Variation des chaleurs spécifiques des gaz parfaits avec la température

G. Ribaud

▶ **To cite this version:**

G. Ribaud. Variation des chaleurs spécifiques des gaz parfaits avec la température. Journal de Physique et le Radium, 1935, 6 (2), pp.55-64. 10.1051/jphysrad:019350060205500 . jpa-00233297

HAL Id: jpa-00233297
https://hal.science/jpa-00233297

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

VARIATION DES CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ PARFAITS AVEC LA TEMPÉRATURE

Par M. G. RIBAUD.

Sommaire. — Aux températures élevées le théorème d'équipartition de l'énergie fournit, pour une molécule diatomique, une chaleur spécifique limite, à pression constante, égale à $\frac{9R}{2} = 8{,}94$.

Ce théorème d'équipartition doit être considéré comme une assez grossière approximation ; il importe de lui apporter des corrections. La première tient à la *distension* de la molécule sous l'effet de la force centrifuge ; la seconde tient au fait que la formule d'Einstein suppose les vibrations harmoniques alors que la spectroscopie indique des vibrations *anharmoniques*. Enfin l'élévation de la température peut amener, pour une part des molécules, des modifications dans l'édifice *électronique*. Ces trois dernières causes fournissent un accroissement de chaleur spécifique important (0,60 cal/mol pour O^2 ; 0,67 pour H^2 ; 0,70 pour OH ; 0,21 pour N^2 et CO à la température 5 000 °K).

Pour une molécule monoatomique la chaleur spécifique 4,96, constante aux basses températures, tend à s'accroître à partir du moment où l'édifice électronique se modifie : pour l'atome d'oxygène cela entraîne un accroissement de chaleur spécifique égal à 0,22 à la température 5 000 °K.

Pour échauffer une molécule gramme d'un gaz de la température T à la température $T + \mathrm{d}T$ sans changer son volume, il faut fournir à l'ensemble des molécules une énergie supplémentaire $\mathrm{d}U$. La chaleur spécifique moléculaire vraie à la température T est alors définie par la relation :

$$C_v = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\ (^1).$$

Dans la théorie classique des chaleurs spécifiques, l'énergie $\mathrm{d}U$ comprend l'accroissement de l'énergie cinétique de translation, l'accroissement de l'énergie cinétique de rotation des molécules *supposées rigides* et enfin l'accroissement d'énergie qui résulte de la vibration harmonique des atomes le long de la ligne qui les joint.

Chaleur spécifique moléculaire de translation. — La théorie cinétique des gaz fournit aisément, pour l'expression de l'énergie cinétique de translation de l'ensemble des molécules qui constituent une molécule gramme, l'expression :

$$\Sigma 1/2\ mv^2 = \frac{3RT}{2}\ (R, \text{ constante des gaz parfaits}).$$

La chaleur spécifique moléculaire de translation prend alors pour expression :

$$C_t = \frac{3R}{2}. \qquad (1)$$

On remarquera que l'énergie de translation d'une molécule individuelle varie régulièrement, sans sauts analogues à ceux que nous rencontrerons pour les autres formes d'énergie.

Les molécules monoatomiques ne possèdent aucune autre énergie que l'énergie de translation, de sorte qu'à toutes les températures leur chaleur spécifique à volume constant est constante et égale à $\frac{3R}{2}$ ou 2,980 cal/mol ; la chaleur spécifique à pression constante a pour valeur $\frac{5R}{2} = 4{,}965$ calories/mol.

Chaleur spécifique moléculaire de rotation. — Dans le cas d'une molécule monoatomique, la masse étant tout entière concentrée autour du noyau de l'atome, la rotation de la molécule autour d'un axe passant par le noyau ne met pas en jeu d'énergie ; il en sera de même pour la rotation d'une molécule linéaire autour de la ligne qui joint les centres des atomes. Seules les rotations autour d'un axe perpendiculaire à cette ligne feront intervenir une énergie de rotation $1/2\ I\omega^2$, I étant le moment d'inertie de la molécule autour d'un tel axe et ω la vitesse angulaire de rotation.

Contrairement à ce qui se passe pour la translation, cette énergie ne varie pas de façon continue pour une molécule individuelle, mais obéit à la théorie des quanta que l'on peut ici schématiser sous la forme élémentaire suivante (1).

Le moment de la quantité de mouvement ne peut croître que suivant des multiples entiers de la constante $\frac{h}{2\pi}$, et l'on doit avoir

$$I\omega = n\frac{h}{2\pi} \quad (n, \text{ nombre quantique rotationnel}).$$

(1) Pour ne pas compliquer les formules qui suivent et éviter l'introduction de la quantité J (équivalent mécanique de la calorie) nous considérerons la chaleur specifique énergétique ; on passera à la chaleur spécifique habituelle, exprimée en calories, en divisant toutes nos expressions par J.

(1) Pour plus de détails nous renvoyons aux ouvrages spéciaux, par exemple : E. Bloch. L'ancienne et la nouvelle théorie des quanta. Hermann, édit., 1930.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:019350060205500

Il en résulte pour l'énergie de rotation l'expression classique :

$$F = \frac{1}{2} I\omega^2 = n^2 \frac{h^2}{8\pi^2 I}. \qquad (2)$$

qui, dans la nouvelle mécanique quantique, prend une forme un peu différente :

$$F = \frac{h^2}{8\pi^2 I} n\,(n+1). \qquad (2\ bis)$$

Les considérations précédentes nous fixent sur les sauts successifs de ω ou de F, mais ne nous permettent pas de savoir dans quelles conditions, en particulier à quelles températures, ces sauts successifs pourront être atteints.

De façon générale la formule classique de Boltzmann nous donne le nombre de molécules qui, à la température T, sont dans l'état d'énergie E_i :

$$N_i = p_i\ \mathrm{e}^{-\frac{E_i}{kT}}, \qquad (3)$$

(k, constante des gaz parfaits rapportés à une molécule : $k = \frac{R}{N}$),

p_i représentant le poids statistique relatif à la forme d'énergie E_i.

La proportion de molécules possédant l'énergie E_i, par rapport au nombre total des molécules présentes, s'écrit alors :

$$\frac{p_i\ \mathrm{e}^{-\frac{E_i}{kT}}}{\Sigma p_i\ \mathrm{e}^{-\frac{E_i}{kT}}}, \qquad (4)$$

le signe Σ étant étendu à toutes les molécules qui possèdent de l'énergie sous la forme considérée.

