

Lycée Baimbridge, MP 2025-2026

13 décembre 2025

Physique Chimie

DS 5
Type Mines/Centrale

Durée : 4 heures

*Calculatrice **interdite***

Le sujet est constitué de deux parties A et B totalement indépendantes. Il n'est pas nécessaire de les aborder dans l'ordre.

Les réponses doivent systématiquement être justifiées (sauf mention explicite du contraire). La clarté de la rédaction et la justesse du raisonnement mené seront valorisées, même si la tentative de réponse n'est pas aboutie ou si la réponse obtenue à la fin de la question est incorrecte.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur de sujet, merci de l'indiquer clairement sur votre copie, et de poursuivre votre composition en expliquant les initiatives que vous êtes amené·e à prendre.

Comme au concours, le sujet est long. Il n'est pas nécessaire de tout faire pour avoir une bonne note.

A - Capacité thermique des gaz

La capacité thermique des gaz est une grandeur thermodynamique assez facile à mesurer expérimentalement. Elle a joué un grand rôle dans la compréhension de la nature microscopique des gaz et de la matière en général. Elle a également été un point de questionnement fondamental au moment de la construction de la physique quantique. Dans cette épreuve, on se propose d'expliquer à l'aide de différents modèles théoriques les valeurs mesurées de la capacité thermique de différents gaz parfaits diatomiques à différentes températures.

Hormis le nombre i tel que $i^2 = -1$, les nombres complexes sont soulignés : $\underline{z} \in \mathbb{C}$. Les vecteurs seront traditionnellement surmontés d'une flèche, par exemple \vec{v} pour une vitesse ; sauf s'ils sont unitaires et seront alors surmontés d'un chapeau, par exemple \hat{u} tel que $\|\hat{u}\| = 1$.

I. — De la molécule à l'oscillateur harmonique

On considère une molécule diatomique dont les deux atomes A et B sont liés par une liaison covalente : l'énergie potentielle d'interaction entre les deux atomes est attractive à longue portée et répulsive à courte portée. L'étude est menée dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen. On suppose la molécule isolée et on néglige l'interaction gravitationnelle entre les deux atomes devant l'interaction conduisant à la liaison covalente.

❑ 1 — Tracer l'allure du profil d'énergie potentielle E_p de cette molécule en fonction de la longueur $\ell = AB$ de la liaison. On y fera figurer la longueur d'équilibre ℓ_e de la liaison et l'énergie de liaison E_ℓ .

❑ 2 — Donner un ordre de grandeur de ℓ_e en nm et de E_ℓ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

❑ 3 — Compte tenu de l'allure de la courbe de la question 1, et moyennant une hypothèse à préciser, justifier que l'on peut assimiler la liaison covalente à un ressort dont on exprimera la constante de raideur k en fonction d'une dérivée de E_p .

On suppose cette approximation valide dans toute la suite.

❑ 4 — Exprimer l'énergie cinétique de la molécule en fonction des vitesses \vec{v}_A , \vec{v}_B et des masses m_A , m_B des atomes A et B dans le référentiel du laboratoire.

□ 5 — Calculer un ordre de grandeur de la vitesse caractéristique des molécules dans l'air à 300 K et sous une pression de 1 atm. On prendra $R = \frac{25}{3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour valeur de la constante des gaz parfait et $M_a = 30 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour la masse molaire de l'air.

□ 6 — Exprimer l'énergie mécanique E_m de la molécule dans le référentiel du laboratoire, en fonction de E_ℓ , ℓ , ℓ_e , k , \vec{v}_A et \vec{v}_B .

□ 7 — On note G le barycentre de la molécule tel que $m_A \overrightarrow{GA} + m_B \overrightarrow{GB} = \vec{0}$ et \vec{v}_G sa vitesse dans le référentiel du laboratoire. On appelle référentiel barycentrique, le référentiel ayant les mêmes vecteurs de base que le référentiel du laboratoire mais d'origine G . Ce référentiel est-il galiléen ? On justifiera sa réponse.

