e^{-\frac{\varepsilon_{mi}(\{\eta_i\})}{k_B T}} \right) = \prod_{i=1}^N q_i(V, T)$$

I-2) Fonction de partition particulaire/moléculaire

- Particules discernables :

$$Q(N, V, T) = \prod_{i=1}^N q_i(V, T)$$

- Particules discernables ET identiques :

$$Q(N, V, T) = q(V, T)^N$$

- Particules indiscernables :

- Correction de Maxwell-Boltzmann

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

- Valable dans les conditions de haute dilution

Partie 4

L'approximation du fluide parfait

- I. Approximation du fluide parfait
- II. Fonction de partition canonique du gaz parfait
- III. Application au calcul des constantes d'équilibre en phase gazeuse

II-1) Séparation des degrés de liberté

- Gaz parfait : pas d'interaction entre les molécules

$$\varepsilon_m(\{\eta_1\}, \dots, \{\eta_N\}) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{mi}(\{\eta_i\}) \quad \Rightarrow \quad Q(N, V, T) = \frac{q(V, T)^N}{N!}$$

- Séparation de l'énergie d'une particule en différentes contributions :
 - Approximation classique en chimie physique
 - Découplage des différents degrés de liberté : électronique, vibrationnel, rotationnel,...

$$\varepsilon = \varepsilon_{tr}(\{\eta_{tr}\}) + \varepsilon_{rot}(\{\eta_{rot}\}) + \varepsilon_{vib}(\{\eta_{vib}\}) + \varepsilon_{el}(\{\eta_{el}\}) + \varepsilon_{nuc}(\{\eta_{nuc}\})$$

- Factorisation de la fonction de partition moléculaire :



$$q(V, T) = q_{tr}(V, T) q_{rot}(T) q_{vib}(T) q_{el}(T) q_{nuc}(T)$$

II-1) Séparation des degrés de liberté - conséquence

- Factorisation de la fonction de partition :

$$q(V, T) = q_{tr}(V, T) q_{rot}(T) q_{vib}(T) q_{el}(T) q_{nuc}(T)$$

$$\Rightarrow \ln q = \ln q_{tr} + \ln q_{rot} + \ln q_{vib} + \ln q_{el} + \ln q_{nuc}$$

- Calcul de l'énergie interne :

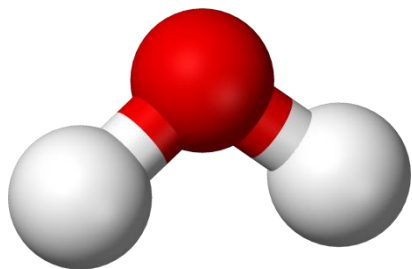
$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{tr}}{\partial T} \right)_{N,V} + k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right)_{N,V} + \dots$$

$$U = U_{tr} + U_{rot} + U_{vib} + U_{el} + U_{nuc}$$

- Conséquences :

- On peut étudier séparément les différents degrés de liberté
- Valable pour toutes les grandeurs d'état (F , S , C_V , G ...)
- Raisonnement généralisable dès que la fonction de partition se factorise

II-1) Séparation des degrés de liberté



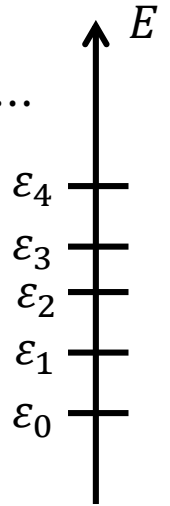
Grandeurs thermodynamiques

Séparation en différentes contributions

	E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	15.188	6.003	46.493
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	34.608
Rotational	0.889	2.981	11.879
Vibrational	13.411	0.042	0.006
	Q	Log10 (Q)	Ln (Q)
Total Bot	0.392225D-01	-1.406465	-3.238505
Total V=0	0.264614D+09	8.422612	19.393781
Vib (Bot)	0.148274D-09	-9.828936	-22.631962
Vib (V=0)	0.100032D+01	0.000141	0.000324
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000
Translational	0.300432D+07	6.477746	14.915562
Rotational	0.880492D+02	1.944725	4.477896