Pour ne plus avoir à y revenir remarquons en outre que l'énergie moyenne présente dans une molécule de l'ensemble est donnée par l'expression :

$$\overline{E} = \frac{\Sigma p_i E_i\ \mathrm{e}^{-\frac{E_i}{kT}}}{\Sigma p_i\ \mathrm{e}^{-\frac{E_i}{kT}}}, \qquad (5)$$

d'où l'on déduit aisément l'expression de la chaleur spécifique moléculaire correspondante :

$$C = \frac{R}{k^2T^2}\left[\frac{\Sigma p_i E_i^2\ \mathrm{e}^{-\frac{E_i}{kT}}}{\Sigma p_i\ \mathrm{e}^{-\frac{E_i}{kT}}} - \left(\frac{\Sigma p_i E_i\ \mathrm{e}^{-\frac{E_i}{kT}}}{\Sigma p_i\ \mathrm{e}^{-\frac{E_i}{kT}}}\right)^2\right] \qquad (6)$$

Une des difficultés rencontrées dans la théorie des chaleurs spécifiques a été de préciser les valeurs des poids statistiques à attribuer aux diverses formes d'énergie. En ce qui concerne la chaleur spécifique de rotation, la valeur de ce poids statistique, dans le cas d'une molécule diatomique, est fournie par la relation :

$$p_i = 2n + 1. \ (^1)$$

L'expression (3) s'écrit alors, en tenant compte de la relation (2 *bis*) :

$$(2n+1)\ \mathrm{e}^{-n(n+1)\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}}.$$

La quantité $\frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$ qui figure dans l'expotentielle est homogène d'une température, nous l'appellerons *température caractéristique de rotation* et nous la désignerons par la notation θ. On trouvera dans le tableau I les valeurs de I et les températures caractéristiques de rotation pour diverses molécules diatomiques et pour CO^2 et H^2O.

TABLEAU I. — *Valeurs des températures caractéristiques de rotation de diverses molécules.*

	MOMENT D'INERTIE I	TEMP. CARACTÉRISTIQUE DE ROTATION θ en degrés K
H^2	$0{,}46.10^{-40}$	85
OH	1,5 —	26
N^2	13,8 —	2,8
CO	14,9 —	2,6
O^2	19,15 —	2,0
Cl^2	114 —	0,35
CO^2	50 —	0,8
H^2O	1,46 —	26

On remarquera que les diverses relations (4), (5) et (6) peuvent s'exprimer uniquement en fonction de $\frac{\theta}{T}$ ou de $\frac{T}{\theta}$; le tableau II donne la proportion des molécules dans les divers niveaux quantiques, en fonction de T/θ.

(1) La mécanique ondulatoire indiquerait une expression un peu plus compliquée :

$$p_i = (2j+1)\,(2i_1+1)\,(2i_2+1).$$

j (ou J) représentant le nombre quantique rotationnel correspondant au moment résultant de toutes les quantités de mouvement; i_1 et i_2 les spins nucléaires des deux atomes qui forment la molécule ; nous rappelons que, pour l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, ces spins sont respectivement égaux à 0 ; 1 et 1/2. En fait l'introduction des spins nucléaires ne modifie pas les conclusions qui vont suivre.

Nous renvoyons également aux articles spéciaux pour la relation entre n et j et au sujet des corrections qu'entraînent les quantités de mouvement des électrons situés à l'intérieur de la molécule. On en trouvera un résumé dans Bruhat. *Cours d'Optique*, 2e édit., p. 627 et dans le rapport fait par L. et E. Bloch à l'occasion du Congrès international d'Electricité, Paris, 1932. Volume II. 1re Section, p. 358. Voir également Weizel. *Handbuch der Experimental physik. Bandenspektren.* Nous rappelons seulement que pour les molécules homonucléaires (O^2 par ex.) il convient de n'adopter que des nombres quantiques n impairs : 1, 3, 5,....

TABLEAU II. — *Pourcentage des molécules dans les divers niveaux quantiques rotationnels, en fonction de T/θ.*

$\frac{T}{\theta}$	Niveaux quantiques $n = 1, 2, 3...$																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	92	7	1																	
2	66	30	4	0,1																
10	18	27	23	17	9	4	1													
20	10	16	19	18	15	10	7	3	1											
100	2	4	6	8	8	8	8	8	8	7	6	6	5	4	3	2	2	1,5	1	1

$\frac{T}{\theta}$	Niveaux quantiques $n = 1, 3, 5, 7...$									
	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19
1	100									
2	98	2								
10	45	42	11	1						
20	26	37	25	10	1					
100	6	14	16	16	15	12	9	5	3.5	2

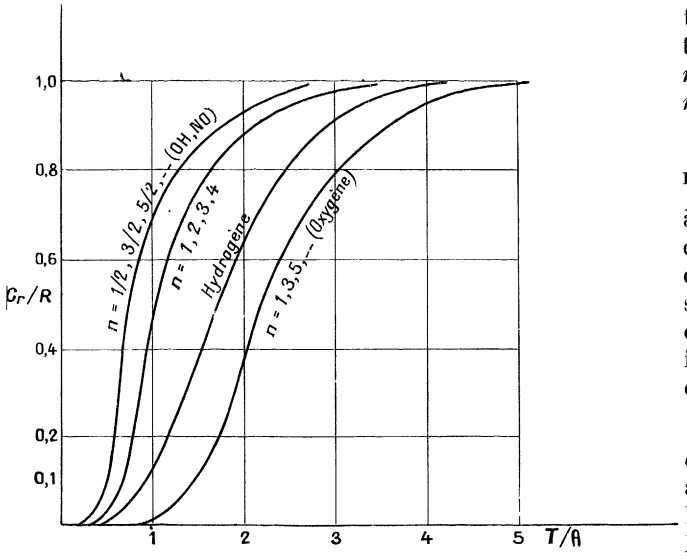


Fig. 1.