□ 8 — On note $\vec{v} = \frac{d\overrightarrow{AB}}{dt}$, établir la relation $E_m - E_\ell = \frac{1}{2} (m \|\vec{v}_G\|^2 + \mu \|\vec{v}\|^2 + kr^2)$ dans laquelle on exprimera les constantes m et μ en fonction des masses m_A , m_B et la variable r en fonction de ℓ et ℓ_e .

□ 9 — En écrivant $\overrightarrow{AB} = \ell(t) \hat{e}_r$ avec $\hat{e}_r = \frac{\overrightarrow{AB}}{\|\overrightarrow{AB}\|}$, décomposer E_m en la somme de trois termes que l'on supposera indépendants dans ce problème et qui représentent respectivement la translation E_{tra} , la vibration E_{vib} et la rotation E_{rot} de la molécule. On explicitera chacun de ces termes en fonction des grandeurs les plus adaptées.

FIN DE LA PARTIE I

II. — Capacité thermique d'un gaz parfait diatomique

On s'intéresse maintenant à un gaz parfait de N molécules diatomiques identiques. On cherche à déterminer l'expression de la capacité thermique de ce gaz en exploitant le modèle développé dans la partie précédente.

□ 10 — Exprimer l'énergie interne U de cet ensemble de particules en fonction de N et $\langle E_m \rangle$, où $\langle E_m \rangle$ est l'énergie moyenne d'une molécule de cet ensemble de molécules.

□ 11 — Énoncer le théorème d'équipartition de l'énergie.

□ 12 — Montrer que dans le modèle classique développé dans la partie I la capacité thermique molaire $c_{V,m}$ du gaz est une constante que l'on exprimera en fonction de R .

La figure 1 présente les relevés expérimentaux de la capacité thermique molaire du dichlore Cl_2 gazeux et du dihydrogène H_2 gazeux à diverses températures.

□ 13 — Commenter les deux courbes de la figure 1 au vu des prédictions théoriques obtenues précédemment.

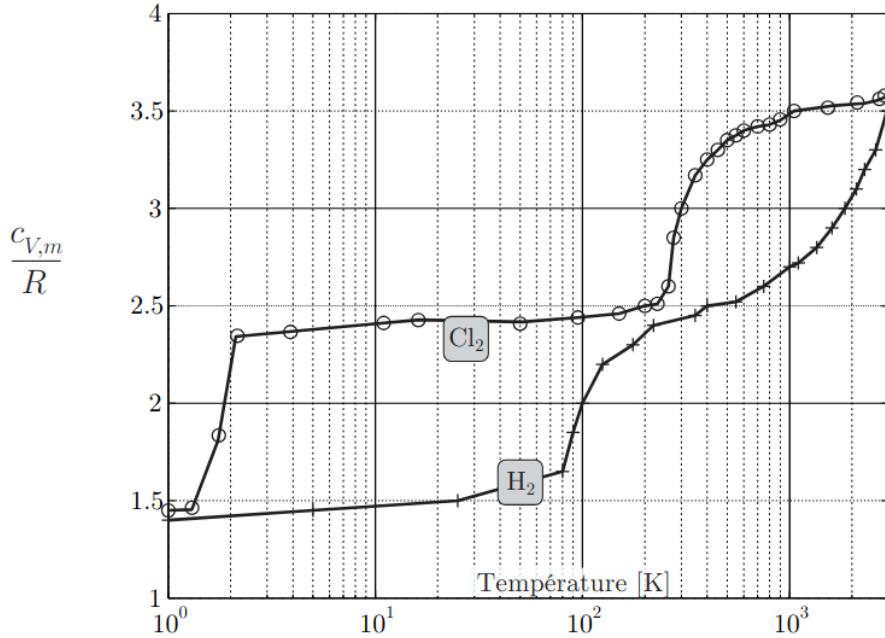


FIGURE 1 – Mesures de la capacité thermique molaire du dichlore (Cl₂) et du dihydrogène (H₂) gazeux en fonction de la température.

FIN DE LA PARTIE II

III. — L'oscillateur harmonique en physique quantique

On envisage dans cette partie un traitement quantique de l'oscillateur harmonique étudié dans les parties précédentes. L'objectif est d'obtenir l'expression quantifiée des valeurs possibles de l'énergie de cet oscillateur harmonique dans cette théorie.

