

Rotation de molécules biatomiques

On s'intéresse à la rotation de molécules biatomiques homo-nucléaires ou hétéro-nucléaires, et à la relation entre la température et les taux d'occupations des états de différentes énergies.

Les états et énergies

Cf. le cours de mécanique quantique pour l'écriture et la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Discuter de ces différentes façons d'écrire les niveaux d'énergie :

$$E_{rot} = J(J + 1) \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$E_{rot} = J(J + 1) \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$E_{rot} = J(J + 1) k_B \theta_{rot} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$E_{rot} = J(J + 1) h c B_{rot} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Plusieurs états correspondent à un même niveau d'énergie. La dégénérescence est liée au nombre quantique de rotation : $g = 2J + 1$, car un second nombre quantique m est tel que $-J \leq m \leq J$

- Expliciter la définition du moment d'inertie et la relier aux paramètres mécaniques d'une molécule biatomique.

Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamique peuvent se déduire en utilisant le cadre de l'ensemble canonique.

- Écrire la somme d'état pour une mole de rotateurs, montrer comment le calcul peut être simplifié, avec quelle hypothèse ?
- Expliciter le calcul de Z_{Irot}
- Proposer des expressions pour (en ce qui concerne la rotation) l'énergie libre de Helmholtz, l'entropie, l'énergie et la capacité calorifique

Discuter de l'applicabilité des expressions proposées pour les molécules suivantes (la distance de liaison est donnée entre parenthèses) :

- HCl (127.4 pm)
- CO (112.8 pm)
- H₂, HD, D₂ (73 pm)
- O₂, O₁₆O₁₈ (121 pm)
- N₂ (109.76 pm)
- I₂ (266 pm)

Distributions des états

Envisager des molécules biatomiques dans des conditions de température particulières, et esquisser une liste des niveaux, contributions à la somme d'état, distribution des niveaux, et en donner une représentation :

- du dihydrogène à 300 K
- du dioxygène à 300 K
- une molécule et température telle que $T = 2\theta_{rot}/\ln(2)$; Dans ces conditions particulières,
 - donner le rapport entre les probabilités des états $J = 0, m = 0$ et $J = 5, m = 3$
 - donner le rapport entre les probabilités d'être au niveau 0 et $30k_B\theta_{rot}$
 - dresser la liste pour les 6 premiers niveaux pour en déduire les termes de la somme d'état, l'énergie la plus probable, l'état le plus probable. Analyser la valeur de la somme d'état par rapport à l'approximation "haute température". Est-ce un problème de n'avoir considéré que 6 niveaux ?

Pour les calculs et la représentation graphique, cf. [cette page](#).

Analyse du spectre de rotation Raman du dioxygène

Cette analyse, dans son principe, permet de mesurer à distance la température de l'échantillon de gaz étudié, ainsi que la longueur de la liaison atomique !

Le spectre de rotation en [spectroscopie Raman](#) du dioxygène O_2 révèle des transitions particulières, pour lesquelles $\Delta J \pm 2$. Pour d'autres raisons, liées à la symétrie et l'indiscernabilité des atomes, les niveaux de rotation occupés sont les niveaux J impairs.

- Exprimer ΔE , et l'expliciter pour utiliser des mesures spectroscopique en nombres d'ondes.

Par [spectroscopie Raman](#), un expérimentateur observe ces différentes transitions (cf cet [enregistrement des mesures](#)) :

Delta nu (cm-1)	intensité (u.a.)
17	60
29	115
40	135
52	155
64	136
75	123
86	98
98	74
109	55
121	34
132	20
143	12
155	6

- À quelle température était l'échantillon de dioxygène ?
- Peut-on aussi en déduire la longueur de la liaison O=O ?
- Pour des utilisations en mesure de la température, cf. [cette présentation](#).

[Cette référence](#) indique :

Lines in the pure rotational Raman spectrum of oxygen are observed at 14.381, 25.876, 37.369, 48.855, 60.337, 71.809, 83.267, 94.712, 106.143, 117.555, 128.949 cm-1

Molécules homo- et hétéro-nucléaires : quelle différence ?

Discuter des propriétés particulières de molécules biatomiques homo-nucléaires du point de vue des symétrie et de l'existence d'isomères potentiellement séparables. Cf. les molécules de [ortho et para dihydrogène](#).

From:

<https://dvillers.umons.ac.be/wiki/> - **Didier Villers, UMONS - wiki**

Permanent link:

https://dvillers.umons.ac.be/wiki/teaching:exos:rotation_molecules_biatomiques

Last update: **2016/02/29 15:40**

