

VIII - GAZ PARFAITS MOLECULAIRES

1 – Introduction :

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que la partie translation du mouvement moléculaire dans les gaz parfaits. Ceci équivaut à considérer les atomes ou les molécules comme des points matériels. Bien que cet aspect translation soit toujours présent dans un système gazeux, il existe aussi d'autres aspects, liés aux mouvements internes, du fait que les atomes et les molécules sont des entités complexes. Dans ce qui suit, nous voulons tenir compte de ces mouvements internes pour le calcul des grandeurs thermodynamiques des gaz parfaits. Dans ce but, nous considérons un système tel que :

i)- les effets des interactions moléculaires sont négligeables,

ii)- le critère de non dégénérescence est satisfait : $n\lambda^3 \ll 1$. Ceci est valable quand la température n'est pas trop basse et la densité pas trop élevée (gaz dilués).

Le système que nous considérons est donc un gaz parfait de Boltzmann. Avec ces hypothèses, la fonction de partition du système de N particules, dans un volume V , à la température T est :

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} [Q_1(V, T)]^N$$

où : $Q_1 = \frac{V}{\lambda^3} j(T)$ est la fonction de partition à une particule,

$\frac{V}{\lambda^3}$ est la fonction de partition de translation,

$j(T)$ est la fonction de partition due aux mouvements internes. Elle s'écrit sous la forme :

$$j(T) = \sum_i g_i \exp(-\beta \varepsilon_i)$$

où ε_i est l'énergie moléculaire associée aux mouvements internes et g_i sa dégénérescence. Nous avons ainsi supposé que le mouvement de translation n'est pas influencé par les mouvements internes.

Les contributions apportées par les mouvements internes aux différentes grandeurs thermodynamiques s'ajoutent à celles de la translation ; elles peuvent être déterminées quand on connaît $j(T)$; on a :

- énergie libre de Helmholtz : $F_{\text{int}} = -NkT \text{Log}(j)$

- potentiel chimique : $\mu_{\text{int}} = -kT \text{Log}(j)$

- entropie : $S_{\text{int}} = Nk \left[\text{Log}(j) + T \frac{\partial}{\partial T} \text{Log}(j) \right]$

- énergie interne : $U_{\text{int}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \text{Log}(j) = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \text{Log}(j)$

- capacité calorifique à volume constant : $C_{v \text{ int}} = Nk \frac{\partial}{\partial T} \left(T^2 \frac{\partial}{\partial T} \text{Log}(j) \right)$

Nous voulons déterminer une expression de $j(T)$ à partir des états internes de la molécule. Chaque état est caractérisé par :

- l'état électronique : excitation des électrons de l'atome
- l'état du noyau : excitation des nucléons du noyau
- l'état de vibration : décrit le mouvement des noyaux les uns par rapport aux autres
- l'état de rotation : décrit la rotation de la molécule autour de son centre de masse

En général, les modes d'excitation de ces états sont liés. Nous nous placerons dans le cas où ils peuvent être traités comme indépendants l'un de l'autre ; nous avons alors :

$$j(T) = j_{\text{elec}}(T) \cdot j_{\text{nuc}}(T) \cdot j_{\text{vib}}(T) \cdot j_{\text{rot}}(T)$$

Dans ce cas, la contribution totale des mouvements internes est la somme des contributions dues à chacun de ces quatre termes. Toutefois, dans le cas des molécules homonucléaires

(molécule comportant des atomes identiques), l'interaction entre les états nucléaires et rotationnels ne peut pas être négligée ; dans ce cas, nous avons :

$$j(T) = j_{elec}(T) \cdot j_{vib}(T) \cdot j_{nul-rot}(T)$$

2 - Gaz monoatomique :

Nous nous limitons à l'étude des gaz neutres, les gaz ionisés (ou plasmas) présentant des propriétés particulières que nous ne considérerons pas. La température doit être alors telle que $kT \ll E_{ion}$ où E_{ion} est l'énergie d'ionisation d'un atome. On doit donc avoir :

$$T \ll \frac{E_{ion}}{k} \approx 10^4 \text{ à } 10^5 \text{ degrés}$$

A ces températures, le nombre d'atomes ionisés dans le gaz est négligeable. L'écart d'énergie entre les états excités et le fondamental étant du même ordre de grandeur que l'énergie d'ionisation, on peut considérer que les atomes sont dans leur état électronique fondamental.

