

# DM 5

*pour le jeudi 19 octobre 2023*

\*\*\*

**Problème 1 : L'élément baryum (Mines 2003)**

\*\*\*

**Problème 2 : La capacité thermique des gaz (Mines MP 2017)**

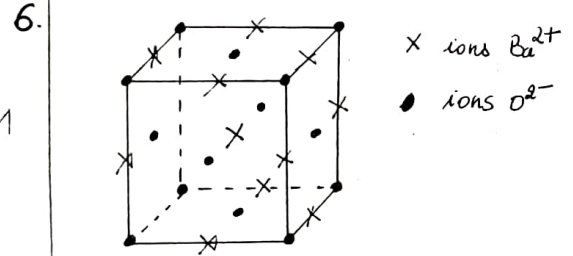
\*\*\*

Pb1: Mines 2001

Le baryum

A. L'élément baryum

1. Ba (Z=56)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$
2. Ba se trouve dans la 6<sup>e</sup> ligne et la deuxième colonne
3. c'est un alcalino-terreux.
4. Ba donne donc des ions  $Ba^{2+}$  stables puisqu'ils ont une configuration de gaz rare.
1. O (Z=8)  $1s^2 2s^2 2p^4$  donne donc des ions  $O^{2-}$  qui ont la structure électronique du néon.
5. on détermine la structure des cristaux par diffraction des rayons X ou par diffraction des neutrons.



Le contact anion-anion se fait selon l'arête :  $R+r = \frac{a}{2}$

$2(R+r) = 2(140+135) = 2 \times 275 = 550 \text{ pm}$

On a bien  $2(R+r) = a$  avec l'incertitude de mesure.

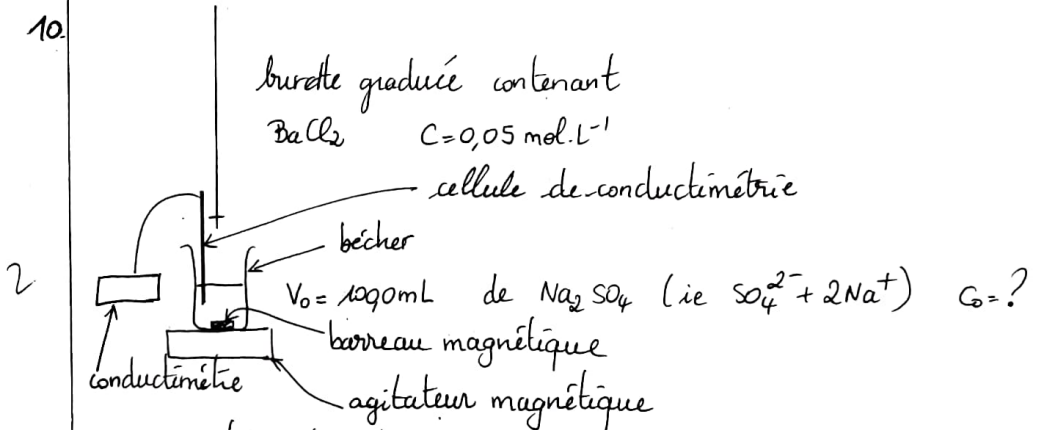
$\rho = \frac{N M(BaO)}{a^3 N_A}$  nb d'ions/maille  $O^{2-} : 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

$\rho = \frac{4 \times (M(Ba) + M(O))}{N_A a^3} = 4 \times \frac{(137+16) \cdot 10^{-3}}{(553 \cdot 10^{-12})^3 \times 6,0 \cdot 10^{23}} = 6,9 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

2. 7. nombre de baryum :  $8 \times \frac{1}{8} = 1$
  1. nombre de titane : 1
  - nombre d'oxygène :  $6 \times \frac{1}{2} = 3$
- La formule est donc  $BaTiO_3$

B. Le sulfate de baryum

1. 8.  $BaSO_4(s) \rightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$   $K_s = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 10^{-10}$
9. A la limite d'apparition du précipité  $K_s = s^2$   $s = \sqrt{K_s} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- ou  $M(BaSO_4) = 137 + 32 + 4 \times 16 = 233 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
2. D'où une solubilité de  $x = s \times M = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$