On note $\underline{\Psi}(x,t)$ la fonction d'onde du système décrivant l'oscillateur harmonique associé à la molécule diatomique considérée. Ce système est un point matériel M dont la masse est le paramètre μ introduit à la question 8. Ce point évolue le long d'un axe (O, \hat{u}_x) , la distance $x = OM$ représente l'elongation du ressort de raideur k modélisant la liaison chimique entre les deux atomes à travers le potentiel $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$. Il s'agit donc d'un problème unidimensionnel. Le système est de plus stationnaire, on peut donc séparer la fonction d'onde en deux parties sous la forme $\underline{\Psi}(x,t) = f(x)e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$ où E représente les valeurs de l'énergie accessibles à ce système. Pour l'oscillateur harmonique, on montre que ces valeurs de E doivent être positives. La fonction $\underline{\Psi}(x,t)$ est une solution de norme unité de l'équation de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \underline{\Psi}(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\underline{\Psi}(x,t) = i\hbar \frac{\partial \underline{\Psi}(x,t)}{\partial t}$$

□ 14 — Ecrire l'équation différentielle vérifiée par la fonction $f(x)$ en fonction des paramètres k , μ , \hbar et E .

On effectue le changement de variable $\alpha = x \left(\frac{\mu k}{\hbar^2} \right)^{1/4}$ et l'on pose $\gamma = \left(\frac{4\mu E^2}{\hbar^2 k} \right)^{1/2}$.

□ 15 — Quelles sont les dimensions de α et de γ ?

□ 16 — Ecrire l'équation différentielle vérifiée par la fonction $f(\alpha)$ en fonction du seul paramètre γ .

□ 17 — Vérifier que dans le régime $\alpha \rightarrow \pm\infty$, on peut écrire $f(\alpha) \sim e^{\pm\frac{1}{2}\alpha^2}$

□ 18 — Justifier succinctement que seule la solution $\alpha \mapsto e^{-\frac{1}{2}\alpha^2}$ est physiquement acceptable.

Dès lors que nous connaissons le comportement asymptotique de la solution recherchée, nous pouvons l'extraire de celle-ci en effectuant le changement de fonction $f(\alpha) = g(\alpha)e^{-\frac{1}{2}\alpha^2}$

□ 19 — Déterminer l'équation différentielle vérifiée par la fonction $\alpha \mapsto g(\alpha)$?

Pour résoudre cette équation, on effectue un développement en série entière de la fonction g :

$$g(\alpha) = \sum_{p=0}^{+\infty} b_p \alpha^p$$

□ 20 — Exprimer le coefficient b_{p+2} en fonction du coefficient b_p , de l'entier p et de γ .

Si l'on conserve tous les termes de la série, on montre que le comportement asymptotique de la fonction $\alpha \mapsto g(\alpha)$ l'emporte sur $\exp(-\alpha^2/2)$ en $\pm\infty$ ce qui ne permet pas de construire de solution physiquement acceptable. La seule possibilité est de tronquer la série en imposant l'existence d'un entier n tel que si $p \geq n$ alors $b_{p+2} = 0$.

□ 21 — En déduire que les énergies accessibles à un oscillateur harmonique en régime quantique sont de la forme

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}$$

où ω est une grandeur que l'on exprimera en fonction de μ et k .

FIN DE LA PARTIE III

IV. — Capacité thermique et quantification

Comme dans la partie II, on s'intéresse à un ensemble de N molécules diatomiques identiques. Ce gaz est à l'équilibre thermique à la température T . La probabilité $\pi(E)$ qu'une molécule de ce gaz se trouve dans un état d'énergie E_n s'écrit

$$\pi(E_n) = A \exp(-\beta E_n)$$

où β est une fonction de k_B et de T uniquement.

□ 22 — Par analyse dimensionnelle, exprimer β en fonction de k_B et de T .