II-2) Thermalisation des degrés de liberté

$$q(V, T) = \sum_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}} = \sum_{\varepsilon} g(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} = g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}} + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} + g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}} + g_3 e^{-\frac{\varepsilon_3}{k_B T}} + \dots$$



- Si $(\varepsilon_i - \varepsilon_0) \gg k_B T$: $e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \ll e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}$
 - Fonction de partition réduite au niveau fondamental : $q(V, T) \simeq g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}$
 - Contribution constante à l'énergie interne : $U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = \varepsilon_0$
 - Pas de contribution à la capacité calorifique : $C_V = 0$

- Sinon :
 - Les états excités sont accessibles
 - On dit que le degré de liberté est **thermalisé** et il aura une contribution dans C_V

II-2) Thermalisation des degrés de liberté

- Température de thermalisation :

$$\theta_i = \frac{\Delta\varepsilon_i}{k_B}$$

Degré de liberté i	Translation	Rotation	Vibration	Electronique	Nucléaire
$\Delta\varepsilon_i$	$10^{-25} - 10^{-30}$ J	$0,1 - 10$ cm^{-1}	$100 - 4000$ cm^{-1}	$0,1 - 10$ eV	10^6 eV
θ_i	$< 0,1$ K	$0,15 - 15$ K	$150 - 5000$ K	$10^3 - 10^4$ K	$> 10^{10}$ K

$$k_B T \simeq 200 \text{cm}^{-1} \simeq 0,026 \text{ eV} \text{ à } 298\text{K}$$

II-3) Degrés de liberté nucléaire et électronique

Degré de liberté i	Translation	Rotation	Vibration	Electronique	Nucléaire
$\Delta\varepsilon_i$	$10^{-25} - 10^{-30}$ J	$0,1 - 10$ cm $^{-1}$	$100 - 4000$ cm $^{-1}$	$0,1 - 10$ eV	10^6 eV
θ_i	$< 0,1$ K	$0,15 - 15$ K	$150 - 5000$ K	$10^3 - 10^4$ K	$> 10^{10}$ K

- $\Delta\varepsilon_{nuc} \sim 10^6$ eV :

$$k_B T \simeq 0,026 \text{ eV à } 298\text{K}$$

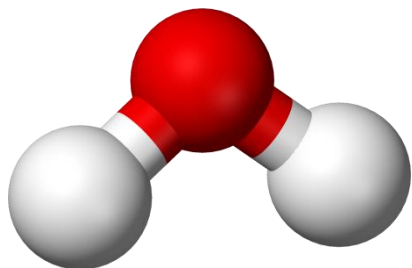
- Degré de liberté toujours non thermalisé
- Energie prise à 0 pour le niveau fondamental des noyaux : pas de contribution à la fonction de partition ($q_{nucl} = 1$)

- Niveaux d'énergie électronique :

- Typiquement $\Delta\varepsilon_{el} \sim 0,1 - 10$ eV $\gg k_B T$: non thermalisé en général
- On se limite au terme fondamental :

$$q_{el}(T) \simeq g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}$$

II-3) Degrés de liberté nucléaire et électronique



Grandeurs thermodynamiques

	E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	15.188	6.003	46.493
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	34.608
Rotational	0.889	2.981	11.879
Vibrational	13.411	0.042	0.006
	Q	Log10 (Q)	Ln (Q)
Total Bot	0.392225D-01	-1.406465	-3.238505
Total V=0	0.264614D+09	8.422612	19.393781
Vib (Bot)	0.148274D-09	-9.828936	-22.631962
Vib (V=0)	0.100032D+01	0.000141	0.000324
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000
Translational	0.300432D+07	6.477746	14.915562
Rotational	0.880492D+02	1.944725	4.477896