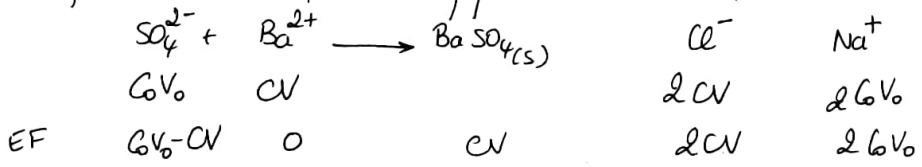
11. La réaction de dosage est  $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4(s)$
1. A l'équivalence  $C_V \cdot V_e = C_0 V_0$
12.  $C_0 = \frac{C_V}{V_0} = \frac{0,05 \times 12,00}{100,0} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
13. lorsqu'une goutte est versée, si il n'y a pas précipitation alors  $[Ba^{2+}] = \frac{C_V}{V_0 + V} \sim \frac{C_V}{V_0} = 0,05 \times \frac{0,05}{100} = 25 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- alors  $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 25 \times 10^{-6} \times 6,0 \cdot 10^{-3} = 150 \cdot 10^{-9} > K_s = 10^{-10}$
2. ce qui est impossible  $\rightarrow BaSO_4$  précipite dès la 1<sup>ère</sup> goutte.

3)

14.

$$\gamma = \sum c_i \lambda_i^\circ$$

Avant l'équivalence, l'ajout de  $\text{BaCl}_2$  provoque la disparition de  $\text{SO}_4^{2-}$  et l'apparition de  $2\text{Cl}^-$ .



Avant l'équivalence  $\gamma = \lambda_{\text{Cl}^-} \times \frac{2CV}{V+V_0} + \lambda_{\text{Na}^+} \frac{2C_0V_0}{V+V_0} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} \frac{C_0V_0 - CV}{V_0+V}$

Si on néglige la dilution alors  $V_0+V \approx V_0$

$$\gamma \approx (2\lambda_{\text{Cl}^-} - \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}) \frac{CV}{V_0} + \lambda_{\text{Na}^+} 2C_0 + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} \frac{C_0 - C}{V_0}$$

ou  $2\lambda_{\text{Cl}^-} - \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = -1 \text{ ms.m}^2.\text{mol}^{-1}$  conductivité initiale

2

$\gamma$  diminue avant l'équivalence (à peu près linéairement)

après l'équivalence

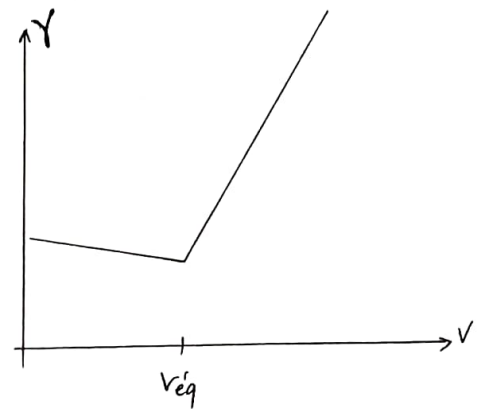
$$[\text{SO}_4^{2-}] \approx 0 \quad [\text{Ba}^{2+}] = C(V - V_{\text{eq}})$$

$$\gamma = \lambda_{\text{Cl}^-} \frac{2CV}{V} + \lambda_{\text{Na}^+} 2C_0 + \lambda_{\text{Ba}^{2+}} \frac{C(V - V_{\text{eq}})}{V_0}$$

$\gamma$  augmente fortement après l'équivalence.