Contrairement à la partie II où l'on avait utilisé l'expression classique de l'énergie, on utilise maintenant l'expression de l'énergie de l'oscillateur harmonique obtenue dans le modèle quantique à la question 21. C'est Albert Einstein qui eût cette idée le premier en 1907 afin de tenter de régler certains problèmes de la physique classique dans le traitement du comportement des solides à basse température. L'idée est ici la même, mais rend compte de la vibration des molécules diatomiques.

□ 23 — Exprimer la constante A en fonction de \hbar , ω , β .

□ 24 — En déduire l'expression de l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ de l'ensemble de ces N particules en fonction de \hbar , ω , β et N .

□ 25 — Montrer que la capacité thermique molaire à volume constant $c_{V,m}$ de ce gaz s'écrit

$$c_{V,m} = R \frac{\xi^2}{\sinh^2(\xi)} \quad \text{avec } \xi = \frac{1}{2}\beta\hbar\omega$$

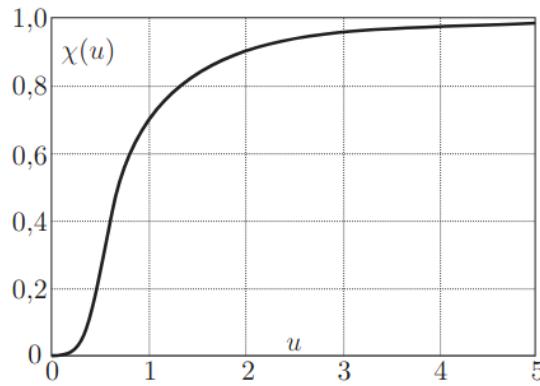


FIGURE 2 – Graphe de $\chi(u)$

On désigne par T_v la température, dite de vibration, caractéristique des vibrations de la molécule qui est telle que $T_v = \frac{\hbar\omega}{k_B}$.

□ 26 — Réécrire l'expression de $c_{V,m}$ en fonction de T_v et T .

La figure 2 représente l'allure de la fonction

$$\chi(u) = u^{-2}/\sinh^2(u^{-1})$$

□ 27 — La table ci-dessous fournit la température de vibration de quelques molécules diatomiques. Quelle partie des mesures présentées sur la figure 1 le modèle est-il censé représenter ? La théorie est-elle en accord avec l'expérience ?

| Molécule | ${}^1\text{H}_2$ | ${}^2\text{H}_2$ | ${}^1\text{H}-{}^2\text{H}$ | Cl_2 | Br_2 | HCl | HBr |
|-----------|------------------|------------------|-----------------------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| T_v [K] | 6 220 | 4 390 | 5 380 | 808 | 463 | 4 230 | 3 790 |

FIN DE LA PARTIE IV

B - Mesures interférométriques de longueurs d'onde

En 1907, Michelson est le premier américain à recevoir le prix Nobel de physique pour *ses instruments optiques de précision et les mesures spectroscopiques et métrologiques réalisées au moyen de ceux-ci*. En particulier, il publierà en 1892 des mesures relatives aux spectres d'émission de plusieurs sources, obtenues par spectroscopie interférentielle, et notamment pour les raies H_α (rouge) et H_β (bleue) d'émission par les atomes d'hydrogène.

1 L'interféromètre de Michelson

Le schéma du montage utilisé par Michelson est proposé figure suivante. Le dispositif monochromateur, formé d'un prisme de verre dispersif et d'une fente étroite, éclaire l'appareil en sélectionnant une raie quasi-monochromatique de longueur d'onde λ_0 , appartenant au domaine visible. L'observation est réalisée au moyen d'un oculaire afocal, réglé à l'infini : il donne d'un objet situé à grande distance une image également à grande distance, mais agrandie.