On remarquera que pour T voisin de θ, le plus grand nombre des molécules est encore dans l'état quantique rotationnel inférieur $n = 1$; au fur et à mesure que la température s'accroît les molécules atteignent des niveaux quantiques croissants; pour $T = 100\ \theta$ les molécules se trouvent groupées en majeure partie dans les niveaux qui vont de 4 à 10. Si l'on se reporte au tableau I on voit que, pour l'oxygène qui a une faible valeur de θ, les niveaux quantiques élevés sont atteints à des températures notablement plus basses que pour l'hydrogène.

Au moyen de l'expression (6) on peut tracer les courbes qui représentent la chaleur spécifique de rotation d'un gaz en fonction de T/θ ; ces courbes ont été tracées sur la figure 1 dans le cas de niveaux quantiques $n = 1, 2, 3, 4...$, $n = 1, 3, 5, 7...$, (cas de O^2 et N^2) et $n = 1/2, 3/2, 5/2...$ (cas de NO, OH).

Pratiquement la chaleur spécifique de rotation apparaît vers $\frac{\theta}{2}$, et, pour des températures de l'ordre de 3 à 5 θ atteint sa valeur maximum égale à R soit 1,986 calorie; en fait cette chaleur spécifique limite de rotation est atteinte bien avant la température ordinaire (1), sauf pour l'hydrogène (fig. 2), en raison de la valeur élevée de sa température caractéristique; pour ce corps il reste à la température ordinaire un déficit de chaleur de rotation d'environ 0,08 calorie (2).

Chaleur spécifique de vibration. — Pour expliquer l'accroissement de la chaleur spécifique des gaz aux températures élevées il convient de faire intervenir la vibration des atomes, les uns par rapport aux autres. Le cas est particulièrement simple pour une molécule diatomique; on doit alors considérer la vibration, de fréquence ν, des deux atomes le long de la ligne qui les joint.

La théorie d'Einstein, qui suppose la vibration *harmonique*, fait intervenir des sauts d'énergie égaux à $h\nu$ et régis par la statistique quantique; elle aboutit à l'expression suivante de l'énergie moyenne d'un oscillateur (3) :

$$\overline{E} = \frac{h\nu}{\epsilon^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \qquad (7)$$

(1) Pour O^2 elle est atteinte à 10°K et pour NO à 5°K

(2) Dans les calculs relatifs à ce corps il convient de tenir compte du fait qu'il est constitué par un mélange de deux types de molécules, symétriques et antisymétriques.

(3) Nous reviendrons plus loin sur cette formule.

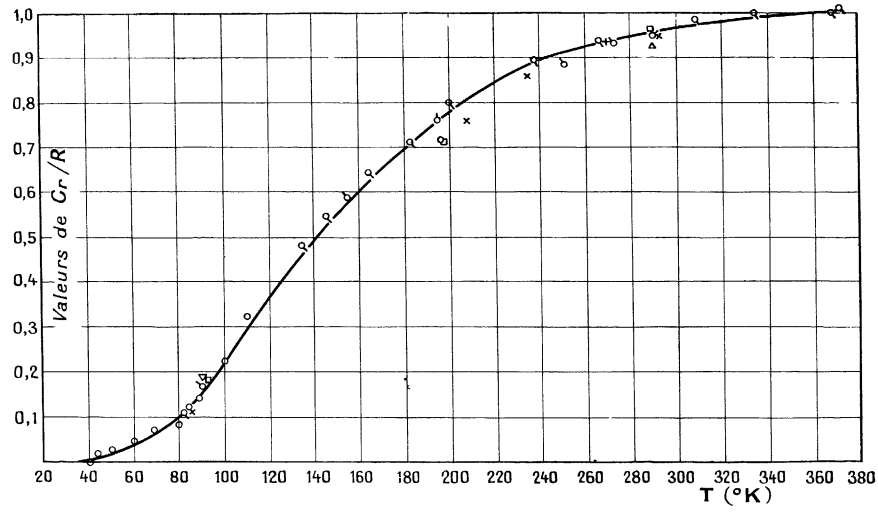


Fig. 2.

TABLEAU III. — *Températures caractéristiques de vibration (en °K) de quelques molécules.*

CORPS	H^2	OH	N^2	O^2	CO	Cl^2	I^2	CO^2	H^2O
Températures caractéristiques de vibration	6 100	5 100	3 340	2 220	3 090	800	305	$\theta_1 = 1\,730$ $\theta_2 = 990$ $\theta_3 = 3\,200$	$\theta_1 = 2\,290$ $\theta_2 = 5\,370$ $\theta_3 = 5\,370$

TABLEAU IV. — *Pourcentage des molécules dans les divers niveaux vibrationnels, pour différentes valeurs de T/θ.*

	$v=0$	$v=1$	$v=2$	$v=3$	$v=4$	$v=5$	$v=6$	$v=7$	$v=8$	$v=9$	$v=10$
$T=\frac{\theta}{4}$	98	2									
$T=\frac{\theta}{2}$	86	11,6	1,7	0,2							
$T=\theta$	63	23	8,5	3,2	1,3	0,4	0,1				
$T=2\theta$ ...	39,5	24,0	14 7	8,7	5,4	3,2	2	1,2	0,8	0,3	0,2

Ici encore $\frac{h\nu}{k}$ est homogène d'une température et désignera ce que nous appellerons la température caractéristique de vibration θ. On trouvera dans le tableau III les valeurs des températures caractéristiques de vibration de quelques molécules diatomiques, fournies par la spectroscopie (1).

Dans le cas de l'énergie de vibration le poids statistique à adopter dans les équations (3) (4) (5) (6), est égal à l'unité. Nous sommes donc en mesure de préciser en particulier la répartition des molécules entre les divers niveaux quantiques vibrationnels, $v = 0, 1, 2, 3...$ La proportion de molécules possédant le nombre quantique vibrationnel v est donnée par la relation :

$$\frac{e^{-v\frac{\theta}{T}}}{1 + e^{-\frac{\theta}{T}} + e^{-2\frac{\theta}{T}} + \ldots};$$

Nous avons rassemblé dans le tableau IV les pourcentages de molécules appartenant aux divers niveaux vibrationnels, pour différentes valeurs de $\frac{T}{\theta}$.

En dérivant l'expression (7) par rapport à T on obtient l'expression suivante pour la chaleur spécifique moléculaire de vibration (formule d'Einstein) :

$$C_{vibr.} = R\,\frac{x^2\,e^x}{(e^x - 1)^2} = R\,\varphi(x) \qquad (8)$$

en posant : $x = \frac{1}{\theta}$.

