

Devoir surveillé n ° 10

Capacité thermique d'un gaz diatomique. MP* seulement

On cherche à comprendre les variations à volume constant de la capacité thermique à volume constant d'un gaz diatomique, le dioxygène par exemple.

La masse d'un des atomes est notée m et la distance interatomique est $d = 140$ pm. On note N le nombre de particules du gaz.

Données : masse molaire du dioxygène $M = 32$ g·mol⁻¹, nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹, constante de Boltzmann $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹.

1. Rappeler, en justifiant, la valeur de la capacité thermique molaire à volume constant du dioxygène pour les températures habituelles.

Dans la suite on se limite aux rotations des molécules (modélisées par deux masses ponctuelles m distante de d , cf. figure ci-contre).

2. Calculer le moment d'inertie d'une molécule par rapport à l'axe Δ (on vérifiera que son ordre de grandeur est $J_\Delta \simeq 1.10^{-46}$ kg·m²).
3. Que peut-on dire du moment d'inertie $J_{\Delta'}$ par rapport à Δ' ? et de $J_{\Delta''}$ où Δ'' est l'axe passant par le centre d'inertie et perpendiculaire à la figure?
4. La molécule est supposée en rotation autour de l'axe fixe Δ . Donner l'expression de l'énergie cinétique de rotation en fonction du moment cinétique scalaire L_Δ par rapport à ce même axe et du moment d'inertie J_Δ .
5. Un calcul quantique met en évidence la quantification de la norme L_Δ du moment cinétique scalaire selon :

$$L_\Delta^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2,$$

où $\ell \in \mathbb{N}$ et $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ J·s. Pour quelle température T_{gel} l'agitation thermique est-elle du même ordre de grandeur que l'écart entre les deux premiers niveaux d'énergie quantiques de rotation? Faire l'application numérique.

6. Expliquer pourquoi pour une température $T \gg T_{\text{gel}}$, la rotation peut être traitée classiquement.
7. À partir de quelle température T_2 a-t-on en moyenne cent fois moins de molécules dans le troisième niveau d'énergie quantique de rotation que dans le deuxième? Pour cette température quel est le rapport des populations moyennes des deux premiers niveaux d'énergie? Combien suffit-il alors de prendre en compte de niveaux d'énergie différents? C'est ce que l'on fera dans la suite de l'exercice.
8. Pour $T < T_2$ établir l'expression de l'énergie moyenne liée à la rotation des molécules du gaz : $\langle E_{\text{rot}} \rangle$.
9. Toujours pour $T < T_2$, définir et calculer une capacité thermique molaire à volume constant liée à la rotation $C_{V,m,\text{rot}}$.
10. Quel théorème permet d'établir facilement l'expression de la variance de l'énergie de rotation? Vérifier que

$$(\Delta E_{\text{rot}})^2 = N\varepsilon^2 \frac{e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}}{\left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right)^2},$$

où on précisera l'expression de ε .

11. Comment cette capacité thermique molaire à volume constant liée à la rotation varie-t-elle avec la température, de $T = 0$ à $T \gg T_{\text{gel}}$?