

Correction de l'épreuve de physique II filière MP concours MINES PONTS session 2017

EL FILALI SAID

CPGE BENI MELLAL

MAROC

= elfilalisaid@yahoo.fr =

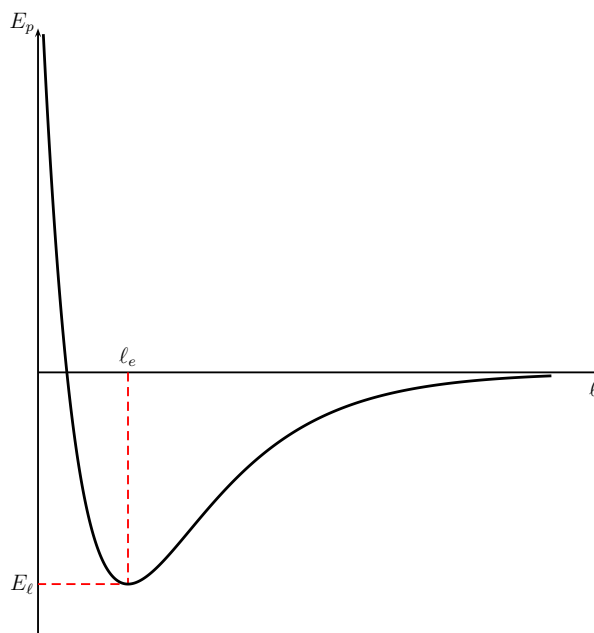
LA CAPACITÉ THERMIQUE DES GAZ

I/ De la molécule à l'oscillateur harmonique

□ 1 - L'allure du profil d'énergie potentielle E_p de la molécule :

Puisque la molécule est isolée et le référentiel est galiléen alors (avec $E_p \xrightarrow{\ell \rightarrow \infty} 0$) :

► $E_p(\ell \gg \ell_e) < 0$: attraction. ► $E_p(\ell \ll \ell_e) > 0$: répulsion.



□ 2 - Ordre de grandeur :

► La longueur de la liaison

$$\ell_e \approx 200 \text{ pm}$$

► L'énergie de la liaison

$$|E_l| \approx 240 \text{ kJ mol}^{-1}$$

□ 3 - La constante de raideur k du ressort équivalent :

On suppose que le mouvement est unidimensionnel c'est à dire que le mouvement est un

mouvement de translation suivant l'axe AB de vecteur unitaire \vec{u}_ℓ .

Au voisinage de la position d'équilibre stable ($\ell = \ell_e$).

La force vaut

$$\vec{F} = -k(\ell - \ell_e)\vec{u}_\ell$$

Le DL de E_p au voisinage de $\ell = \ell_e$ donne :

$$E_p(\ell) = E_p(\ell_e) + (\ell - \ell_e) \left[\frac{dE_p}{d\ell} \right]_{\ell=\ell_e} + \frac{1}{2}(\ell - \ell_e)^2 \left[\frac{d^2 E_p}{d\ell^2} \right]_{\ell=\ell_e} + \dots$$

Avec :

- $E_p(\ell_e) = E_\ell$ l'énergie à l'équilibre.
- $\left[\frac{dE_p}{d\ell} \right]_{\ell=\ell_e} = 0$ puisque ℓ_e est une position d'équilibre.
- $\left[\frac{d^2 E_p}{d\ell^2} \right]_{\ell=\ell_e} > 0$ puisque ℓ_e est une position d'équilibre stable.

Par dérivation $\vec{F} = -\vec{\text{grad}} E_p \implies F = -\frac{dE_p}{d\ell} = -k(\ell - \ell_e)$ ce qui donne

$$k = \left[\frac{d^2 E_p}{d\ell^2} \right]_{\ell=\ell_e}$$

□ 4 - L'énergie cinétique de la molécule :

$$E_c = \frac{1}{2}(m_A \vec{v}_A^2 + m_B \vec{v}_B^2)$$

□ 5 - Ordre de grandeur de la vitesse caractéristique v_c :

On suppose que les molécules d'air (O_2 et N_2) sont ponctuelles de masse moyenne m et qu'il se comporte comme un gaz parfait ; donc

$$\frac{1}{2}mv_c^2 = \frac{3}{2}k_B T \implies v_c = \sqrt{\frac{3RT}{M_a}} \xrightarrow{\text{A.N}} v_c = 500 \text{ m s}^{-1}$$