1°) Il y a une classe d'atomes, que sont les gaz rares ($H_e, N_e, A_r, K_r \dots$) qui, dans leur état électronique fondamental, ne possèdent ni moment angulaire ($L=0$), ni spin ($S=0$). Leur état électronique fondamental est clairement un état non dégénéré ($g_e = 1$).

Mais le noyau possède une dégénérescence qui vient des orientations possibles du spin nucléaire (C'est la désintégration hyperfine des niveaux atomiques. Les intervalles d'énergie sont compris entre 0,1 et $1,5^\circ K$). Donc, dans l'évaluation de la fonction de partition, le déplacement hyperfin de l'état électronique n'est pas pris en compte alors que la multiplicité due au spin nucléaire intervient à travers un facteur de dégénérescence : $g_n = 2I_n + 1$, où I_n est le spin du noyau.

Un atome n'ayant pas d'état rotationnel ou vibrationnel, sa fonction de partition vaut :

$$j(T) = 2I_n + 1$$

On voit que le mouvement interne contribue dans ce cas au potentiel chimique et à l'entropie par l'addition d'un terme constant mais pas à l'énergie interne ou à la chaleur spécifique du gaz.

2°) Pour d'autres atomes, tels que les alcalins, l'état électronique fondamental ne possède pas de moment angulaire ($L=0$) mais possède un spin ($S \neq 0$). Le fondamental électronique n'aura pas de structure fine ; néanmoins, il aura une dégénérescence $g_e = 2S + 1$. La fonction de partition électronique et nucléaire sera alors :

$$j(T) = (2S + 1)(2I_n + 1)$$

Le potentiel chimique et l'entropie seront modifiés mais les autres grandeurs thermodynamiques seront inchangées.

3°) Dans d'autres cas, l'état fondamental de l'atome possède un moment angulaire ($L \neq 0$) et un spin ($S \neq 0$) ; il aura une structure fine définie. Les écarts entre niveaux de cette structure sont en général de l'ordre de kT ; comme les différentes composantes diffèrent l'une de l'autre par la valeur du moment angulaire J , la fonction de partition est :

$$j(T) = \sum_J (2J + 1)(2I_n + 1) \exp(-\beta \varepsilon_J)$$

Une étude détaillée est nécessaire (connaissance de J et de ε_J) pour déterminer la contribution de ces mouvements aux grandeurs thermodynamiques.

3 - Molécules diatomiques :

Un gaz ne peut rester diatomique que pour des températures telles que kT est petit comparé à l'énergie de dissociation de la molécule, c'est à dire :

$$T \ll \frac{E_{dis}}{k} \approx 10^4 \text{ à } 10^5 \text{ }^\circ K$$

Energie de dissociation de quelques molécules :

Molécule	<i>CO</i>	<i>N₂</i>	<i>NO</i>	<i>O₂</i>	<i>H₂</i>	<i>Cl₂</i>
$T_{dissociation}$	95 000	85 000	61 000	59 000	52 000	29 000

Pour $T \ll T_{dis}$ non seulement le nombre d'atomes dissociés est négligeable, mais le nombre d'atomes excités ou ionisés l'est aussi, car l'énergie d'excitation est du même ordre de grandeur que celle d'ionisation ou de dissociation. On ne tiendra donc compte que de l'état électronique le plus bas dans le calcul de $j(T)$.