(1) Nous y avons joint les données relatives aux molécules CO^2 et H^2O, sur lesquelles nous reviendrons plus loin.

Nous avons reproduit sur la figure 3 la variation de la quantité $\varphi(x)$, en fonction de $\frac{T}{\theta}$.

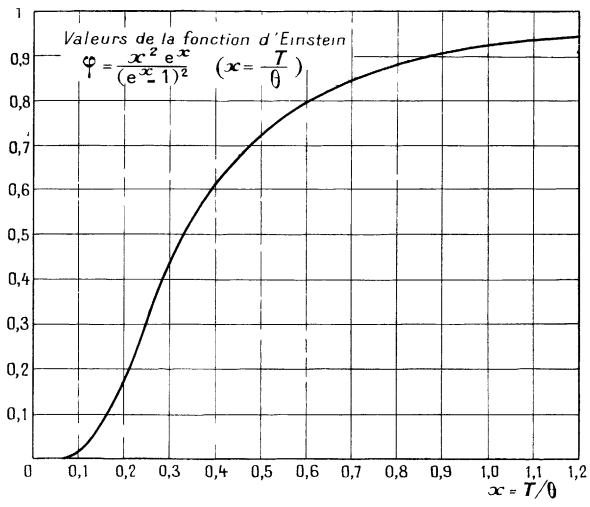


Fig. 3.

La chaleur spécifique de vibration d'une molécule diatomique commence à apparaître pour $T = \theta/10$ environ; pour $T = \theta$ elle a déjà atteint les 92 pour 100 de sa valeur maximum; enfin aux températures très élevées elle tend vers R, c'est-à-dire 1,986 cal/mol.

On s'explique aisément que les molécules dont la température caractéristique est relativement basse peuvent déjà posséder à la température ordinaire une chaleur spécifique de vibration notable. C'est le cas pour le chlore qui, sous faible densité, a une chaleur spécifique à volume constant égale à 6,02, alors que, si la chaleur spécifique de vibration n'intervenait pas, cette valeur devrait être 4,96 comme pour les gaz H^2, N^2, CO; le supplément 1,06 calorie, qui représente environ moitié de la chaleur de vibration, correspond bien sur la figure 3 à $\frac{T}{\theta} = 3/8$.

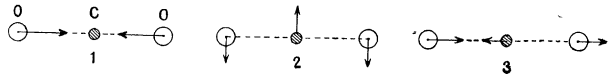
Pour l'oxygène, la chaleur spécifique de vibration à la température ordinaire, bien que beaucoup plus faible, n'est pas négligeable ($T/\theta = 0{,}13$; $C_{vibr.} = 0{,}08$ cal).

Théorème d'équipartition. — Si nous résumons ce qui précède nous arrivons à la conclusion que, pour une molécule diatomique, aux températures élevées la chaleur spécifique moléculaire à volume constant doit tendre vers $\frac{7R}{2}$ et la chaleur spécifique à pression constante vers $\frac{9R}{2} = 8{,}94$ cal/mol.

En ce qui concerne la chaleur spécifique à volume constant, on voit que la translation fournit $\frac{3R}{2}$, la rotation $\frac{2R}{2}$ et la vibration $\frac{2R}{2}$; ce qui a conduit à énoncer le théorème d'équipartition de l'énergie entre les divers degrés de liberté que possède la molécule *aux températures élevées*.

La translation fait intervenir en effet trois paramètres; la rotation peut s'effectuer suivant deux axes perpendiculaires entre eux et perpendiculaires à la ligne qui joint les atomes, ce qui représente 2 degrés de liberté; enfin la vibration met en jeu de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, correspondant chacune à un degré de liberté.

Pour une molécule triatomique linéaire comme CO^2 ou N^2O on peut généraliser le théorème précédent; la translatation et la rotation mettent encore en jeu respectivement 3 et 2 degrés de liberté comme pour une molécule diatomique; pour la vibration les choses sont un peu plus complexes. Les atomes peuvent en effet effectuer trois catégories de vibrations représentées par les trois schémas suivants :

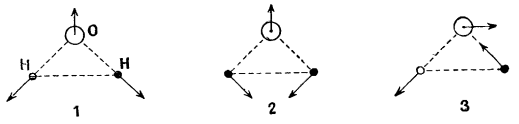


le premier et le second schémas correspondent à des vibrations symétriques, le troisième à une vibration dissymétrique; on remarquera en outre que le schéma 2 correspond à des vibrations susceptibles de s'effectuer suivant deux directions rectangulaires; si θ_1, θ_2, θ_3 sont les températures caractéristiques correspondant à ces trois vibrations (tableau III), on peut généraliser la formule d'Einstein et l'écrire :

$$C_{vibr.} = R\left[\varphi\left(\frac{\theta_1}{T}\right) + 2\varphi\left(\frac{\theta_2}{T}\right) + \varphi\left(\frac{\theta_3}{T}\right)\right].$$

Cette relation suppose évidemment que les diverses énergies de vibration n'ont pas de répercussion l'une sur l'autre, ce qui constitue, sans nul doute, une assez grossière approximation (1). Une telle molécule possède une chaleur spécifique de vibration qui doit tendre vers $\frac{8R}{2}$ aux températures élevées; au total la chaleur spécifique à pression constante de CO^2 doit tendre vers $15\frac{R}{2}$, c'est-à-dire sensiblement 15 calories/mol; il en est de même pour N^2O.

Pour une molécule triatomique non linéaire comme H^2O, la rotation comporte 3 degrés de liberté; quant à la vibration elle peut s'effectuer suivant l'un des trois schémas suivants : les deux premiers sont symétriques, le troisième dissymétrique :



(1) On a essayé tout récemment de serrer le problème de plus près, mais quelques difficultés subsistent encore. Kassel. *J. Amer. Chem. Soc.* 1934, p. 1838.