L'allure de la courbe est donc la suivante:

2



4

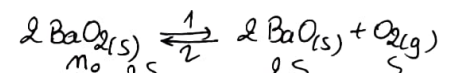
### C. Le peroxyde de baryum

#### I. Etude à l'équilibre

15. variance: nombre de paramètres intensifs <sup>indépendants</sup> que l'on peut faire varier sans changer l'état du système

1

ou nombre de paramètres intensifs indépendants qu'il faut fixer pour pouvoir déterminer entièrement l'état du système.



$$P = \{P, T\} : 2 \quad \nu = P - R \quad \nu = 1 \quad \text{l'équilibre est monovariant.}$$

$$R = \{K^\circ(T)\} : 1$$

1

$$K^\circ(T) = \left( \frac{P_{\text{O}_2, \text{eq}}}{P^\circ} \right)$$

0,5

16

A l'équilibre à  $T = 727^\circ\text{C}$

$$P = P_{\text{O}_2} = 0,166 \text{ bar}$$

d'où  $P_{\text{O}_2} V = n_{\text{O}_2} RT = \sum \nu_i RT$

soit  $\sum \nu_i = \frac{P_{\text{O}_2} V}{RT} = \frac{0,166 \cdot 10^5 \times 2,4 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times (727 + 273)} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

2

ou  $n(\text{BaO}_{(s), \text{eq}}) = 2 \sum \nu_i = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

2

$$n(\text{BaO}_{(s), \text{eq}}) = n_0 - 2 \sum \nu_i = \frac{m_0}{M(\text{BaO}_2)} - 2 \sum \nu_i = 50 \cdot 10^{-3} - 2 \sum \nu_i = 40,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

où  $M(\text{BaO}_2) = (M(\text{Ba}) + 2M(\text{O})) = 137 + 2 \times 16 = 169 \text{ g.mol}^{-1}$

18

On ajoute du dioxygène gazeux

2

$\Delta G = RT \ln \left( \frac{Q}{K^\circ} \right)$  si on ajoute  $\text{O}_2$  alors  $Q = \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right) > K^\circ$

d'où  $\Delta G < 0$  la réaction se produit dans le sens  $\rightleftharpoons$

19

L'introduction de  $\text{BaO}_{(s)}$  en petite quantité ne change pas la valeur de  $Q \rightarrow \Delta G = 0$ : il n'y a pas d'effet.

- ⑤ 20. La réaction est favorisée par les hautes températures: elle est endothermique ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ).

## II Rupture d'équilibre

21. si  $p < p_{\text{éq}}$  alors  $\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q}{K^\circ} \right) < 0$  la réaction se produit dans le sens  $\rightarrow$  jusqu'à consommation totale de  $\text{BaO}_2$ : il y aura rupture d'équilibre.

$p < p_{\text{éq}}$ :  $\text{BaO}$  et  $\text{O}_2$  sont en présence  $\text{BaO}_2$  est entièrement consommé.

- ① Alors  $\nu = 2$  car on n'a plus d'équilibre.

22. Inversement si  $p > p_{\text{éq}}$  alors  $\Delta_r G > 0$  la réaction se produit jusqu'à la rupture d'équilibre  $\text{BaO}$  disparaît. des phases en présence sont alors:

$\text{BaO}_2(s)$  et  $\text{O}_2(g)$

et comme précédemment  $\nu = 2$ .

23. si l'équilibre est atteint alors  $p_{\text{O}_2} = 1,245 \text{ bar}$  soit

$$n_{\text{O}_2} = \xi = \frac{1,245 \cdot 10^5 \times 2,4 \cdot 10^{-3}}{8,3 \times (927 + 273)} = 0,03 \text{ mol}$$

or  $n_0 = 50 \cdot 10^3 \text{ mol}$  d'où  $\xi_{\text{max}} = \frac{n_0}{2} = 25 \cdot 10^{-3} = 0,025 \text{ mol}$ .

ie on ne peut pas atteindre l'équilibre. il y a rupture d'équilibre  $\text{BaO}_2(s)$  est entièrement consommé et  $\xi = 0,025 \text{ mol}$

d'où  $n(\text{BaO}_2(s)) = 0$

$$n(\text{BaO}(s)) = 2\xi = 0,05 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = \xi = 0,025 \text{ mol} \text{ d'où } p_{\text{O}_2} = \frac{\xi RT}{V}$$