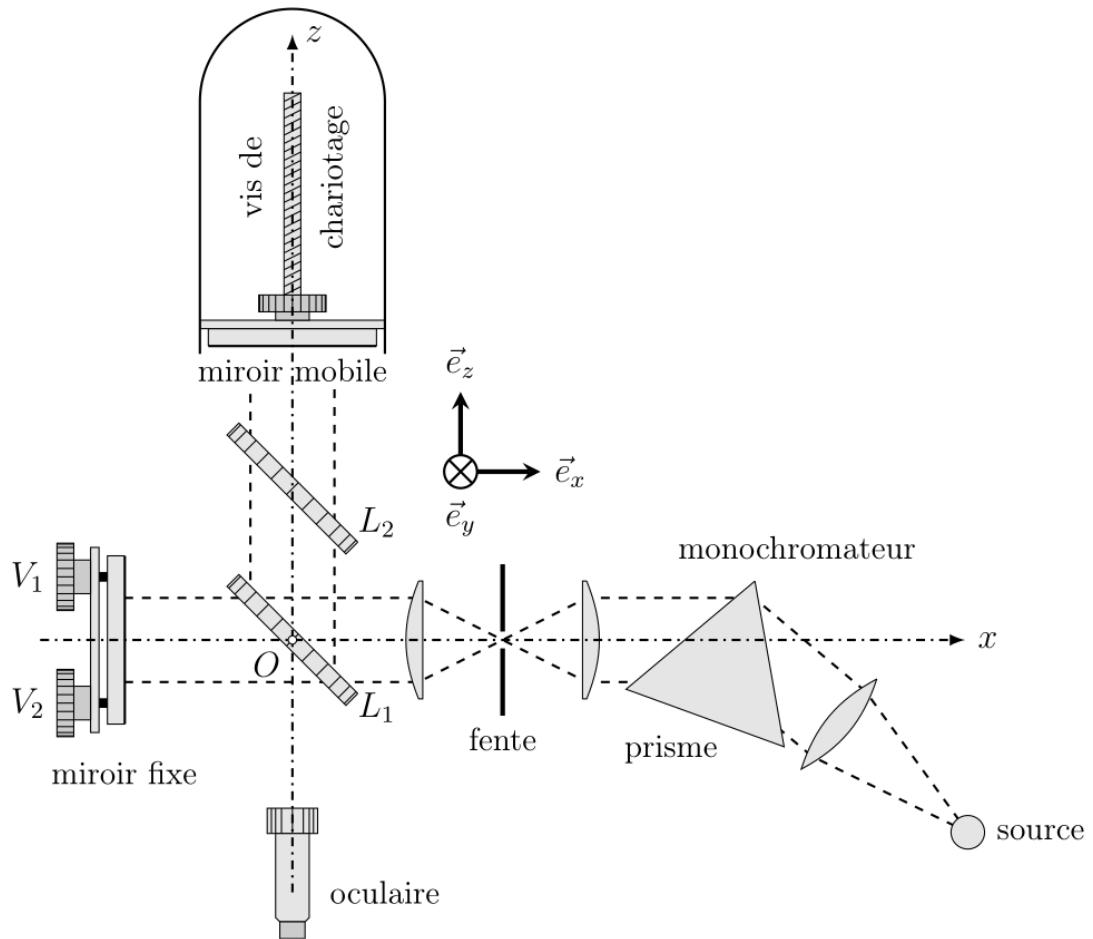


Figure 1: Dispositif de mesure en spectroscopie interférentielle

L'interféromètre comporte deux lames de verre L_1 et L_2 , parallèles, de même épaisseur e et de même indice optique n , inclinées d'un angle $\pi/4$ relativement à l'axe (O, \vec{e}_x) normal

au miroir fixe.

- 28 – La lame L_1 est munie d'une couche semi-réfléchissante sur une seule de ses faces ; laquelle ? Justifier, en vous appuyant sur un schéma.

Après réglage des vis V_1 et V_2 les miroirs fixe et mobile sont rendus rigoureusement perpendiculaires ; l'axe optique (O, \vec{e}_z) de l'oculaire est alors confondu avec la normale au miroir mobile et l'opérateur observe, au moyen de cet oculaire réglé à l'infini, des franges d'interférence.

- 29 – Quelle est la forme de ces franges ? Peut-on encore les observer si l'oculaire est déréglé ?

Tout en observant les franges, l'observateur peut actionner la vis micrométrique et déplacer le miroir mobile dans le plan $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y)$, le long de l'axe (O, \vec{e}_z) .

- 30 – Relier le nombre ΔN de franges sombres qui défilent au centre du champ et le décalage Δz du miroir mobile.