Pas de contribution à l'énergie
« thermique »

Etat fondamental simplement dégénéré

II-4) Contribution de la translation

- Translation d'une particule en trois dimensions :

$$\varepsilon_{tr}(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

- Fonction de partition de translation

$$q_{tr}(V, T) = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_{tr}(n_x, n_y, n_z)}{k_B T}}$$

- Température de translation :

$$\theta_{tr} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}k_B} < 0,01 \text{ K}$$

Translation toujours thermalisée

II-4) Contribution de la translation

- Séparation selon les trois directions :

$$\varepsilon_{tr}(n_x, n_y, n_z) = \varepsilon_x(n_x) + \varepsilon_y(n_y) + \varepsilon_z(n_z)$$

$$q_{tr}(V, T) = \left(\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_x(n_x)}{k_B T}} \right) \left(\sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_y(n_y)}{k_B T}} \right) \left(\sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_z(n_z)}{k_B T}} \right)$$

$$q_{tr}(V, T) = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-cn^2} \right)^3$$

$$c = \frac{h^2}{8mV^{2/3}k_B T}$$

II-4) Contribution de la translation

- Passage à l'intégrale :

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-Cn^2} \simeq \int_1^{\infty} e^{-Cn^2} dn \simeq \int_0^{\infty} e^{-Cn^2} dn$$

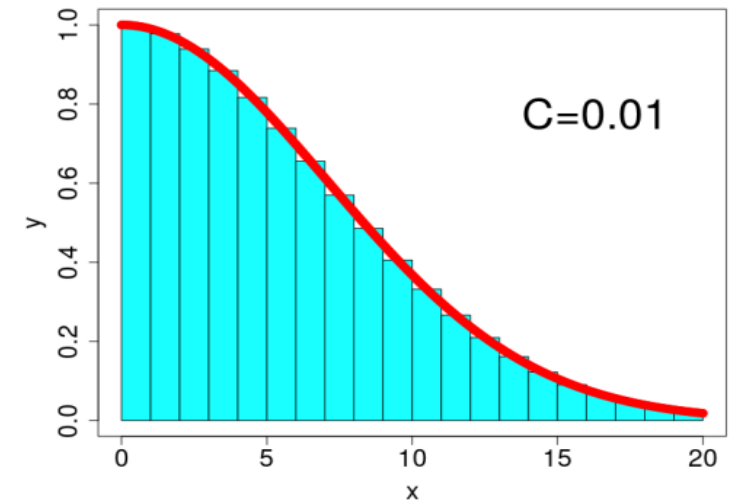
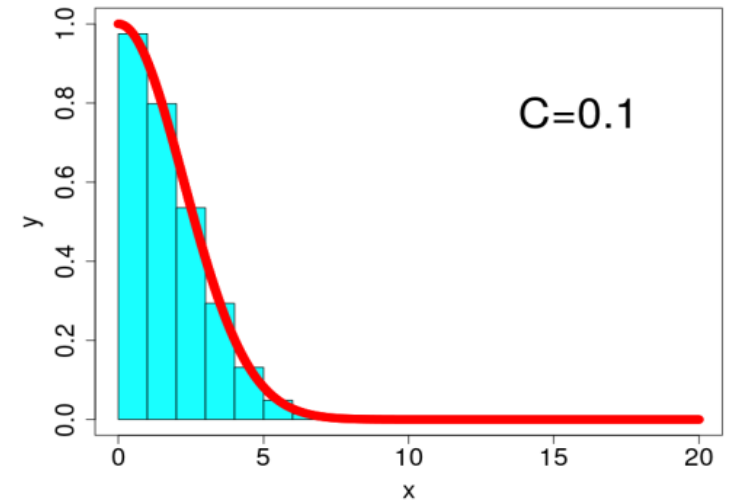
$\frac{\theta_{tr}}{T}$