□ 6 - L'énergie mécanique E_m de la molécule :

$$E_m = \frac{1}{2}(m_A \vec{v}_A^2 + m_B \vec{v}_B^2) + E_\ell + \frac{1}{2}k(\ell - \ell_e)^2 \quad (E)$$

□ 7 - Puisque le système est isolé alors $\sum \vec{F}_{ext} = \vec{0}$ d'où le référentiel barycentrique est galiléen. en effet :

$$\sum \vec{F}_{ext} = (m_A + m_B)\vec{a}_G = \vec{0} \implies \vec{v}_G = \vec{c}t\vec{e}$$

□ 8 - Montrons la relation demandée :

$$\text{On a : } m_A \vec{G}\vec{A} + m_B \vec{G}\vec{B} = \vec{0} \implies \vec{O}\vec{G} = \frac{m_A \vec{O}\vec{A} + m_B \vec{O}\vec{B}}{m_A + m_B}$$

par dérivation on obtient :

$$\vec{v}_G = \frac{m_A \vec{v}_A + m_B \vec{v}_B}{m_A + m_B} \quad (1)$$

De même :

$$\vec{v} = \frac{d\vec{AB}}{dt} \implies \vec{v} = \vec{v}_B - \vec{v}_A \quad (2)$$

D'après (1) et (2) on tire :

$$\vec{v}_B = \vec{v}_G + \frac{m_A}{m_A + m_B} \vec{v} \quad (3)$$

$$\vec{v}_A = \vec{v}_G - \frac{m_B}{m_A + m_B} \vec{v} \quad (4)$$

Il en résulte que d'après (E) :

$$E_m = E_\ell + \frac{1}{2}(m_A + m_B) \vec{v}_G^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) \vec{v}^2 + \frac{1}{2} k (\ell - \ell_e)^2$$

Par conséquent :

- ▶ $m = m_A + m_B$: la masse totale du système.
- ▶ $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$: la masse réduite du système.
- ▶ $r = \ell - \ell_e$: la distance à partir de la position d'équilibre.

□ 9 - Décomposition de l'énergie mécanique E_m :

D'après ce qui précède on a :

$$E_m = E_\ell + \frac{1}{2} m \vec{v}_G^2 + \frac{1}{2} \mu \vec{v}^2 + \frac{1}{2} k r^2$$

- ▶ $\frac{1}{2} m \vec{v}_G^2$: l'énergie de translation.
- ▶ $\frac{1}{2} \mu \vec{v}^2$: l'énergie de rotation.
- ▶ $\frac{1}{2} k r^2$: l'énergie de vibration.

II/ Capacité thermique d'un gaz parfait diatomique

□ 10 - L'expression de l'énergie interne U :

$$U = N \langle E_m \rangle$$

□ 11 - Théorème d'équipartition de l'énergie.

Théorème

A chaque terme quadratique dans l'expression de l'énergie mécanique d'une particule on fait associer $\frac{k_B T}{2}$

□ 12 - La capacité thermique molaire $c_{V,m}$:

On a : $\vec{E}_m =$

$\underbrace{E_\ell}_{\text{terme non quadratique}}$	+	$\underbrace{\frac{1}{2} m \vec{v}_G^2}_{\text{3 termes quadratiques}}$	+	$\underbrace{\frac{1}{2} \mu \vec{v}^2}_{\text{3 termes quadratiques}}$	+	$\underbrace{\frac{1}{2} k r^2}_{\text{1 terme quadratique}}$
--	---	---	---	---	---	---

Il en résulte 7 termes quadratiques d'où

$$U = \frac{7}{2} N k_B T = \frac{7}{2} n R T \implies c_{V,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{7}{2} R = \text{cte}$$

Commentaire :

Lorsque on néglige la vibration de la molécule diatomique on a $c_{V,m} = \frac{5}{2} R$ par contre lorsque on tient compte on obtient $\frac{7}{2} R$.

Dans le cas classique $c_{V,m}$ est une constante indépendante de la température.

