IV Capacité thermique et quantification

(19)

22 - D'après la loi de Boltzmann

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$[k_B T] = [E] \times \Theta^{-1} \times \Theta = [E]$$

β est bien homogène à l'inverse d'une énergie.

23 - On utilise la condition de normalisation

$$\sum_{n=0}^{\infty} \pi(E_n) = 1 = A \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right)$$

$$A\left[e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega}\right] = 1$$

$$A\, e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = 1$$

$$A \frac{1}{2\,\mathrm{sh}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} = 1$$

$$\boxed{A = 2\,\mathrm{sh}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}$$

(20)

24 - $\langle E \rangle = N \langle E_{part} \rangle$

$$\langle E \rangle = N \sum_{n=0}^{\infty} A\, E_n\, e^{-\beta E_n}$$

$$= NA\left(-\frac{d}{d\beta}\left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}\right)\right)$$

$$\langle E \rangle = -NA \frac{d}{d\beta}\left(\frac{1}{A}\right) = \frac{N}{A}\frac{dA}{d\beta}$$

$$\langle E \rangle = \frac{N\hbar\omega}{2} \frac{\mathrm{ch}\left(\beta\frac{\hbar\omega}{2}\right)}{\mathrm{sh}\left(\beta\frac{\hbar\omega}{2}\right)}$$

$$\boxed{\langle E \rangle = N\frac{\hbar\omega}{2} \mathrm{cotanh}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}$$

25 - $U_m = N_A \frac{\hbar\omega}{2} \underbrace{\frac{\mathrm{ch}\left(\beta\frac{\hbar\omega}{2}\right)}{\mathrm{sh}\left(\beta\frac{\hbar\omega}{2}\right)}}_{\theta(\beta)}$

$$C_{v,m} = \frac{dU_m}{dT} = \frac{dU_m}{d\beta} \times \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2}\frac{dU_m}{d\beta}$$

Calcul de $\frac{d\theta}{d\beta}$:

$$\frac{d\theta}{d\beta} = \frac{\frac{\hbar\omega}{2}\mathrm{sh}^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) - \frac{\hbar\omega}{2}\mathrm{ch}^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}{\mathrm{sh}^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}$$

$$\frac{d\theta}{d\beta} = -\frac{\hbar\omega}{2} \frac{1}{\mathrm{sh}^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}$$

(21)

$$C_{v,m} = \frac{\hbar\omega}{2k_B T^2} \frac{1}{sh^2\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)} \times \frac{N_A\hbar\omega}{2}$$

soit $\xi = \frac{1}{2}\beta\hbar\omega = \frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{k_B T}$

$$C_{v,m} = k_B N_A \xi^2 \frac{1}{sh^2(\xi)}$$

$$\boxed{C_{v,m} = R\,\frac{\xi^2}{sh^2(\xi)}}$$

26 - $T_v = \frac{\hbar\omega}{k_B}$ $\quad T_v = 2T\xi$.

$\xi = \frac{T_v}{2T}$

$$\boxed{C_{vm} = R\,\frac{T_v^2}{4T^2\, sh^2\left(\frac{T_v}{2T}\right)}}$$

~~2~~ En posant $u = \frac{2T}{T_v}$, on obtient

$$\frac{C_{v,m}}{R} = \frac{u^{-2}}{sh^2(u^{-1})}$$

Cette théorie doit ~~mettre~~ en évidence l'effet des degrés de liberté de vibration de la molécule ce qui correspond au passage

(22)

$\frac{5}{2}R$ à $\frac{7}{2}R$ de la figure 1.

Sur la courbe figure 2, on voit que le degré de vibration commence à avoir une ~~contribution~~ contribution non nulle pour $u \simeq 0{,}2 \Rightarrow T \simeq 0{,}1 T_v$ puis ~~(…)~~ donc C_{vm} ↑ fortement jusqu'à $u \simeq 2$-3 - $T \simeq T_v$

~~Pour~~ Pour O_2, $T_v = 808$ K, sur la figure 1, $\frac{C_{vm}}{R}$ commence à croître pour $T \simeq 100$ K et on atteint la valeur $\frac{7}{2}$ pour $T \simeq 1000$ K avec une évolution de $\frac{C_{vm}}{R}$ qui est proche de $\gamma(u)$, le modèle ~~semble~~ en accord avec l'exp^{ce}.

Pour H_2 = la transition $\frac{5}{2} \to \frac{7}{2}$ commence autour de 400 - 500 K cad environ à $0{,}1 T_v$ et se termine vers 2500 K $< T_v$. De plus l'évolution de $C_{v,m}$ en fonction de T est très différente de $\gamma(u)$ = modèle moins adapté.