1°) Etat électronique :

Dans la majorité des cas, cet état est non dégénéré : $g_e = 1$. La contribution des états électroniques aux propriétés thermodynamiques de ces gaz est alors nulle. Toutefois, certaines molécules ont, dans leur état fondamental :

- soit un moment angulaire orbital non nul ; on a alors une dégénérescence $(2L + 1)$
- soit un spin non nul ; on a alors une dégénérescence $(2S + 1)$

Dans ces deux cas, le potentiel chimique et l'entropie sont affectés par cette multiplicité des états alors que l'énergie et la chaleur spécifique ne le sont pas.

- soit un moment angulaire orbital et un spin non nuls. On a alors une structure fine, qui nécessite une étude détaillée.

2°) Etats de vibration :

Pour avoir une idée du domaine où cet effet est significatif, considérons le tableau suivant :

Températures de vibration de certains gaz diatomiques :

Molécule	<i>H₂</i>	<i>HCl</i>	<i>N₂</i>	<i>CO</i>	<i>NO</i>	<i>O₂</i>
θ_V	6 100	4 140	3 340	3 070	2 690	2 230

La température de vibration est telle que :

$$\theta_V = \frac{\hbar \omega}{k}$$

Où la pulsation ω est donné par la relation :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

μ est la masse réduite de la molécule, k la constante de raideur de la liaison entre atomes. Donc, nous avons toutes les contributions (en accord avec le principe d'équipartition de l'énergie) pour les températures de l'ordre de 10^4 °K (ou plus) et pas de contribution pour des températures de l'ordre de 10^2 °K (ou moins) . Les oscillations sont supposées de faible amplitude et donc harmoniques ; les niveaux d'énergie sont donc donnés par l'expression quantique:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

La fonction de partition de vibration est alors :

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

La contribution de la vibration aux différentes propriétés thermodynamiques du système est donnée par les relations suivantes :

*énergie libre de Helmholtz :

$$F = N \left[\frac{\hbar \omega}{2} + kT \text{Log}(1 - \exp(-\beta \hbar \omega)) \right]$$

* entropie :

$$S = Nk \left[\frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} - \text{Log}(1 - \exp(-\beta \hbar \omega)) \right]$$

*énergie interne :

$$U = N \left[\frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \right]$$

*capacité calorifique à volume constant

$$C_V = Nk(\beta \hbar \omega)^2 \frac{\exp(\beta \hbar \omega)}{(\exp(\beta \hbar \omega) - 1)^2}$$

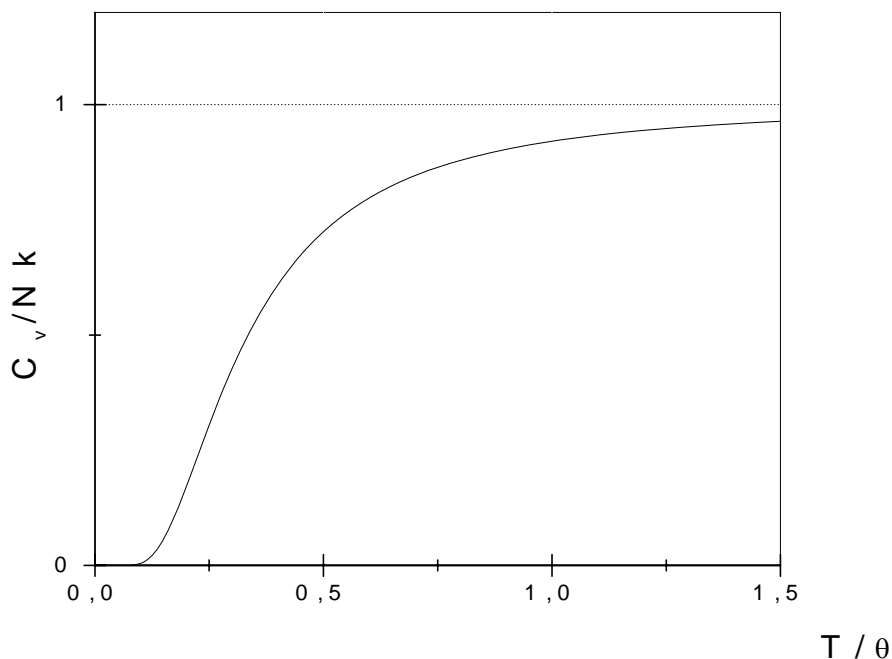
que nous pouvons écrire sous la forme suivante :

$$C_V = Nk \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\theta_v}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\theta_v}{T}\right) - 1 \right)^2}$$

où θ_v est la température de vibration de la molécule.