□ 13 - Commentaire :

Pour les deux gaz $c_{V,m}$ n'est pas constante due dans un intervalle de température et que cette valeur dépend de la nature du gaz.

► Pour le chlore :

dans l'intervalle $T < 250$ K sa valeur est quasi constante, et pour $T > 250$ K sa valeur croit lorsque la température croit .

► Pour l'hydrogène :

La valeur de $c_{V,m}$ croit lentement pour $T < 80$ K puis elle croit en fonction de la température. On conclut que il existe une température critique à partir de laquelle la capacité thermique molaire croit avec la température.

III / L'oscillateur harmonique en physique quantique

□ 14 - L'équation différentielle vérifiée par la fonction $f(x)$:

On a :

$$\Psi(x, t) = f(x) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \implies \begin{cases} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i \frac{E}{\hbar} \Psi(x, t) \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = f''(x) e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \end{cases}$$

En remplaçant $V(x)$ par son expression on obtient

$$f''(x) + \left[\frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{k\mu}{\hbar^2} x^2 \right] f(x) = 0 \quad (5)$$

□ 15 - Les dimensions de α et γ

On rappelle que :

- $[\hbar] = \text{J.S}$
- $[k] = \text{kg.S}^{-2} = \text{J.m}^{-2}$

Donc

$$\alpha^4 = \frac{\mu k}{\hbar^2} x^4 \implies [\alpha^4] = \frac{\text{kg.J.m}^{-2}}{\text{J}^2.\text{S}^2} \text{m}^4 = \frac{1}{\text{m}} . \text{kg.m.S}^{-2} \text{J} = 1$$

Il en résulte : α est une constante sans dimension.

De même pour γ :

$$\gamma^2 = \frac{4\mu E^2}{\hbar^2 k} \implies [\gamma^2] = \frac{\text{kg.J}^2}{\text{J}^2.\text{S}^2 * \text{J.m}^{-2}} = 1$$

D'où γ est une constante sans dimension.

□ 16 - L'équation différentielle vérifiée par la fonction $f(\alpha)$:

Sachant que : $f''(x) = \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)^2 f''(\alpha)$ avec $\frac{d\alpha}{dx} = \sqrt[4]{\frac{\mu k}{\hbar^2}}$ Alors on obtient

$$f''(\alpha) + (\gamma - \alpha^2)f(\alpha) = 0 \quad (6)$$

□ 17 - Vérification :

Au voisinage de l'infini $\alpha^2 \gg \gamma \implies (6)$ donne

$$f''(\alpha) - \alpha^2 f(\alpha) = 0$$

$f(\alpha) \sim e^{\pm\alpha^2/2} \implies f''(\alpha) \sim (\alpha^2 \pm 1)e^{\pm\alpha^2/2}$ comme $1 \ll \alpha^2$ alors

$$f''(\alpha) \sim \alpha^2 f(\alpha) \implies f''(\alpha) - \alpha^2 f(\alpha) \sim 0$$

Il en résulte qu'au voisinage de l'infini $f(\alpha) \sim e^{\pm\alpha^2/2}$

□ 18 - Justification :

Puisque $|\Psi|^2$ représente la densité de probabilité donc elle est convergente et par conséquent $f(\alpha)$ converge donc la solution $e^{+\alpha^2/2}$ à éliminer puisqu'elle diverge.

□ 19 - L'équation différentielle vérifiée par la fonction $g(\alpha)$

$$g''(\alpha) - 2\alpha g'(\alpha) - (\gamma + 1)g(\alpha) = 0 \quad (7)$$

□ 20 - L'expression du coefficient b_{p+2} en fonction de b_p :

On a : $g(\alpha) = \sum b_p \alpha^p \implies g'(\alpha) = \sum p b_p \alpha^{p-1}$ et $g''(\alpha) = \sum p(p-1) b_p \alpha^{p-2}$

En utilisant l'équation (7) on obtient :

$$\sum p(p-1) b_p \alpha^{p-2} = \sum (2p + \gamma + 1) b_p \alpha^p$$

On remplace p par $p-2$ dans le terme de gauche ce qui donne

$$\sum_p [(p+2)(p+1)b_{p+2} - (2p + \gamma + 1)b_p] \alpha^p = 0$$

D'où

$$b_{p+2} = \frac{2p + \gamma + 1}{(p+2)(p+1)} b_p$$

□ 21 - Les énergies accessibles à un oscillateur harmonique en régime quantique :

