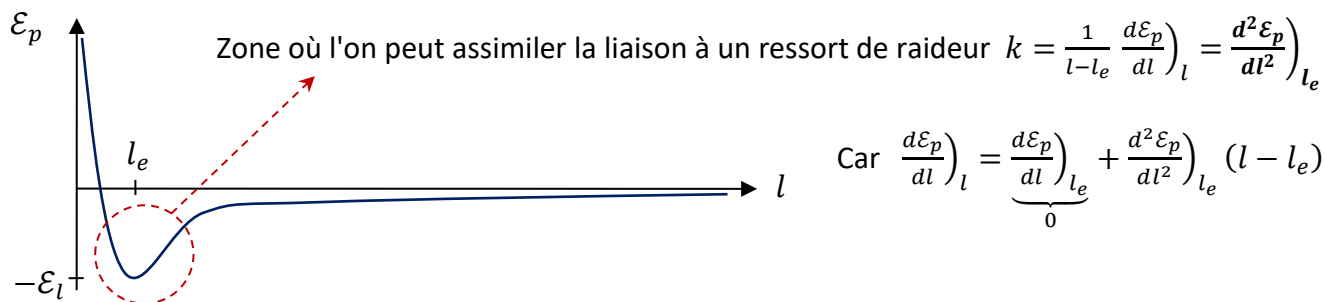


1-3) Les ordres de grandeur sont  $l_e \sim 0,1 \text{ nm}$  et  $\mathcal{E}_l \sim 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .



4)  $\mathcal{E}_c = \frac{1}{2}(m_A v_A^2 + m_B v_B^2)$

5)  $\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{1}{2} \frac{M_a}{N_A} v_a^2 = \frac{3}{2} kT \Leftrightarrow v_a = \sqrt{\frac{3RT}{M_a}} \sim 5.10^2 \text{ m.s}^{-1}$  (Vitesse quadratique moyenne)

6)  $\mathcal{E}_m = \frac{1}{2} k(l-l_e)^2 - \mathcal{E}_l + \frac{1}{2}(m_A v_A^2 + m_B v_B^2)$  (avec  $\mathcal{E}_l > 0$ )

7) La molécule étant isolée, le mouvement de  $G$  est rectiligne uniforme. Le référentiel est **galiléen**.

8) D'après la définition de  $G$ ,  $\vec{GA} = -\frac{m_B}{m_A+m_B} \vec{AB}$  et  $\vec{GB} = \frac{m_A}{m_A+m_B} \vec{AB}$

Donc  $\vec{v}_A = \frac{d\vec{OA}}{dt} = \vec{v}_G + \frac{d\vec{GA}}{dt} = \vec{v}_G - \frac{m_B}{m_A+m_B} \vec{v}$  et de la même façon  $\vec{v}_B = \vec{v}_G + \frac{m_A}{m_A+m_B} \vec{v}$

On en déduit que  $\mathcal{E}_m = \frac{1}{2} k(l-l_e)^2 - \mathcal{E}_l + \frac{1}{2} \left( (m_A + m_B) v_G^2 + \frac{m_A m_B}{m_A+m_B} v^2 \right)$  (l'énoncé considère  $\mathcal{E}_l < 0$ )

9)  $\mathcal{E}_{tra} = \frac{1}{2} m v_G^2 \quad \mathcal{E}_{vib} = \frac{1}{2} k r^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 \quad \mathcal{E}_{rot} = \frac{1}{2} \mu v_{\perp AB}^2$

10)  $U = N \langle \mathcal{E}_m \rangle$

11) La valeur moyenne d'un terme énergétique **quadratique** évoluant de façon **continue** est  $\frac{1}{2} k_B T$ .

Attention au double sens d'équipartition ! L'énergie moyenne est équirépartie sur tous les degrés de liberté donnant naissance à un terme quadratique. Mais également, le théorème s'applique lors de l'équipartition des particules sur tous les niveaux quantiques ( $k_B T \gg \Delta \mathcal{E}$ ).

12)  $\langle \mathcal{E}_m \rangle = \langle \mathcal{E}_{tra} \rangle + \langle \mathcal{E}_{rot} \rangle + \langle \mathcal{E}_{vib} \rangle = \frac{3}{2} k_B T + k_B T + k_B T = \frac{7}{2} k_B T \rightarrow C_{v,m} = \frac{dU_m}{dT} = \frac{7}{2} R$

Trois degrés de translation ( $v_{Gx}^2, v_{Gy}^2, v_{Gz}^2$ ), deux de rotation ( $\theta^2, \phi^2$ ) et deux de vibration ( $r^2, \dot{r}^2$ )

13) La capacité thermique n'est pas constante car **il y a gel puis dégel (!)** de certains degrés de liberté. Concernant le dichlore, on voit nettement les valeurs  $\frac{3}{2} R$  (translation),  $\frac{5}{2} R$  (translation plus rotation) et enfin  $\frac{7}{2} R$ . Les températures de gel du dihydrogène sont plus élevées ( $k_B T_{gel} = \Delta \mathcal{E}$ ).