Pour $T \succ \theta_v$ on a : $C_V \rightarrow Nk$, valeur donnée par le théorème d'équipartition de l'énergie.

Pour $T \ll \theta_v$, on a $C_V \rightarrow 0$. Les états de vibration ne contribuent pratiquement pas à la chaleur spécifique ; ils sont alors dits gelés.



Capacité calorifique de vibration

3°) Etats de rotation et états nucléaires :

* Molécules hétéronucléaires :

Les états des noyaux peuvent être traités séparément des états de rotation. L'effet des états nucléaires est pris en compte à travers un facteur de dégénérescence :

$$g_n = (2I_A + 1)(2I_B + 1)$$

où I_A et I_B sont les spins des noyaux A et B .

Comme pour les atomes, nous avons une contribution finie pour le potentiel chimique et l'entropie du gaz et aucune contribution pour l'énergie interne et la chaleur spécifique.

Pour la rotation, la molécule est assimilée à un rotateur rigide ; les moments principaux d'inertie sont : $(I, I, 0)$.

Traitement classique :

L'énergie d'un rotateur à trois dimensions est :

$$E = \frac{1}{2} \mu (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

Elle s'écrit, en coordonnées sphériques :

$$E = \frac{1}{2} \mu (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2)$$

En l'absence de potentiel, le Lagrangien L est égal à l'énergie E .

$$L = \frac{1}{2} \mu (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2)$$

Les moments conjugués sont donnés par les relations :

$$p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = \mu \dot{r}$$

$$p_{\theta} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = \mu r^2 \dot{\theta}$$

$$p_{\varphi} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = \mu r^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}$$

L'hamiltonien du système s'écrira donc sous la forme :

$$H = \frac{1}{2\mu} \left[p_r^2 + \frac{p_{\theta}^2}{r^2} + \frac{p_{\varphi}^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right]$$

Dans le cas du rotateur rigide, r a une valeur définie ($r = r_0$). Dès lors, $\dot{r} = \frac{p_r}{\mu} = 0$ et

donc :

$$H = \frac{1}{2\mu r_0^2} \left[p_{\theta}^2 + \frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2 \theta} \right]$$

Sachant que le moment d'inertie du rotateur est: $I = \mu r_0^2$, l'hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$H = \frac{1}{2I} \left[p_{\theta}^2 + \frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2 \theta} \right]$$

La fonction de partition de rotation dans la limite classique s'écrit :

$$j_{rot} = \frac{1}{h^2} \iiint d\varphi d\theta dp_{\varphi} dp_{\theta} \exp(-\beta H)$$

L'intégration sur φ donne 2π . L'intégration sur p_{θ} donne :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp_{\theta} \exp\left(-\frac{p_{\theta}^2}{2IkT}\right) = \sqrt{2\pi IkT}$$

On intègre sur p_{φ} puis sur θ :

$$\int_0^{\pi} d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_{\varphi} \exp\left(-\frac{p_{\varphi}^2}{2IkT \sin^2 \theta}\right) = \sqrt{2IkT} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta = 2\sqrt{2IkT}$$

La fonction de partition de rotation dans l'approximation classique est donc :

$$j_{rot} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} = \frac{2IkT}{\hbar^2} = \frac{T}{\theta_r}$$

où la température de rotation est donnée par l'expression : $\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}$.