Comme pour $p = n \neq 0 \implies p+2 = n+2 = 0$ alors

$$b_{n+2} = 0 \implies \gamma = -(2n+1)$$

On remplace γ par son expression on obtient

$$\frac{4\mu E^2}{k\hbar^2} = 4\left(n + \frac{1}{2}\right) \implies E = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

Il en résulte que

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

IV / Capacité thermique et quantification

□ 22 - Analyse dimensionnelle : Comme $[\beta] = J^{-1}$ et $[k_B T] = J$ alors

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

□ 23 - Expression de la constante A :

Sachant que $\sum_n \pi(E_n) = 1$ condition de normalisation alors : $A \sum_n e^{-\beta E_n} = 1 \implies A = \frac{1}{Z}$ avec

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

(fonction de partition)

On remplace E_n par $\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$ on obtient

$$\begin{aligned} Z = \sum_n e^{-\beta E_n} &\implies Z = \sum_n e^{-\beta\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)} \\ &\implies Z = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_n \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^n \\ &\implies Z = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \frac{1 - \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^{n+1}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \end{aligned}$$

Comme $n \rightarrow \infty$ alors $\left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^{n+1} \rightarrow 0$ ce qui donne :

$$Z = \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}} \implies A = 2 \sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}$$

□ 24 - L'expression de l'énergie moyenne $\langle E \rangle$:

On a : $\langle E \rangle = N \langle E_n \rangle \implies \langle E \rangle = N \sum E_n \pi(E_n)$

Ce qui donne : $\langle E_n \rangle = \frac{1}{Z} \sum E_n e^{-\beta E_n}$ qu'on peut écrire

$$\langle E_n \rangle = -\frac{1}{Z} \sum \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_n} \implies \langle E_n \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Par dérivation du $\ln Z$ on obtient :

$$\langle E \rangle = U = \frac{1}{2} N \hbar \omega \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)$$

□ 25 - La capacité thermique molaire à volume constant :

On rappelle que $c_{V,m} = \left. \frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T} \right]_V \implies c_{V,m} = \frac{1}{n} \frac{\partial \beta}{\partial T} \times \left. \frac{\partial U}{\partial \beta} \right]_V$

$$\begin{aligned} \blacktriangleright \frac{\partial \beta}{\partial T} &= -\frac{1}{k_B T^2} = -k_B \beta^2 \\ \blacktriangleright \left. \frac{\partial U}{\partial \beta} \right]_V &= -\frac{1}{4} N (\hbar \omega)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)} \end{aligned}$$

Il en résulte que

$$c_{V,m} = R \frac{\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)^2}{\sinh^2 \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)} = R \frac{\xi^2}{\sinh^2 \xi}$$

Avec $R = k_B N_A$ cte des gaz parfaits.

□ 26 - Réécriture de l'expression de $c_{V,m}$:

On a : $\xi = \frac{\beta \hbar \omega}{2}$ et $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ce qui donne

$$\xi = \frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \implies \xi = \frac{T_v}{2T}$$

En posant : $u = \frac{1}{\xi} \implies u = \frac{2T}{T_v}$ on obtient que

$$c_{V,m} = R \chi(u)$$

□ 27 - D'après le graphe de la fonction $\chi(u)$, on prévoit l'existence d'une valeur critique $u_c = \frac{2T_c}{T_v} \simeq 0,2$

► Pour $u \leq u_c \implies \chi = \text{cte}$ donc la capacité thermique est constante.

► $u \geq u_c \implies \chi$ est croissante donc la capacité thermique thermique croît avec la température.

Ce qui est en concordance avec la courbe expérimentale.

Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques de T_v :

	$T_v(\text{th})$	$T_v(\text{exp})$
H ₂	≈ 530	≈ 25
Cl ₂	80	≈ 220

Conclusion

Le modèle théorique prévoit l'existence d'une température critique au delà la capacité thermique n'est plus constante, mais sa valeur théorique reste loin de sa valeur expérimentale.

Dans cette étude on considère que les molécules sont toujours gazeuses quelque soit la température, elle ne tient pas compte du changement d'état ce qui n'est pas réel.