- Validité du passage de somme à intégrale :

- La fonction à intégrer varie peu entre deux pas de la somme
- Equivaut au fait que le degré de liberté est thermalisé

- Intégrales gaussiennes :

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$



II-4) Fonction de partition de translation

- Fonction de partition de translation :

$$q_{tr}(V, T) = \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{8\pi m V^{2/3} k_B T}{h^2}} \right)^3 = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{\Lambda^3}$$

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Longueur d'onde thermique de de Broglie

- Condition de haute dilution :

$$A(m, \rho, T) = \frac{6 N}{\pi V} \left(\frac{h^2}{12 m k_B T} \right)^{3/2} \ll 1 \quad \Leftrightarrow \quad \Lambda^3 \ll \frac{V}{N} = \frac{1}{C}$$

Volume occupé par une molécule

Molécule	Λ (pm)	Concentration « limite » ($C_{lim} = 0,01/\Lambda^3$)
H_2	71,5	45,4 mol. L ⁻¹
O_2	17,9	2895,3 mol. L ⁻¹
H_2O	23,9	1216,3 mol. L ⁻¹

II-4) Thermodynamique du Gaz parfait monoatomique

- Gaz parfait monoatomique : N particules en translation sans interaction

$$Q(N, V, T) = \frac{q_{tr}(V, T)^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

- Energie interne et capacité calorifique :

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} n R$$

$\frac{k_B T}{2}$ par dimension
(cf équipartition)



- Equation d'état :

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

II-4) Thermodynamique du Gaz parfait monoatomique

- Potentiel chimique : $\mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{T,V}$

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N$$

$$\ln Q = N \ln \frac{V}{\Lambda^3} - \ln N! = N \ln \frac{V}{\Lambda^3} - [N \ln N - N]$$

↓

Formule de Stirling : $\ln N! = N \ln N - N$

$$\mu = -k_B T \ln \frac{V}{N \Lambda^3} = -k_B T \ln \frac{k_B T}{p \Lambda^3}$$

$$\mu = k_B T \ln \frac{p^0 \Lambda^3}{k_B T} + k_B T \ln \frac{p}{p^0} = \mu^0(T) + k_B T \ln \frac{p}{p^0}$$

II-4) Thermodynamique du Gaz parfait monoatomique

- Potentiel chimique :

Formule de Stirling : $\ln N! = N \ln N - N$

$$\mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{T,V} = \dots = -k_B T \ln \frac{V}{N \Lambda^3} = -k_B T \ln \frac{k_B T}{p \Lambda^3}$$

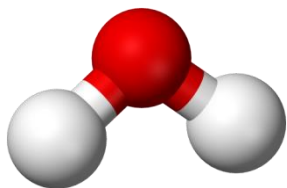
$$\mu = k_B T \ln \frac{p^0 \Lambda^3}{k_B T} + k_B T \ln \frac{p}{p^0} = \mu^0(T) + k_B T \ln \frac{p}{p^0}$$

- Entropie : formule de Sackur-Tetrode

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k_B \ln Q = \frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln \frac{V}{\Lambda^3} - k_B (N \ln N - N)$$

$$S = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \ln \frac{V}{N \Lambda^3}$$

II-4) Gaz parfait monoatomique



$$T = 298 \text{ K}$$

$$p = 1 \text{ atm}$$

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = 2,38 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

$$3RT/2$$

$$S = \frac{5}{2}R + R \ln \frac{k_B T}{p \Lambda^3}$$

	E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	15.188	6.003	46.493
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	34.608
Rotational	0.889	2.981	11.879
Vibrational	13.411	0.042	0.006