⑥ 24.  $p = 1,66 \text{ bar} > p_{\text{éq}} \rightarrow n(\text{BaO}(s)_{\text{éq}}) = 0$

d'où  $n(\text{BaO}_2(s)) = n_0 = 0,05 \text{ mol}$

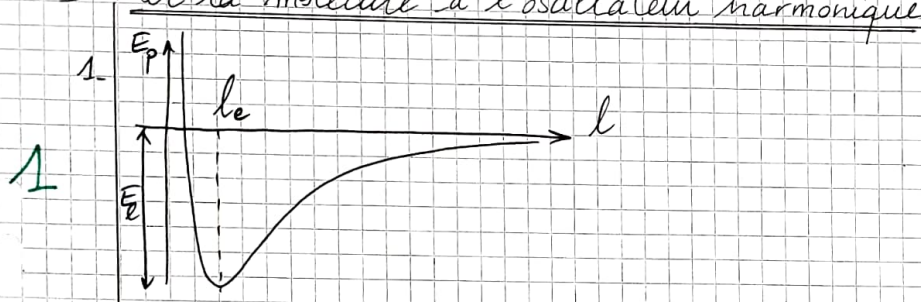
$$n_{\text{O}_2} = n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,66 \cdot 10^5 \times 2,4 \cdot 10^{-3}}{8,3 \times (927 + 273)} = 0,04 \text{ mol}$$



①

# La capacité thermique des gaz

## I De la molécule à l'oscillateur harmonique



1. Si on choisit  $E_p = 0$  pour  $l \rightarrow \infty$ , alors  $E_l = -E_p(l_e)$

2.  $l_e \approx 100 \text{ pm} = 0,1 \text{ nm}$   
 $E_l = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3. si  $l$  varie peu autour de  $l_e$ , alors on peut approximer  $E_p(l)$  à une parabole d'équation:

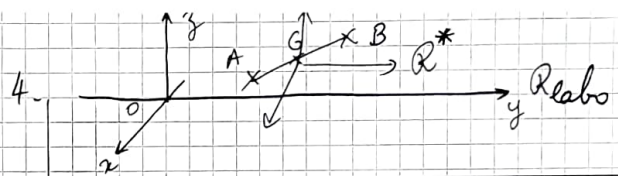
$$E_p(l) = E_p(l_e) + \frac{(l-l_e)^2}{2} \left( \frac{d^2 E_p}{dl^2} \right)_{l=l_e}$$

Ceci est alors l'équivalent de l'énergie potentielle élastique d'un ressort dont la longueur à vide est  $l_e$

$$E_p(l) = E_p(l_e) + \frac{1}{2} k (l-l_e)^2$$

$$k = \left( \frac{d^2 E_p}{dl^2} \right)_{l=l_e}$$

②



$$E_c = E_{cA} + E_{cB} = \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2$$

5. Le théorème d'équipartition conduit à  $\langle \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \rangle = 3 \times \frac{1}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

A.N. Pour l'air à 300K  $v^* \approx \sqrt{3 \times \frac{25 \times 300}{30 \times 10^3}} = 5 \cdot 10^2 \text{ m.s}^{-1}$

$$6. E_m = E_c + E_p = \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2 - E_l + \frac{1}{2} k (l-l_e)^2$$

7. le référentiel barycentrique est en translation par rapport au référentiel du laboratoire supposé galiléen.

On suppose la molécule isolée: G a donc un mouvement de translation rectiligne uniforme par rapport à  $R_{labo}$ ,  $R^*$  est donc galiléen

$$8. \vec{v}_A = \vec{v}_G + \frac{d}{dt} \vec{GA} \quad \text{or} \quad \vec{GA} = \frac{m_B}{m_A+m_B} \vec{AB} \quad \vec{BA} = -\frac{m_B}{m_A+m_B} \vec{AB}$$

$$v_A^2 = \left( \vec{v}_G - \frac{m_B}{m_A+m_B} \vec{v} \right)^2 = v_G^2 - \frac{m_B}{m_A+m_B} \vec{v}_G \cdot \vec{v} + \left( \frac{m_B}{m_A+m_B} \right)^2 v^2$$

De même  $v_B^2 = v_G^2 + \frac{m_A}{m_A+m_B} \vec{v}_G \cdot \vec{v} + \left( \frac{m_A}{m_A+m_B} \right)^2 v^2$

$$E_c = \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2 = \frac{1}{2} (m_A+m_B) v_G^2 + \frac{1}{2} \frac{m_A m_B}{m_A+m_B} v^2$$