Au total, la chaleur spécifique à volume constant à température élevée comprendra $\frac{3R}{2}$ pour la translation, $\frac{3R}{2}$ pour la rotation et $\frac{6R}{2}$ pour la vibration, au total environ 12 cal/mol ; C_p tendra aux températures élevées vers 14 cal/mol. Si l'on désigne par $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ les températures caractéristiques correspondant aux trois schémas précédents, la chaleur spécifique de vibration s'écrira :

$$C_{\text{vibr.}} = R\left[\varphi\left(\frac{\theta_1}{T}\right) + \varphi\left(\frac{\theta_2}{T}\right) + \varphi\left(\frac{\theta_3}{T}\right)\right].$$

De façon générale une molécule possède $3z - r - 3$ paramètres de vibration, z étant le nombre d'atomes de la molécule, r le nombre de degrés de liberté de rotation ; chaque paramètre de vibration correspondant à 2 degrés de liberté, au total la chaleur spécifique à volume constant aux températures élevées sera donc égale à : $2(3z - r - 3) + 3 + r$, les deux derniers termes représentant la translation et la rotation. Au total, la chaleur spécifique à pression constante tendra vers $6z - r - 1$; si la molécule est linéaire, $r = 2$,

$$C_p = (6z - 3)\frac{R}{2};$$

si la molécule n'est pas linéaire

$$C_p = (6z - 4)\frac{R}{2}.$$

Pour C^2H^2 qui est linéaire C_p limite $\cong 21$; pour CH^4 qui n'est pas linéaire $C_{p\,\text{lim.}} \cong 26$ calories (1).

Les données précédentes fournissent l'essentiel de ce que l'on peut convenir d'appeler la théorie classique des chaleurs spécifiques. D'importantes corrections doivent être apportées à cette théorie et le principe d'équipartition ne doit être considéré, comme nous allons le voir, que comme une assez grossière approximation.

Chaleur spécifique de distension. — Dans leur mouvement de rotation les atomes, du fait de la force centrifuge, s'écartent l'un de l'autre, mettant ainsi en jeu une énergie potentielle supplémentaire non négligeable comme on peut aisément s'en rendre compte. C'est cette énergie qui a amené les spectroscopistes à ajouter à l'expression (2 *bis*) de l'énergie de rotation un terme en $n^2(n+1)^2$.

Nous allons rappeler le calcul de la chaleur spécifique de distension dans le cas de la molécule d'hydrogène, ou généraliserait aisément pour d'autres corps.

Soit r_0 la demi distance entre les deux atomes au repos ; si, pour une raison quelconque r_0 augmente ou diminue de x, les deux atomes sont soumis à une force de rappel qui tend à les ramener à leur position d'équilibre ; cette force peut se représenter par ax. C'est cette force qui d'ailleurs intervient dans la vibration des deux atomes responsable de la chaleur spécifique de vibration. La constante peut d'ailleurs se calculer aisément à partir de la fréquence de vibration ν_0 fournie par la spectroscopie :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{a}{m}}. \qquad (9)$$

Si ω_r est la vitesse angulaire de rotation, on doit écrire qu'il y a équilibre entre la force centrifuge et la force de rappel, ce qui fournit :

$$ax = m\omega_r^2 r_0 = \frac{I}{2r_0}\omega_r^2 \quad (I, \text{ moment d'inertie.})$$

Aux températures supérieures à la température ordinaire, l'équipartition de rotation est atteinte, et l'on a :

$$\frac{1}{2} I\omega_r^2 = kT.$$

L'énergie potentielle due à la distension s'écrit alors, en tenant compte des deux relations précédentes :

$$E_d = ax^2 = \frac{k^2T^2}{r_0^2 a};$$

en tenant compte de la formule (9), la chaleur spécifique moléculaire de distension s'exprime alors, en calories, par la relation :

$$C_d = \frac{2N}{J}\frac{k^2T}{r_0^2 a} \cong \frac{2k}{\pi^2\nu_0^2 I}T. \qquad (10)$$

Cette chaleur de distension croît proportionnellement à T ; pour l'hydrogène

$$(\nu_0 = 13.10^{13}; \qquad I = 0{,}46.10^{-40})$$

il vient :

$$C_d = 3{,}5.10^{-5}\,T;$$

ce qui représente à 3000° K un supplément de chaleur spécifique de 0,10 cal/mol. On trouvera plus loin les valeurs de la chaleur de distension pour diverses molécules diatomiques.

Caractère anharmonique des vibrations. — La théorie d'Einstein suppose les vibrations harmoniques et les sauts d'énergie tous identiques à $h\nu$; la formule (5) qui donne l'énergie moyenne d'un oscillateur de fréquence ν s'écrit en effet, avec $p_i = 1$:

$$\overline{E} = \frac{\sum_{v=0}^{v=\infty} vh\nu\, e^{-\frac{vh\nu}{kT}}}{\sum_{v=0}^{v=\infty} e^{-\frac{vh\nu}{kT}}}$$

(1) On trouvera dans les Tables de Landolt. 2e Supp. p. 1254 et suiv., ainsi que dans la *Thèse* de Montagne, Paris, 1934. Gauthier-Villars, éditeur, les valeurs actuelles les plus probables des températures caractéristiques des divers corps.

formule qui conduit immédiatement à la relation (7) écrite plus haut et qui, dérivée par rapport à T, nous a fourni la formule d'Einstein.

La spectroscopie nous enseigne que les vibrations des atomes au sein d'une molécule ne sont pas harmoniques, les sauts successifs d'énergie ne sont pas égaux et il convient d'appliquer la formule (5) en introduisant ces sauts d'énergie avec les valeurs qu'en donne la spectroscopie.

Prenons pour exemple l'oxygène; Birge et Sponer ont montré que les bandes de Schumann-Runge fournissent une énergie de vibration qui se met très exactement sous la forme :

$$A\,(v - \varepsilon v^2), \quad \text{avec } \varepsilon = 0{,}0072.$$

Dans ces conditions la formule (6) devient, en tenant compte de ce que ε est faible :

$$\frac{C_{\text{vibr.}}}{R} = \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \left[\frac{\Sigma v^2\, e^{-v\frac{\theta}{T}} + \varepsilon\Sigma\left(\frac{\theta}{T}v^4 - 2v^3\right) e^{-v\frac{\theta}{T}}}{\Sigma e^{-v\frac{\theta}{T}} + \varepsilon\frac{\theta}{T}\Sigma v^2\, e^{-v\frac{\theta}{T}}} - \left(\frac{\Sigma v\, e^{-v\frac{\theta}{T}} + \varepsilon\Sigma\left(\frac{\theta}{T}v^3 - v^2\right) e^{-v\frac{\theta}{T}}}{\Sigma e^{-v\frac{\theta}{T}} + \varepsilon\frac{\theta}{T}\Sigma v^2\, e^{-v\frac{\theta}{T}}} \right)^2 \right].$$

L'introduction des termes en ε traduit, dans l'expression ci-dessus, le caractère anharmonique des oscillations; les corrections qu'entraînent ces termes ont une importance très sensible comme nous le verrons plus loin.