	Q	Log10 (Q)	Ln (Q)
Total Bot	0.392225D-01	-1.406465	-3.238505
Total V=0	0.264614D+09	8.422612	19.393781
Vib (Bot)	0.148274D-09	-9.828936	-22.631962
Vib (V=0)	0.100032D+01	0.000141	0.000324
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000
Translational	0.300432D+07	6.477746	14.915562
Rotational	0.880492D+02	1.944725	4.477896

$$\frac{V}{\Lambda^3} = \frac{k_B T}{p \Lambda^3}$$

II-5) Contribution de la rotation

- Microétats de rotation d'une diatomique :

- 2 nombres quantiques : j et m_j

$$j \in \mathbb{N} \quad ; \quad m_j \in \llbracket -j; +j \rrbracket$$

- Energie : $\varepsilon_{rot}(j, m_j) = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) = Bj(j+1)$

- Fonction de partition :

$$q_{rot}(T) = \sum_{j=0}^{\infty} \left(\sum_{m_j=-j}^j e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}} \right) = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta_{rot} j(j+1)}{T}}$$

- Température de rotation :

$$\theta_{rot} = \frac{B}{k_B}$$

Molécule	H_2	CO	HCl	I_2
$B \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	59,3	1,925	10,44	0,037
$\theta_{rot} \text{ (K)}$	85,32	2,77	15,02	0,05

Degré de liberté thermalisé : on peut passer à l'intégrale pour calculer q_{rot}

II-5) Contribution de la rotation – diatomiques

- Molécule diatomiques hétéronucléaires :

$$q_{rot}(T) = \sum_{j=0}^{\infty} (2j + 1) e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}} \simeq \int_0^{\infty} (2j + 1) e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}} dj = \left[-\frac{k_B T}{B} e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}} \right]_0^{\infty}$$

$$q_{rot}^{diat,hetero}(T) = \frac{k_B T}{B} = \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} = \frac{T}{\theta_{rot}}$$

- Molécules diatomiques homonucléaires :

- Certaines valeurs de j sont interdites
- Introduction d'un facteur de symétrie $\sigma = 2$ pour corriger le décompte des états :

$$q_{rot}^{diat,homo}(T) \simeq \frac{1}{2} q_{rot}^{diat,hetero}(T) = \frac{k_B T}{2B} = \frac{T}{\sigma \theta_{rot}}$$

II-5) Contribution de la rotation – polyatomiques

- Molécule polyatomique non linéaire :
 - 3 axes de rotation → 3 contributions

$$q_{rot}^{nolin}(T) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{2I_A k_B T}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2I_B k_B T}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2I_C k_B T}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

$$q_{rot}^{nolin}(T) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T}{\theta_{rot,A}} \right)^{1/2} \left(\frac{T}{\theta_{rot,B}} \right)^{1/2} \left(\frac{T}{\theta_{rot,C}} \right)^{1/2}$$



Facteur de
symétrie

II-5) Contribution de la rotation – énergie interne

- Pour N particules :

$$Q_{rot}(N, T) = q_{rot}(T)^N$$

Le facteur d'indiscernabilité a déjà été compté dans Q_{tr}

- Molécule diatomique ou polyatomique linéaire :

$$q_{rot}^{lin}(T) = \frac{T}{\sigma \theta_{rot}}$$

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{rot}}{\partial T} \right)_{N,V} = N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} \right)_{N,V} = N k_B T = N \overline{\varepsilon_{rot}}$$

- Molécules polyatomiques non linéaires :

$$q_{rot}^{nolin}(T) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T}{\theta_{rot,A}} \right)^{1/2} \left(\frac{T}{\theta_{rot,B}} \right)^{1/2} \left(\frac{T}{\theta_{rot,C}} \right)^{1/2}$$

$$U = \frac{3Nk_B T}{2} \longleftarrow \frac{k_B T}{2} \text{ par axe de rotation}$$

II-5) Contribution de la rotation – énergie interne

Principal axes and moments of inertia in atomic units:

	1	2	3
Eigenvalues --	2.27144	4.14871	6.42014
X	1.00000	0.00000	0.00000
Y	0.00000	1.00000	0.00000
Z	0.00000	0.00000	1.00000

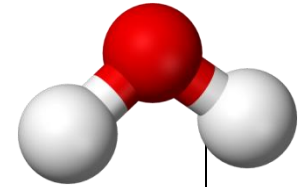
This molecule is an asymmetric top.

