

### Caractéristique de l'état fondamental dans le puits infini

- 8 Nul besoin de calcul pour voir que  $\langle x \rangle = 0$ , par parité de la densité de probabilité (et pas seulement dans l'état fondamental).
- 9 Il vient donc directement  $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \frac{a}{\sqrt{3}}$ .
- 10 Par l'inégalité d'Heisenberg qu'on prendra comme égalité en ordre de grandeur il vient donc  $\Delta p_x \simeq \frac{\sqrt{3}\hbar}{2a}$ .
- On repasse à l'énergie par  $E = \frac{(\Delta p_x)^2}{2m} = \frac{3\hbar^2}{8ma^2}$ , à comparer à la valeur exacte de l'énergie du niveau fondamental  $\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$ . On trouve donc un rapport 3 entre ces deux énergies. Elles sont du même ordre de grandeur

### III Capacité thermique d'un gaz diatomique

- 1 On se place dans le cadre classique avec des niveaux d'énergie continus. On modélise une molécule diatomique par un haltère (oui c'est un nom masculin...) rigide pouvant donc avoir "deux mouvements de rotation" en plus de la translation. On a donc cinq degrés de liberté quadratiques. Par le théorème d'équipartition de l'énergie on a donc une énergie moyenne par atome de  $\frac{5}{2}k_B T$ . En passant à une mole et en calculant la capacité thermique par dérivation par rapport à la température il vient bien  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ , valeur attendue.
- 2 Si on note  $m = \frac{M}{2N_A}$  la masse d'un atome d'oxygène, le moment d'inertie par rapport à l'axe  $\Delta$  est simplement  $J_\Delta = 2m \frac{d^2}{4} = \frac{Md^2}{4N_A} = 2.6 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$ .
- 3 Dans un atome la masse est concentrée dans le noyau qui est sur l'axe  $\Delta'$ , dès lors  $J_{\Delta'} = 0$ . Enfin par symétrie on a évidemment  $J_{\Delta''} = J_\Delta$ .
- 4 On a  $E_c = \frac{1}{2}J_\Delta\omega^2$  avec  $L_\Delta = J_\Delta\omega$ . En éliminant  $\omega$  il vient  $E_c = \frac{L_\Delta^2}{2J_\Delta}$ .
- 5 Les deux premiers niveaux d'énergie correspondent à  $\ell = 0$  et  $\ell = 1$ , d'énergie respectivement 0 et  $\frac{\hbar^2}{J_\Delta}$ . On cherche donc  $T_{\text{gel}}$  telle que  $k_B T_{\text{gel}} = \frac{\hbar^2}{J_\Delta}$ , soit  $T_{\text{gel}} = \frac{\hbar^2}{k_B J_\Delta} = 3 \text{ K}$ .
- 6 Pour se donner une idée de l'écart entre les niveaux d'énergie on peut calculer numériquement  $\frac{\hbar^2}{J_\Delta} = 4.23 \times 10^{-23} \text{ J}$ . À très haute température on voit donc un continuum d'énergie ce qui autorise à traiter la rotation classiquement, et c'est ce que l'on a fait dans la première question.
- 7 L'énergie du troisième niveau ( $\ell = 2$ ) est  $\frac{3\hbar^2}{J_\Delta}$ . Le rapport des populations des niveaux 2 et 3 est  $\frac{\exp\left(-\frac{3\hbar^2}{J_\Delta k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{\hbar^2}{J_\Delta k_B T}\right)} = \exp\left(-\frac{2\hbar^2}{J_\Delta k_B T}\right) = \frac{1}{100}$ . On en tire  $T_2 = \frac{2\hbar^2}{J_\Delta k_B \ln 100} = 1.3 \text{ K}$ .  
On note que  $T_2$  et  $T_{\text{gel}}$  sont du même ordre de grandeur.
- Le rapport des populations des deux premiers niveaux est alors  $\frac{\exp\left(-\frac{\hbar^2}{J_\Delta k_B T}\right)}{1} = 0,1$ , ce qui fait qu'on peut se contenter de ne garder que les deux premiers niveaux d'énergie.
- 8 Posons  $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{J_\Delta k_B T}$ , énergie du deuxième niveau. Les probabilités d'être dans les deux premiers niveaux se calculent facilement par le facteur de Boltzmann et la condition de

normalisation :  $p(E = 0) = \frac{1}{1 + \exp - \frac{\varepsilon}{k_B T}}$ ,  $p(E = \varepsilon) = \frac{\exp - \frac{\varepsilon}{k_B T}}{1 + \exp - \frac{\varepsilon}{k_B T}}$ .

Dès lors  $\langle E_{\text{rot}} \rangle = N \times (0 \times p(E = 0) + \varepsilon \times p(E = \varepsilon)) = \frac{N\varepsilon \exp - \frac{\varepsilon}{k_B T}}{1 + \exp - \frac{\varepsilon}{k_B T}}$ .

9 On a alors  $C_{v,m,\text{rot}} = \frac{d \langle E_{\text{rot}} \rangle}{dT} = \frac{N\varepsilon^2}{k_B T^2} \frac{\exp - \frac{\varepsilon}{k_B T}}{\left(1 + \exp - \frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2}$

10 On remonte aux fluctuations, i.e. à la variance par le théorème de fluctuation dissipation  $(\Delta E_{\text{rot}})^2 = k_B C T^2 = N\varepsilon^2 \frac{\exp - \frac{\varepsilon}{k_B T}}{\left(1 + \exp - \frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2}$  ce qui est bien la valeur attendue.

- 11 À basse température (i.e. pour  $T < T_2$ ) on vérifie que la capacité thermique due à la rotation tend vers 0. À haute température on utilise le modèle classique qui montre qu'elle tend vers une valeur limite  $R/2$ .

On vérifie également qu'il y a une sorte d'additivité des capacités thermiques associées aux divers degrés de liberté quadratiques. À basse température il ne reste que la translation, et le gaz se comporte comme un gaz parfait monoatomique et une capacité thermique à volume constante valant  $3R/2$ . Au delà de la température de gel, on libère les degrés de libertés de rotation ce qui amène à la valeur  $5R/2$  (en prenant en compte globalement les deux degrés de rotation). À plus haute température encore on dégèlerait des degrés de liberté de vibration...