Traitement quantique :

Les niveaux d'énergie sont donnés par la relation :

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

où l est le moment angulaire relatif des deux noyaux ; ces niveaux sont dégénérés $(2l+1)$ fois (différentes valeurs possibles de m). La fonction de partition de rotation de la molécule est :

$$j_{rot}(T) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-l(l+1) \frac{\theta_r}{T}\right)$$

Pour avoir une idée du domaine de température où la rotation intervient, considérons le tableau suivant :

Températures de rotation de gaz diatomiques

Molécule	H_2	HD	D_2	HCl	N_2	O_2	NO	Cl_2
θ_r	85	64	43	15	2,9	2,1	2,4	0,36

Pour $T \gg \theta_r$ (ce qui est vérifié dans un grand domaine de températures), la sommation peut être remplacée par une intégration, avec les résultats :

$$j_{rot}(T) = \int_0^{\infty} (2l+1) \exp\left(-l(l+1) \frac{\theta_r}{T}\right) dl = \frac{T}{\theta_r}$$

Une meilleure approximation peut être obtenue en utilisant la formule d'Euler-Mac Laurin :

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \frac{1}{30240} f^{(5)}(0) + \dots$$

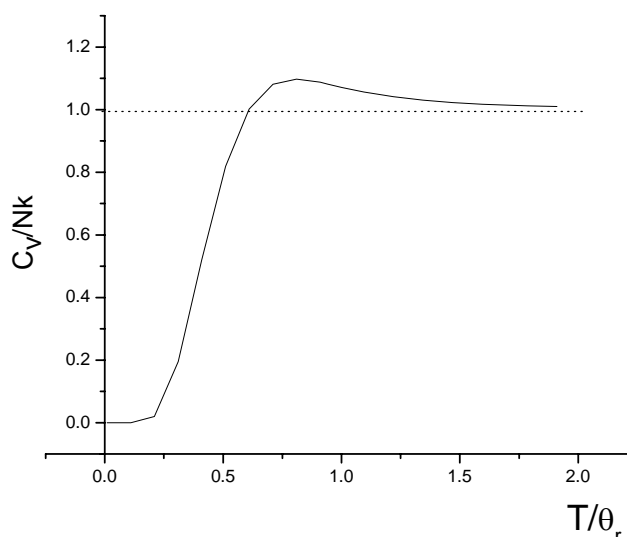
Nous avons alors :

$$j_{rot}(T) = \frac{T}{\theta_r} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{\theta_r}{T} + \frac{4}{315} \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2$$

qui est la formule de Mulholland. Comme on s'y attendait, le terme principal de cette formule est identique à la fonction de partition à l'ordre zéro. Le résultat correspondant pour la chaleur spécifique est :

$$C_{vrot} = Nk \left\{ 1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 + \frac{16}{945} \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^4 + \dots \right\}$$

Nous constatons que, à température élevée mais finie, la chaleur spécifique de rotation d'un gaz diatomique est plus grande que la valeur classique Nk .



Examinons la chaleur spécifique des gaz diatomiques hétéronucléaires pour une grande plage de températures.

- A basse température, $T < \theta_r < \theta_v$, les degrés de liberté de rotation et de vibration sont

gelés ; nous avons, pratiquement, la translation seule : $C_v = \frac{3}{2} Nk$

- Quand la température s'élève, les degrés de liberté de rotation commencent à se libérer, jusqu'à ce que nous atteignons des températures plus grandes que θ_r et inférieures à θ_v ; ($\theta_r < T < \theta_v$). Les degrés de liberté de rotation sont excités alors que ceux de vibration sont gelés : $C_v = \frac{5}{2}Nk$
- Quand la température s'élève encore, les degrés de vibration commencent à se libérer, jusqu'à ce qu'on atteigne des températures plus élevées que θ_v : ($\theta_r < \theta_v < T$); les degrés de liberté de vibration sont alors entièrement excités et nous avons : $C_v = \frac{7}{2}Nk$.