Rotational symmetry number 1.

Rotational temperatures (Kelvin)

Rotational constants (GHZ):

38.13174	20.87731	13.49095
794.53750	435.01305	281.10612



$$T = 298 \text{ K}$$

$$p = 1 \text{ atm}$$

3 axes de rotation $\theta_{rot,i} = \hbar^2 / (2I_i k_B)$

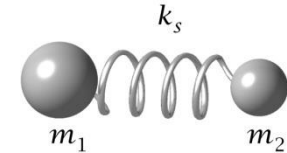
$$3RT/2$$

	E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	15.188	6.003	46.493
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	34.608
Rotational	0.889	2.981	11.879
Vibrational	13.411	0.042	0.006

II-6) Contribution de la vibration – Diatomique

- Modèle du vibreur harmonique :

$$\varepsilon_{vib}(n) = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$



- Fonction de partition :

$$q_{vib}(T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{(n+1/2)h\nu}{k_B T}} = e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}$$

- Température de vibration :

$$\theta_{vib} = \frac{h\nu}{k_B}$$

Molécule	H_2	CO	HCl	I_2
ν (cm^{-1})	4320	2157	2938	214
θ_{vib} (K)	6245	3103	4227	308

Vibration généralement non thermalisée à température ambiante
Pas de passage à l'intégrale pour le calcul de q_{vib}

II-6) Contribution de la vibration – Diatomique

- Calcul direct de la fonction de partition de vibration :

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

- Remarques :

- Limite à haute température :

$$q_{vib}(T) \rightarrow \frac{T}{\theta_{vib}} = \frac{k_B T}{h\nu}$$

Correspond au passage à l'intégrale pour le calcul de q_{vib}

- Si on fixe comme zéro d'énergie le 1^{er} niveau d'énergie vibrationnelle :

$$q_{vib}(T) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}$$

II-6) Contribution de la vibration – Energie interne et C_V

- Energie interne et limite haute température :

$$U_{vib} = N \overline{\varepsilon_{vib}} = \frac{N h \nu}{2} + N h \nu \frac{e^{-\frac{h \nu}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h \nu}{k_B T}}}$$

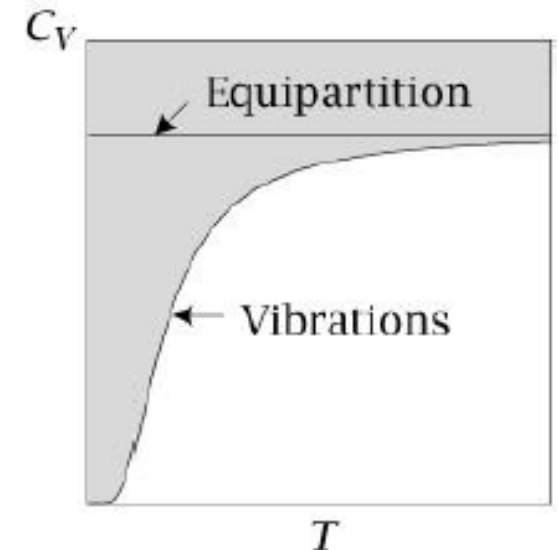
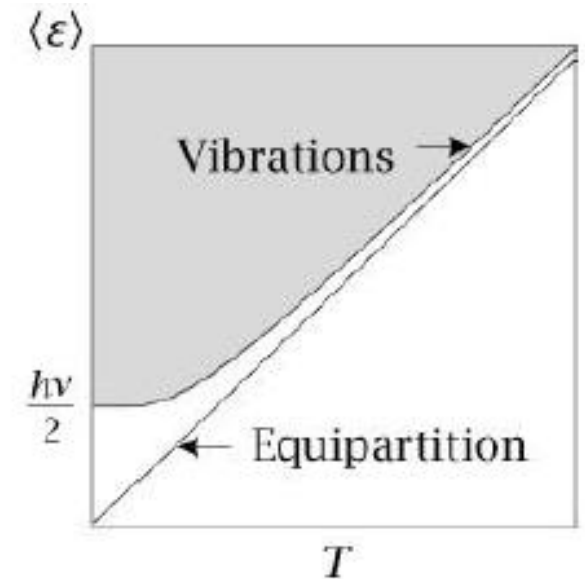
$$U_{vib} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{N h \nu}{2} + N k_B T \sim N k_B T$$

