§ Degrés de liberté

Translation
Dans un gaz monoatomique, l'énergie cinétique d'une molécule, donc d'un atome, est
$E_{\text{c molécule}} = \frac{1}{2} m\, v^2 = \frac{1}{2} m\, v^{x2} + \frac{1}{2} m\, v^{y2} + \frac{1}{2} m\, v^{z2}$
c'est-à-dire la somme d'un terme par coordonnée.
Or on a vu que l'énergie cinétique moyenne est $\frac{1}{2} k_B\, T$ où k_B est la constante de BOLTZMANN des gaz parfaits et T sa température et on a vu que l'énergie cinétique de toutes les molécules réunies est
$E_{\text{c gaz monoatomique}} = N \text{ fois } \frac{3}{2} k_B\, T$ où N est le nombre de molécules du gaz, donc le cumul d'un $\frac{1}{2} k_B\, T$ par coordonnée de molécule.

Rotation
Dans un gaz biatomique, par définition chaque molécule est composée de deux atomes collés. Cet objer peut translater avec une vitesse de translation v et tourner sur elle-même avec une vitesse angulaire ω, ce qui donne deux énergies cinétiques cumulées $E_{\text{c molécule translation}} = \frac{1}{2} m\, v^2 = \frac{1}{2} m\, v^{x2} + \frac{1}{2} m\, v^{y2} + \frac{1}{2} m\, v^{z2}$ et
$E_{\text{c molécule rotation}} = \frac{1}{2} J\, \omega^2$. Si on suit la logique d'un $\frac{1}{2} k_B\, T$ par degré de liberté, on compte un degré pour ω qui s'ajoute aux trois degrés pour v^x, v^y et v^z. L'énergie cinétique d'un gaz biatomique serait donc
$E_{\text{c gaz}} = N \text{ fois } \frac{3}{2} k_B\, T + N \text{ fois } \frac{1}{2} k_B\, T$ donc $E_{\text{c gaz}} = N \text{ fois } \frac{4}{2} k_B\, T$ et là j'ai laissé volontairement le $\frac{4}{2}$ pour souligner la règle de multiplication de $\left(\frac{1}{2} k_B\, T\right)$ par (4 degrés de liberté).
Le résultat est bien entendu $E_{\text{c gaz biatomique}} = 2\, N\, k_B\, T$.

Vibration
On a modélisé les variations microscopiques de la distance entre les deux atomes de chaque molécule comme si elles étaient les mêmes que celles d'un oscillateur harmonique. Selon le principe précédent, on devrait trouver
$E_{\text{c gaz}} = N \text{ fois } \frac{3}{2} k_B\, T + N \text{ fois } \frac{1}{2} k_B\, T + N \text{ fois } \frac{1}{2} k_B\, T = N \text{ fois } \frac{7}{2} k_B\, T$.

Pour un même nombre de moles de molécules de gaz à la même température on a $\frac{E_{\text{c gaz biatomique}}}{E_{\text{c gaz monomique}}} = \frac{\frac{4 \text{ ou } 7}{2} N\, k_B\, T}{\frac{3}{2} N\, k_B\, T}$

donc $\frac{E_{\text{c gaz biatomique}}}{E_{\text{c gaz monomique}}} = \frac{4 \text{ ou } 7}{3}$.
Selon la gamme de température, l'expérimentation calorimétrique sur les gaz diatomiques ont donné $\frac{3}{2} k_B\, T$ pour les très basses températures, $\frac{4}{2} k_B\, T$ dans une gamme au-dessus et $\frac{7}{2} k_B\, T$ dans une gamme encore au-dessus.
Cette variation selon la gamme de températures est inexplicable en physique non quantique. Tout se passe comme si
- aux très basses température les rotations et les vivrations sont bloquées,
- sur une moyenne gamme de température seules les vivrations sont bloquées,
- sur une gamme supérieure de température les rotations et les vivrations sont libérées.