*Molécules homonucléaires :

Considérons d'abord le cas des hautes températures, où l'approximation classique est valable. La rotation de la molécule peut être vue comme la rotation de l'axe moléculaire autour d'un axe perpendiculaire à l'axe moléculaire et passant par le centre de masse. Ainsi, les directions opposées de l'axe moléculaire (correspondant aux angles φ et $\varphi + \pi$) diffèrent simplement par la permutation de deux noyaux identiques et correspondent donc au même état de la molécule. Dans l'évaluation de la fonction de partition classique, le domaine de variation de φ sera pris $[0, \pi]$ au lieu de $[0, 2\pi]$ pour les molécules hétéronucléaires. Comme l'énergie de rotation ne dépend pas de φ , le seul effet de cette réduction du domaine d'intégration sur la fonction de partition est de la diviser par 2. Nous avons donc, dans l'approximation classique :

$$j_{nucl-rot} = (2I_A + 1)^2 \frac{T}{2\theta_r}$$

Evidemment, ce facteur $\frac{1}{2}$ n'affectera pas la chaleur spécifique du gaz.

Par contre, il existe des différences significatives à basse température, quand les niveaux de rotation doivent être traités comme discrets. Ces différences viennent du couplage entre les états nucléaires et les états rotationnels, dû à la symétrisation de la fonction d'onde. La fonction d'onde totale doit être symétrique ou antisymétrique suivant la statistique à laquelle obéissent les particules.

La fonction d'onde d'espace est symétrique ou antisymétrique suivant que le nombre quantique l de moment angulaire relatif est pair ou impair.

La fonction d'onde de spin nucléaire consiste en une combinaison linéaire des fonctions d'onde de spin des deux noyaux et son caractère de symétrie dépend de la manière dont est faite la combinaison. Il est facile de voir que, parmi les $(2I_A + 1)^2$ combinaisons différentes, $(I_A + 1)(2I_A + 1)$ sont symétriques et que $I_A(2I_A + 1)$ sont antisymétriques par permutation des deux noyaux. Pour écrire la fonction d'onde totale comme produit d'une fonction d'onde d'espace et d'une fonction d'onde de spin, nous devons procéder comme suit :

- si les noyaux sont des fermions (comme les noyaux de la molécule H_2), la fonction d'onde totale doit être antisymétrique. Pour assurer ceci, nous devons associer une fonction parmi les $I_A(2I_A + 1)$ fonctions d'ondes nucléaires antisymétriques à une des fonctions d'onde d'espace symétriques (l pair) ou une fonction parmi les $(I_A + 1)(2I_A + 1)$ fonctions d'onde nucléaires symétriques à une fonction d'onde d'espace antisymétrique (l impair) ; donc :

$$j_{nucl-rot}^{FD} = I_A(2I_A + 1)\varphi_{rp} + (I_A + 1)(2I_A + 1)\varphi_{rimp}$$

où :

$$\varphi_{rp} = \sum_{l=0,2,4}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-l(l+1)\frac{\theta_r}{T}\right)$$

$$\varphi_{rimp} = \sum_{l=1,3,5}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-l(l+1) \frac{\theta_r}{T}\right)$$

- si les noyaux sont des bosons (comme la molécule D_2) la fonction d'onde totale doit être symétrique. Pour assurer ceci, nous devons associer une des $(I_A + 1)(2I_A + 1)$ fonctions d'ondes nucléaires symétriques à une fonction d'onde d'espace symétrique ou une des $I_A(2I_A + 1)$ fonctions d'onde nucléaires antisymétriques avec une fonction d'onde d'espace antisymétrique. Nous avons donc :

$$j_{nucl-rot}^{BE} = I_A(2I_A + 1)\varphi_{rimp} + (I_A + 1)(2I_A + 1)\varphi_{rp}$$

avec les mêmes expressions pour φ_{rp} et φ_{rimp} que précédemment.

A température élevée, ce sont les grandes valeurs de l qui contribuent le plus aux sommations φ_{rp} et φ_{rimp} . La différence entre ces deux fonctions devient alors négligeable :

$$\varphi_{rp} \approx \varphi_{imp} \approx \frac{1}{2} j_{rot}(T) = \frac{T}{2\theta_r}$$

nous avons alors :

$$j_{nuc-rot}^{BE} \approx j_{nuc-rot}^{FD} = (2I_A + 1)^2 \frac{T}{2\theta_r}$$

qui est identique au résultat donné par l'approximation classique.