On note  $m = m_A + m_B$  la masse totale  
 et  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$  la masse réduite

(3)

$$E_c = \frac{1}{2} m v_G^2 + \frac{1}{2} \mu v^2$$

Et on a donc bien

$$E_m + E_l = \frac{1}{2} (m v_G^2 + \mu v^2 + k r^2) \quad \text{où } r = l - l_0$$

9.  $\vec{v} = \frac{d\vec{AB}}{dt}$  avec  $\vec{AB} = l(t) \vec{e}_r$

$$\frac{d\vec{AB}}{dt} = \frac{dl}{dt} \vec{e}_r + l(t) \frac{d\vec{e}_r}{dt} \quad \frac{d\vec{e}_r}{dt} = \vec{\omega} \wedge \vec{e}_r$$

vecteur rotation  
de la molécule

$$v^2 = \dot{l}^2 + 2l\dot{l} \underbrace{\vec{e}_r \cdot \frac{d\vec{e}_r}{dt}}_0 + l^2 \left\| \frac{d\vec{e}_r}{dt} \right\|^2$$

or  $\|\vec{e}_r\|^2 = 1 \Rightarrow \frac{d\|\vec{e}_r\|^2}{dt} = 2\vec{e}_r \cdot \frac{d\vec{e}_r}{dt} = 0$

$$v^2 = \dot{l}^2 + l^2 \left\| \frac{d\vec{e}_r}{dt} \right\|^2 \quad \text{où } l = r$$

$$E_m = \underbrace{\frac{1}{2} m v_G^2}_{E_{tra}} + \underbrace{\left( \frac{1}{2} k r^2 + \frac{1}{2} \mu r^2 \right)}_{E_{vib}} + \underbrace{\frac{1}{2} \mu l^2 \left\| \frac{d\vec{e}_r}{dt} \right\|^2}_{E_{rot}} - E_l$$

## II Capacité thermique d'un gaz parfait diatomique

10. Dans la limite thermodynamique ( $N$  très grand), l'énergie totale varie très peu autour de sa valeur moyenne =

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

11. Pour un système de particules indépendantes, à l'équilibre thermique avec un thermostat à la température  $T$ , chaque terme quadratique indépendant contribue pour  $\frac{1}{2} k_B T$

(4)

à l'énergie moyenne par particule.

12.  $E_{tra} = \frac{1}{2} m v_G^2 = \frac{1}{2} m (v_{Gx}^2 + v_{Gy}^2 + v_{Gz}^2) \Rightarrow \langle E_{tra} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

1  $E_{vib} = \frac{1}{2} \mu r^2 + \frac{1}{2} k r^2 \Rightarrow \langle E_{vib} \rangle = k_B T$

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \mu l^2 \left\| \frac{d\vec{e}_r}{dt} \right\|^2$$

et  $\frac{d\vec{e}_r}{dt} \cdot \vec{e}_r = 0 \Rightarrow \frac{d\vec{e}_r}{dt}$  a 2 composantes selon  $\vec{e}_\theta$  et  $\vec{e}_\phi$

1  $\langle E_{rot} \rangle = 2 \times \frac{1}{2} k_B T = k_B T$

Enfinement  $\langle E_m \rangle = \left( \frac{3}{2} + 1 + 1 \right) k_B T = \frac{7}{2} k_B T$

$$U = \frac{7}{2} N k_B T = \frac{7}{2} n R T \quad \text{où } n \text{ est le nombre de moles}$$

1  $\Rightarrow C_{vm} = \frac{7R}{2}$

13. On constate sur la courbe expérimentale proposée que  $C_{vm} = \frac{7}{2} R$  uniquement pour le dichlore, au delà de  $10^3$  K environ. Le modèle classique (théorème d'équipartition de l'énergie) ne semble donc être valable qu'à haute température



5)

IV Capacité thermique et quantification

22.  $\pi(E_m)$  est sans dimension,  $E_m$  est une énergie et  $k_B T$  aussi  $\Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$