$2 \times \frac{k_B T}{2}$ pour un vibreur à haute température : 2 termes quadratiques dans l'hamiltonien

- Capacité calorifique :

$$C_{V,vib} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = N k_B \left(\frac{h \nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{h \nu}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{h \nu}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

$$C_{V,vib} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} N k_B$$



II-6) Contribution de la vibration – molécule polyatomique

- Calcul des modes normaux de vibration :
 - Décomposition de la vibration en $(3k - 6)$ vibrateurs **découplés**

$$\varepsilon_{vib} = \sum_{i=1}^{3k-6} \varepsilon_{vib,i} = \sum_{i=1}^{3k-6} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_i$$

- Factorisation de la fonction de partition de vibration :

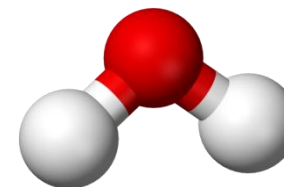
$$q_{vib}^{poly}(T) = \prod_{i=1}^{3k-6} q_{vib,i}(T) = \prod_{i=1}^{3k-6} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}}$$

II-6) Contribution de la vibration – molécule polyatomique

- Calcul des modes normaux de vibration :

$$q_{vib}^{poly}(T) = \prod_{i=1}^{3k-6} q_{vib,i}(T) = \prod_{i=1}^{3k-6} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}}$$

- Exemple : Molécule d'eau



$T = 298 \text{ K}$

$p = 1 \text{ atm}$

```

Low frequencies --- -64.2170 -53.7208 -37.1610 -0.0012 -0.0006 0.0015
Low frequencies --- 1665.2128 3800.8164 3913.9158
Diagonal vibrational polarizability:
  0.0354751 0.6853385 0.0000000
Harmonic frequencies (cm**-1), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering
activities (A**4/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized
incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A),
and normal coordinates:

```

		1			2			3		
		A'			A'			A'		
Frequencies	--	1665.2128			3800.8164			3913.9158		
Red. masses	--	1.0827			1.0452			1.0811		
Frc consts	--	1.7688			8.8961			9.7573		
IR Inten	--	70.3022			1.6418			20.1936		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	1	0.43	0.56	0.00	0.58	-0.40	0.00	-0.55	0.44	0.00
2	8	0.00	-0.07	0.00	0.00	0.05	0.00	0.07	0.00	0.00
3	1	-0.43	0.56	0.00	-0.58	-0.40	0.00	-0.55	-0.44	0.00

II-7) Gaz parfait diatomique – Bilan

- Fonction de partition moléculaire :

- Factorisation :

$$q(V, T) = q_{tr}(V, T) q_{rot}(T) q_{vib}(T) q_{el}(T)$$

- Autour de T_{amb} :

$$q(V, T) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot \frac{2Ik_B T}{\sigma \hbar^2} \cdot \frac{e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \cdot g_0 e^{-\frac{\epsilon_0}{k_B T}}$$

- Dégel des degrés de liberté :

Température ambiante :

$$U \simeq \frac{5k_B T}{2} \quad \text{et} \quad C_V \simeq \frac{5k_B}{2}$$

Vibration non encore thermalisée