Energie électronique. — Enfin, dans tout ce qui précède, nous avons supposé que l'édifice électronique de la molécule restait inchangé; en fait une élévation progressive de la température entraîne une modification de cet édifice et, par voie de conséquence, un accroissement de la chaleur spécifique.

Nous choisirons l'oxygène comme exemple concret. L'état normal de la molécule d'oxygène est un état $^3\Sigma$; toutefois la présence de doublets dans le spectre moléculaire de l'oxygène conduit à admettre trois formes de couplage électronique que Mulliken a désignées par les lettres F_1 F_2 F_3, l'énergie correspondant à la forme F_2 excédant d'environ 6 calories/molécule les énergies des formes F_3 et F_1; la forme F_3 est celle de plus faible énergie, par rapport à F_1 la différence est un peu inférieure à 1 cal/mol.

Aux très basses températures cela entraîne, comme l'ont montré Johnston et ses élèves, la présence d'une chaleur spécifique électronique due au passage de l'une des formes à l'autre, passage régi par la loi statistique de Boltzmann (1); cette chaleur spécifique électronique s'ajoutant d'ailleurs à celle que fournit la rotation. Les tableaux V et VI donnent, jusqu'à 10°K, d'une part la répartition des molécules entre les trois formes F_1 F_2 F_3 et les niveaux rotationnels successifs, d'autre part les valeurs qui en résultent pour la chaleur spécifique (électronique et rotationnelle).

(1) Le poids statistique à adopter ici est le même que celui indiqué en renvoi au bas de la formule (6).

TABLEAU V. — *Distribution électronique et rotationnelle des molécules d'oxygène jusqu'à 10°K.*

T °K	NIVEAU ROTATIONNEL $n = 1$			$n = 3$	$n = 5$
	F_3	F_1	F_2		
0,025	99,9998	0,0002			
050	99,71	0,29			
075	96,63	3,37			
100	89,2	10,8			
125	79,7	20,3			
150	70,6	29,4			
175	62,8	37,2			
200	56,3	43,7			
25	47,1	52,9			
50	29,5	70,2	0,3		
75	24,4	74,4	1,2		
1,00	21,8	75,1	3,1		
2	17,1	71,6	11,3		
3	15,5	67,7	16,6	0,2	
4	14,1	64,6	19,9	1,4	
5	13,1	61,5	21,6	3,8	
6	12,4	58,2	22,3	7,1	
7	11,5	54,9	22,4	11,1	0,1
8	10,8	51,6	22,1	15,3	0,2
9	10,1	48,6	21,7	19,1	0,5
10	9,5	45,8	21,0	22,8	0,9

TABLEAU VI. — *Chaleur spécifique électronique et rotationnelle de l'oxygène gazeux jusqu'à 10°K.*

T °K	C_v	T °K	C_v	T °K	C_v
0,020	0,000	0,115	2,856	1,50	0,479
025	001	120	2,866	1,75	436
030	006	125	2,850	2,00	402
040	078	150	2,545	2,50	385
050	319	175	2,105	3,00	465
065	1,026	200	1,695	4,00	856
075	1,595	250	1,100	5,00	1,311
080	1,866	350	0,522	6,00	1,647
085	2,123	500	352	7,00	1,844
090	2,327	750	426	8,00	1,942
095	2,507	1,000	501	9,00	1,984
100	2,647	1,250	510	10,00	1,999

On remarquera qu'au voisinage de 0,12°K, bien que 20 pour 100 seulement des molécules soient passées de la forme F_3 (de plus faible énergie) à la forme F_1 (d'énergie immédiatement supérieure) et, bien que le

passage de F_3 à F_1 ne représente qu'une calorie par molécule cela entraîne une valeur de la chaleur spécifique électronique d'environ 3 cal/mol. Cela s'explique par le fait que la chaleur spécifique vraie, que nous considérons ici, est le taux de variation, par degré, de l'énergie de la molécule. C'est ainsi que le passage de 0,125 à 0,150°K, c'est-à-dire une variation de 0°,025, entraine un accroissement d'un peu moins de 1 calorie pour 9 pour 100 des molécules, ce qui correspond bien à 3 calories par molécule et par degré.

Quant à la chaleur de rotation, elle commence vers 1°K et, à 10°K, elle atteint pratiquement la valeur d'équipartition ; elle restera ensuite constante jusqu'à la température ordinaire, température pour laquelle la chaleur de vibration fera son apparition.

Pour la molécule NO les choses se passent dans l'ordre inverse; la chaleur de rotation commence vers 0,5°K et atteint l'équipartition (2 cal.) vers 20°K; ensuite apparaît la chaleur spécifique électronique (1) qui, vers 75°K, atteint sa valeur maximum (environ 0,85 cal.) et décroît ensuite; à 300°K elle n'est plus que 0,15 cal.

Dans la plupart des cas, entre le niveau électronique normal de la molécule et le niveau immédiatement supérieur, la différence d'énergie est trop élevée (1) pour qu'apparaisse une chaleur spécifique électronique au-dessous de 5 000 °K ; l'oxygène fait toutefois exception. Les bandes atmosphériques du spectre d'absorption de l'oxygène correspondent au passage de l'état normal $^3\Sigma$ à l'état $^1\Sigma$ excité (diamagnétique), la chaleur de passage a pour valeur 37 000 cal/mol. Le tableau VII, emprunté à Johnston, donne, entre 300 et 5 000 °K, la répartition des molécules entre les divers niveaux vibrationnels et dans l'état $^1\Sigma$ excité. Bien que le pourcentage des molécules atteignant l'état $^1\Sigma$ soit faible, il en résulte néanmoins une valeur notable de la chaleur spécifique électronique, en raison de la valeur élevée du saut d'énergie correspondant ; par exemple entre 3 000 et 4 000° K, c'est-à-dire pour une variation de 1 000°, la fraction de molécules atteignant l'état $^1\Sigma$ est de 0,0027, correspondant à $37\ 000 \times 0{,}0027 = 100$ calories ce qui conduit à une chaleur spécifique moyenne de 0,10 cal. ; pour 5000°K la contribution électronique de chaleur spécifique vraie atteint 0,25 calorie (2).