4 - Molécules polyatomiques :

Dans ce cas aussi les degrés de liberté de translation contribuent par la valeur $\frac{3}{2}k$ par molécule à la chaleur spécifique du gaz.

L'état électronique fondamental est généralement beaucoup plus bas que n'importe lequel des états excités ; il possède toutefois une multiplicité qui peut être prise en compte à travers un facteur de dégénérescence g_e .

Les états rotationnels et leur interaction avec les états du noyau peuvent être traités de manière classique car la température de rotation est très petite devant T pour toutes ces molécules. La fonction de partition est alors :

$$j_{nucl-rot}(T) = \frac{g_{nucl} j_{rot}^C(T)}{\gamma}$$

où γ est un nombre de symétrie qui dénote le nombre de configurations indiscernables réalisées durant une rotation complète de la molécule. Par exemple, $\gamma = 2$ pour H_2O (triangle isocèle), $\gamma = 3$ pour NH_3 (pyramide triangulaire), $\gamma = 12$ pour CH_4 (tétraèdre) et C_6H_6 (hexagone régulier). Pour les molécules non symétriques, on a $\gamma = 1$. La fonction de partition rotationnelle $j_{rot}^C(T)$ est évaluée dans l'approximation classique, sans tenir compte de la présence de noyaux identiques :

$$j_{rot}^C(T) = \pi^{1/2} \left(\frac{2I_1 kT}{\hbar^2}\right)^{1/2} \left(\frac{2I_2 kT}{\hbar^2}\right)^{1/2} \left(\frac{2I_3 kT}{\hbar^2}\right)^{1/2}$$

où I_1, I_2, I_3 sont les moments principaux d'inertie de la molécule. La chaleur spécifique de rotation est alors :

$$C_v = \frac{3}{2} Nk$$

en accord avec le théorème d'équipartition.

Quand aux états vibrationnels, les molécules polyatomiques n'ont pas un seul mais plusieurs degrés de liberté de vibration. : une molécule non linéaire formée de n atomes a $(3n - 6)$ degrés de liberté de vibration, alors qu'une molécule linéaire de n atomes a $(3n - 5)$ degrés de liberté de vibration. Les degrés de liberté de vibration correspondent à un ensemble de modes normaux qui sont caractérisés par un ensemble de fréquences ω_i . Il arrive que certaines de ces fréquences aient des valeurs identiques ; on parle alors de fréquences dégénérées.

Dans une approximation harmonique, ces modes normaux peuvent être traités indépendamment l'un de l'autre ; la fonction de partition de vibration de la molécule est alors donnée par le produit de fonctions de partition correspondant aux modes normaux :

$$j_{vib}(T) = \prod_i \frac{\exp\left(-\frac{\theta_i}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\theta_i}{T}\right)} \quad \text{avec} \quad \theta_i = \frac{\hbar\omega_i}{k}$$

La chaleur spécifique de vibration est alors la somme des contributions des différents modes individuels. En général, les différentes températures de vibration θ_i sont de l'ordre de 10^3 ; par exemple, pour la molécule CO_2 on a : $\theta_1 = \theta_2 = 960^\circ K$, $\theta_3 = 1990^\circ K$ et $\theta_4 = 3510^\circ K$.

Pour des températures élevées, comparées aux θ_i , la chaleur spécifique sera donnée par la valeur d'équipartition Nk , pour chacun des modes normaux. En pratique, toutefois, cette limite n'est pas atteinte car la molécule polyatomique se scinde bien avant que ces hautes températures ne soient atteintes. De plus, les différents pulsations ω_i sont généralement distribuées sur une grande plage de valeurs. Ainsi, quand la température augmente, différents modes de vibration sont graduellement pris en compte.