**14 & 15)**  $f''(x) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( \mathcal{E} - \frac{1}{2} kx^2 \right) f(x) = 0$  Les coefficients  $\alpha$  et  $\gamma$  sont **sans dimension**.

**16)**  $f''(\alpha) + (\gamma - \alpha^2)f(\alpha) = 0$  On remarque pour la suite que  $f''(\alpha) \sim \alpha^2 f(\alpha)$  pour  $\alpha \rightarrow \pm\infty$

**17)** En effet, si  $f(\alpha) = Ae^{\pm\frac{1}{2}\alpha^2}$  alors  $f''(\alpha) = A(\pm 1 + \alpha^2)e^{\pm\frac{1}{2}\alpha^2} \sim \alpha^2 Ae^{\pm\frac{1}{2}\alpha^2} = \alpha^2 f(\alpha)$  en  $\alpha \rightarrow \pm\infty$

**18) La normalisation** de la fonction d'onde sur  $\mathbb{R}$  nécessite une exponentielle du type  $e^{-\frac{1}{2}\alpha^2}$ .

De plus,  $\alpha$  est proportionnel à l'élongation du "ressort", **la densité de probabilité tend vers 0 en  $\alpha \rightarrow \pm\infty$  !**

**19)**  $f''(\alpha) = (g'' - 2\alpha g' + (\alpha^2 - 1)g)e^{-\frac{1}{2}\alpha^2} \rightarrow g''(\alpha) - 2\alpha g'(\alpha) + (\gamma - 1)g(\alpha) = 0$

**20)**  $\sum_2^\infty p(p-1)b_p \alpha^{p-2} - 2\sum_1^\infty p b_p \alpha^p + (\gamma - 1)\sum_0^\infty b_p \alpha^p = 0$

Ce qui correspond à  $\sum_0^\infty (p+2)(p+1)b_{p+2}\alpha^p - 2\sum_0^\infty p b_p \alpha^p + (\gamma - 1)\sum_0^\infty b_p \alpha^p = 0$

On en déduit que  $(p+2)(p+1)b_{p+2} - 2p b_p + (\gamma - 1)b_p = 0 \Leftrightarrow b_{p+2} = \frac{2p+1-\gamma}{(p+2)(p+1)} b_p$

**21)** Le premier coefficient imposé nul est  $b_{n+2}$ , sans pour autant que  $b_n$  soit nul. La relation ci-dessus

indique alors que  $\gamma = 2n + 1 \Leftrightarrow \frac{\gamma}{2} = n + \frac{1}{2} \Leftrightarrow \mathcal{E}_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad !$

**22 & 23)**  $\beta = \frac{1}{k_B T} \quad A^{-1} = \sum_0^\infty e^{-\beta \mathcal{E}_n} = \frac{e^{-\xi}}{1 - e^{-2\xi}} \rightarrow A = 2 \operatorname{sh} \xi$

**24 & 25)**  $\langle \mathcal{E} \rangle = 2N \operatorname{sh} \xi \sum_0^\infty \mathcal{E}_n e^{-\beta \mathcal{E}_n} = 2N \hbar \frac{\omega}{2} e^{-\xi} \operatorname{sh} \xi \left( \sum_0^\infty 2n e^{-2n\xi} + \sum_0^\infty e^{-2n\xi} \right)$

Or  $\sum_0^\infty e^{-2n\xi} = \frac{1}{1 - e^{-2\xi}}$  et  $\sum_0^\infty 2n e^{-2n\xi} = -\frac{d}{d\xi} \sum_0^\infty e^{-2n\xi} = \frac{2e^{-2\xi}}{(1 - e^{-2\xi})^2}$  donc  $\langle \mathcal{E} \rangle = 2N \hbar \frac{\omega}{2} \frac{e^{-\xi} + e^{-3\xi}}{(1 - e^{-2\xi})^2} \operatorname{sh} \xi$

Et finalement  $\langle \mathcal{E} \rangle = N \hbar \frac{\omega}{2} \operatorname{coth} \xi$  On en déduit  $C_{v,m} = \frac{d \langle \mathcal{E}_m \rangle}{dT} = -\frac{\xi}{T} \frac{d \langle \mathcal{E}_m \rangle}{d\xi} = R \frac{\xi^2}{\operatorname{sh}^2 \xi}$

**26)**  $C_{v,m} = R \frac{\left(\frac{T_v}{2T}\right)^2}{\operatorname{sh}^2\left(\frac{T_v}{2T}\right)} = R \chi\left(\frac{2T}{T_v}\right)$

**27)** Le modèle d'Einstein intervient à partir de **200 K** pour le dichlore et **600 K** pour le dihydrogène.

L'accord entre le comportement de la fonction  $\chi(u)$  et les relevés expérimentaux est très bon dans le cas du dichlore. Au-delà de  $u = 3$  ( $T > 1,5 T_v \sim 1200 K$ ), l'évolution de  $\chi(u)$  est quasi nulle tout comme les mesures de  $C_{v,m}$  au-delà de 1000 K.

Dans le cas du dihydrogène, le modèle confirme que la température de vibration est élevée mais la valeur limite de la capacité thermique semble plus grande que celle prédite  $\left(\frac{7}{2}R\right)$ .