TABLEAU VII. — *Pourcentage des molécules entre les divers niveaux vibrationnels* ($v = 0, 1, 2...$) *de l'état normal* $^3\Sigma$ *de l'oxygène et dans l'état excité* $^1\Sigma$.

T°K	298,1	500	700	1 000	1 500	2 000	3 000	4 000	5 000
$^3\Sigma$, 0	99,94	98,83	95,80	89,06	76,95	66,51	51,29	41,18	34,03
$^3\Sigma$, 1	0,06	1 16	4,01	9,69	17,61	22,07	24,68	23,86	22,04
$^3\Sigma$, 2	0,00	0,01	0,18	1,10	4,13	7,46	12,03	13,96	14,39
$^3\Sigma$, 3		0,00	01	0,13	0,99	2,56	5,93	8,23	9,45
$^3\Sigma$, 4			00	02	24	0,89	2,95	4,89	6,24
$^3\Sigma$ (5 — ∞)				00	08	51	3,05	7,54	12,98
$^1\Sigma$					00	00	0,07	0,34	0,87

Dans ce qui précède nous avons raisonné comme si les diverses formes d'énergie s'ajoutaient; en réalité les choses se passent un peu moins simplement et, pour un calcul rigoureux de la chaleur spécifique, il importe de revenir à la formule (6) en faisant figurer sous les signes de sommation toutes les formes d'énergie présentes dans la molécule à la température T, avec les poids statistiques correspondants. Les calculs ainsi effectués par Johnston et ses élèves ont conduit pour les divers gaz diatomiques, aux valeurs des chaleurs spécifiques vraies à pression constante données par le tableau VIII.

Sur ce tableau on remarquera qu'à des températures de l'ordre de 3 000°K la chaleur spécifique atteint déjà la valeur limite 8,94 que fournit le théorème d'équipartition ; au delà de cette température la chaleur spécifique continue à croître, et, pour des températures de l'ordre de 5 000°K prend des valeurs notablement plus élevées (9,55 pour l'oxygène). Bien qu'il soit difficile, comme nous l'avons vu, de déterminer la part qui revient à chaque cause d'accroissement de la chaleur spécifique, ces diverses causes réagissant les unes sur les autres, il est néanmoins possible de chiffrer, comme l'a fait Johnston, l'ordre de grandeur des corrections à apporter à la théorie classique.

Nous prendrons encore ici pour exemple l'oxygène,

(1) L'étude spectroscopique des doublets de NO conduit, pour l'état normal de la molécule, à deux formes de couplage électronique $2\pi_{1/2}$ et $2\pi_{3/2}$ séparées par une énergie de 354 cal/mol, beaucoup plus grande que dans le cas de l'oxygène, ce qui explique l'apparition de la chaleur spécifique électronique à des températures plus élevées.

(1) 125 000 cal. pour NO, 168 000 pour CO, 189 000 pour N^2.

(2) Des mesures assez récentes de LEWIS et VON ELBE. *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, p. 507, 1933, effectuées par explosion de l'ozone dans une bombe, fournissent dès 1500°K des valeurs plus élevées, ce qui a conduit les auteurs à admettre l'existence, jusqu'ici non contrôlée, d'un état électronique $^1\Delta$ (17 000 cal.).

TABLEAU VIII. — *Chaleurs spécifiques moléculaires vraies à pression constante de quelques gaz diatomiques, calculées à partir des données spectroscopiques.*

T °K	H^2	OH	CO	N^2	O^2
50	4,997		6,954	6,955	6,962
100	5,415		6,954	6,955	6,962
200	6,565		6,955	6,956	6,962
300	6,896	7,139	6,964	6,960	7,020
400	6,974	7,072	7,043	6,991	7,197
500	6,992	7,047	7,122	7,071	7,434
600	7,008	7,055	7,279	7,200	7,675
700	7,035	7,083	7,455	7,355	7,890
800	7,069	7,158	7,629	7,516	8,069
900	7,141	7,236	7,792	7,676	8,216
1 000	7,220	7,336	7,939	7,821	8,339
1 250	7,457	7,613	8,265	8,165	8,558
1 500	7,718	7,881	8,422	8,334	8,702
1 750	7,963	8,114	8,568	8,489	8,802
2 000	8,181	8,331	8,667	8,604	8,880
2 500	8,531	8,661	8,807	8,761	9,001
3 000	8,796	8,844	8,900	8,863	9,108
3 500	8,997		8,964	8,935	
4 000	9,155	9,165	9,016	8,990	9,329
4 500	9,286		9,060	9,037	
5 000	9,392	9,509	9,099	9,077	9,554

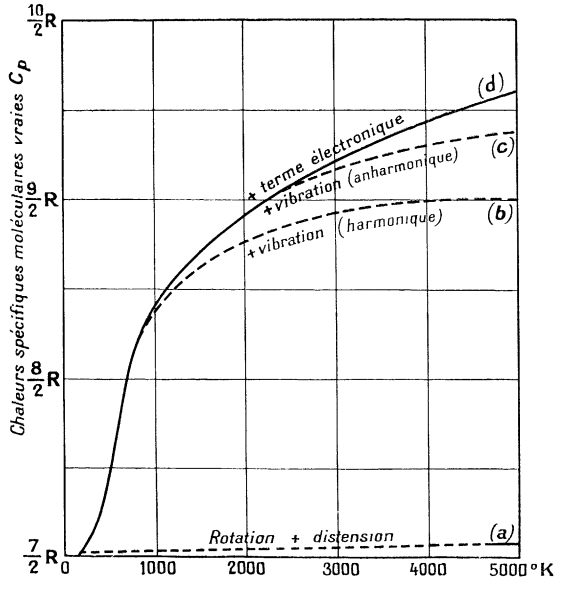


Fig. 4.

pour lequel il existe un terme électronique important. La figure 4 fournit l'importance des termes correctifs. La valeur $\frac{7R}{2}$ correspondrait uniquement à la rotation pure ; il convient de lui ajouter le terme de distension donné par la formule (10), ce terme est donné par la droite inférieure en pointillé (*a*). L'addition de la chaleur spécifique de vibration, si cette vibration était harmonique, donnerait la courbe *b*, à laquelle il convient d'ajouter la correction résultant de l'anharmonisme des vibrations (courbe *c*). la différence, à 5000°K, est de l'ordre de 0,30 calorie. Enfin, à partir de 2500°K, apparaît le terme électronique (courbe *d*) qui prend une valeur d'environ 0,25 calorie à 5000°K.