23. La probabilité doit être normalisée de sorte que

$$\sum_{m=0}^{\infty} \pi(E_m) = 1 \Rightarrow A \sum_{m=0}^{\infty} \exp(-\beta \frac{(m+1)h\nu}{2}) = 1$$

$$A e^{-\frac{\beta h\nu}{2}} \times \sum_{m=0}^{\infty} e^{-m\beta h\nu} = 1$$

$$A e^{-\frac{\beta h\nu}{2}} \times \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}} = 1 \Rightarrow A = \frac{1 - e^{-\beta h\nu}}{e^{-\frac{\beta h\nu}{2}}}$$

$$A = e^{\frac{\beta h\nu}{2}} - e^{-\frac{\beta h\nu}{2}} = 2 \operatorname{sh}\left(\frac{\beta h\nu}{2}\right) = \frac{1}{z}$$

24.  $\langle E \rangle = N \sum_{m=0}^{\infty} E_m \pi(E_m) = N \frac{\sum_{m=0}^{\infty} E_m \exp(-\beta E_m)}{\sum_{m=0}^{\infty} \exp(-\beta E_m)}$

$$\langle E \rangle = -N \frac{1}{z} \left( \frac{dz}{d\beta} \right)$$

$$z = \frac{1}{2 \operatorname{sh}\left(\frac{\beta h\nu}{2}\right)} \Rightarrow \frac{dz}{d\beta} = -\frac{1}{2} \times \frac{h\nu}{2} \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{\beta h\nu}{2}\right)}{\operatorname{sh}^2\left(\frac{\beta h\nu}{2}\right)}$$

$$\langle E \rangle = \frac{N h\nu}{4} \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{\beta h\nu}{2}\right)}{\operatorname{sh}^2\left(\frac{\beta h\nu}{2}\right)} \times 2 \operatorname{sh}\left(\frac{\beta h\nu}{2}\right)$$

$$\langle E \rangle = N \frac{h\nu}{2} \frac{1}{\operatorname{th}\left(\frac{\beta h\nu}{2}\right)}$$

Remarque : à basse température ( $\beta h\nu \gg 1$ )  
 $\operatorname{th}\left(\frac{\beta h\nu}{2}\right) \approx 1$ ,  $\langle E \rangle \approx N \frac{h\nu}{2}$  : tous les oscillateurs

6) sont dans le niveau fondamental d'énergie  $\frac{h\nu}{2}$ .

25.  $C_{v,m} = \frac{1}{n} \frac{d\langle E \rangle}{dT} = \frac{1}{n} \frac{d\langle E \rangle}{d\xi} \frac{d\xi}{dT}$  où  $\xi = \frac{1}{2} \beta h\nu$

$$C_{v,m} = \frac{N}{n} \frac{h\nu}{2} \left( \frac{-1}{\operatorname{sh}^2(\xi)} \right) \left( -\frac{1}{2} \frac{h\nu}{k_B T^2} \right)$$

$$C_{v,m} = \frac{N}{A} k_B \left( \frac{h\nu}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2(\xi)}$$

$$C_{v,m} = R \sum_{\xi}^2 \frac{1}{\operatorname{sh}^2(\xi)}$$

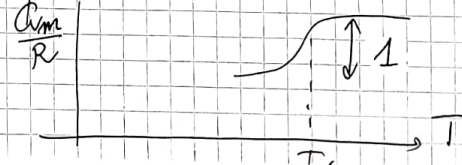
26.  $C_{v,m} = R \frac{\left(\frac{T_v}{2T}\right)^2}{\operatorname{sh}^2\left(\frac{T_v}{2T}\right)}$  où  $\xi = \frac{\beta h\nu}{2} = \frac{T_v}{2T} = \frac{1}{u}$

$$C_{v,m} = R \chi(u)$$

27. La figure 2 représente  $\frac{C_{v,m}}{R}$  en fonction de  $\frac{2T}{T_v} = u$ .

Ce modèle de l'oscillateur harmonique quantique représente la partie vibrationnelle de l'énergie. On retrouve à haute température la contribution  $R$  à la capacité thermique ( $T \gg T_v$ )

Le tableau donne  $T_v = 808 \text{ K}$  pour  $\text{Cl}_2$ . On obtient bien la forme relevée expérimental pour  $\text{Cl}_2$ , et la contribution  $R$  à  $C_{v,m}$ .



Théorie et expérience sont en accord.