Le tableau IX donne, pour la température 5 000°K, la valeur de C_p et les ordres de grandeur des termes de distension, anharmonique et électronique pour diverses molécules diatomiques.

TABLEAU IX. — *Chaleurs spécifiques moléculaires vraies à pression constante de divers gaz diatomiques à 5 000°K et termes correctifs à ajouter à la chaleur spécifique classique.*

	DISTENSION	ANHARMONIQUE	ÉLECTRONIQUE	$C_{p(5000\,K)}$
H^2.....	0,15	0,52	0	9,39
OH....	0,18	0,52	0	9,51
O^2.....	0,06	0,30	0,25	9,55
NO....	0,05	0,19	0	9,21
N^2.....	0,04	0,17	0	9,08
CO....	0,05	0,17	0	9,10

Les calculs de corrections donnés ci-dessus pour les molécules diatomiques ne peuvent actuellement, faute de données, être effectués pour les molécules triatomiques ; la seule conclusion que l'on semble pouvoir tirer des considérations précédentes est que les valeurs fournies par la théorie classique doivent subir une correction additive.

Gaz monoatomiques. — On a coutume de dire que la chaleur spécifique des gaz monoatomiques est constante à toutes les températures et égale à 4,965. En réalité, à partir du moment où l'édifice électronique est susceptible de se modifier sous l'influence de la température, il en résultera l'existence d'un terme *électronique* de chaleur spécifique.

Pour l'hydrogène atomique dont l'état normal correspond à la présence de l'électron sur l'orbite inférieure, le passage à l'orbite immédiatement supérieure (première raie du spectre de Lyman) correspond à une mise en jeu de 231 000 calories/molécule, énergie trop grande pour qu'apparaisse une proportion sensible de molécules sur l'orbite supérieure, du moins à des températures ne dépassant pas 5 000°K.

Il n'en va plus de même pour l'oxygène atomique, dont les états électroniques successifs $^3P_2$ $^3P_1$ $^3P_0$ $^1D_2$ $^1S_0$ sont séparés, par rapport à l'état le plus bas $^3P_2$, par des sauts d'énergie respectivement égaux à 449, 644, 45100 et 96 000 calories/mol.

Le tableau X, calculé par M. Rochan-Zaer, fournit à diverses températures la proportion des atomes dans les divers états électroniques et le supplément de chaleur spécifique qui en résulte (form. 6).

TABLEAU X. — *Répartition des atomes d'oxygène entre les divers états électroniques à diverses températures et valeurs de la chaleur spécifique électronique vraie de l'oxygène atomique.*

ÉTATS ÉLECTRONIQUES	$^3P_2$	$^3P_1$	$^3P_0$	$^1D_2$	$^1S_0$	CHALEUR SPÉCIFIQUE ÉLECTRONIQUE
SAUTS EN CALORIES	0	449	644	45 100	96 000	
POIDS STATISTIQUES	5	3	1	5	1	
300°K	0,740	0,210	0,050	0	0	0
1 000	0,617	0,294	0,090	0	0	0
2 000	0,586	0,314	0,100	0,00007	0	0
3 000	0,576	0,321	0,103	0,00031	0	0,004
4 000	0,570	0,323	0,105	0,0020	0	0,10
5 000	0,563	0,324	0,106	0,0064	0,000007	0,22

Ce supplément, négligeable jusqu'à 3 000°K, devient ensuite très rapidement sensible pour atteindre 0,22 cal/mol. à 5 000°K.

Influence de la pression. — Dans tout ce qui précède, nous avons supposé les gaz étudiés pris sous une pression suffisamment faible pour qu'on soit en droit de les considérer comme parfaits. Les valeurs admises ne sont plus valables s'il s'agit de gaz pris sous des pressions notables ; il importe alors d'effectuer sur les valeurs que nous avons indiquées les corrections, importantes aux fortes pressions et basses températures, qui résultent des équations classiques :

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = \frac{T}{J}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \quad \text{et} \quad \frac{\partial C_p}{\partial p} = -\frac{T}{J}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p.$$

Pour l'application de ces formules, il convient de choisir pour le gaz une équation d'état aussi complète que possible ; la formule de Van der Waals conduirait à des valeurs de c et C indépendantes de la pression que supporte le gaz, ce qui est contredit par l'expérience. Sur le choix de cette équation d'état, nous ne pouvons mieux faire que de renvoyer aux articles de Bridgman et de ses collaborateurs (1) ; signalons toutefois, pour préciser les ordres de grandeur, qu'à la température ordinaire, l'air a une chaleur spécifique moléculaire à pression constante qui s'accroît de 7,0 à 8,8 lorsqu'on passe de 1 à 200 atmosphères. Rappelons également que ces corrections varient, en première approximation, en raison inverse de la troisième puissance de la température absolue ; elles deviendront faibles dès que l'on dépassera des températures de l'ordre de 1000°C.

(1) *Phys. Rev.* 1929, **34**, p. 526,

Manuscrit reçu le 12 janvier 1935.

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE,

limitée aux articles les plus récents parus dans le Journal of the American Chemical Society (on y trouvera la bibliographie antérieure).

JOHNSTON et CHAPMAN, 1933, **55**, p. 133-72 [NO].
JOHNSTON et WALKER, 1933, **55**, p. 172-86 [O^2].
VON ELBE et LEWIS, 1933, **55**, p. 507-11 [O^2].
JOHNSTON et DAWSON, **55**, p. 2744-53 [OH].
JOHNSTON et DAVIS, 1934, **56**, p. 271-76 [CO et N^2].
DAVIS et JOHNSTON, 1934, **56**, p. 1045-47 [H^2].
KASSEL, 1934, **56**, p. 1838-42 [CO ...