- 31 – Exprimer, au moyen d'un schéma approprié, la différence de marche observée à l'infini dans une direction donnée, en fonction de l'écart séparant les deux miroirs.

Le déplacement maximal de la vis micrométrique à partir du contact optique est noté Δz_{\max} .

- 32 – Déterminer, après ce déplacement, l'angle $\Delta\theta$ qui sépare le centre de la figure de la première frange de même nature.

Dans le cas d'une des raies de l'hydrogène atomique, on observe le défillement de $N = 3156$ franges pour un décalage $\Delta z = 1035 \pm 2 \mu\text{m}$.

- 33 – S'agit-il de la raie H_α ou H_β ? Avec quelle précision relative mesure-t-on sa longueur d'onde λ_0 ? Que vaut alors $\Delta\theta$? Commenter.

2 Cohérence spectrale d'une source

Une source de lumière éclaire avec la même intensité I_0 les deux voies d'un interféromètre ; l'observation est réalisée en un point où la différence de marche est δ .

- 34 – Dans le cas où la source est rigoureusement monochromatique, de longueur d'onde λ_0 , exprimer l'intensité $I(\delta)$ en fonction de I_0 , λ_0 et δ . Définir et calculer le facteur de contraste C des franges.

Certaines sources lumineuses sont en fait bichromatiques : elles émettent deux radiations de longueurs d'onde très proches λ_1 et λ_2 et on pose alors $\lambda_0 = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)$ et $\Delta\lambda = |\lambda_2 - \lambda_1|$ en admettant toujours $\Delta\lambda \ll \lambda_0$.

35 – Pour certaines sources bichromatiques les deux radiations émises sont de même intensité ; c'est le cas des lampes à vapeur de sodium, étudiées notamment par Michelson dans les conditions décrites en partie B.1. Expliciter l'intensité I observée en fonction de I_0 , de la différence de marche δ , de λ_0 et de $\Delta\lambda$. Exprimer le facteur de contraste C des franges et montrer comment il permet la mesure de $\lambda_0/\Delta\lambda$.

D'autres sources, comme celles émettant la raie H_α de l'hydrogène, peuvent être écrites comme bichromatiques mais les intensités I_1 et $I_2 < I_1$ émises aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sont différentes.

36 – Dans ce cas, pour quelle(s) valeur(s) de δ le facteur de contraste des franges est-il minimal ? Quelle est cette valeur minimale ?

37 – Dans le cas de la raie double H_α , l'écart est de l'ordre de $1.4 \cdot 10^{-11}$ m. Est-il possible de le mettre en évidence avec le montage proposé ci-dessus ?

3 Les tubes à hydrogène

Pour l'étude du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, une première technique¹, initiée dans les années 1930, a consisté à utiliser un tube AB contenant de l'hydrogène moléculaire (dihydrogène, formule H_2) sous faible pression (150 mbar) soumis à des décharges électriques de haute tension entre deux électrodes E_1 et E_2 ; l'observation se fait au travers d'une fenêtre de quartz F (cf. figure ci-dessous). Le spectre d'émission obtenu présente la superposition d'un fond quasi-continu et de raies bien identifiées, comme le montre la figure 3 tirée de l'article présentant la technique originelle.

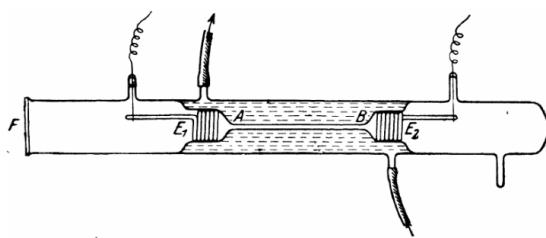


Figure 2: Illustration du dispositif : reproduction de la figure 1 de l'article originel.

38 – Quel est le rôle du circuit à circulation d'eau qui entoure le tube central ? Sur le spectre proposé en figure 3, quelle est l'unité de la graduation donnée en abscisse ? Quelle est, à votre avis, l'origine du fond continu (essentiellement dans le proche ultraviolet) marqué en trait pointillé gris ?

¹D. Chalonge et Ny Tsi Zé, *J. Phys. Radium*, 1930

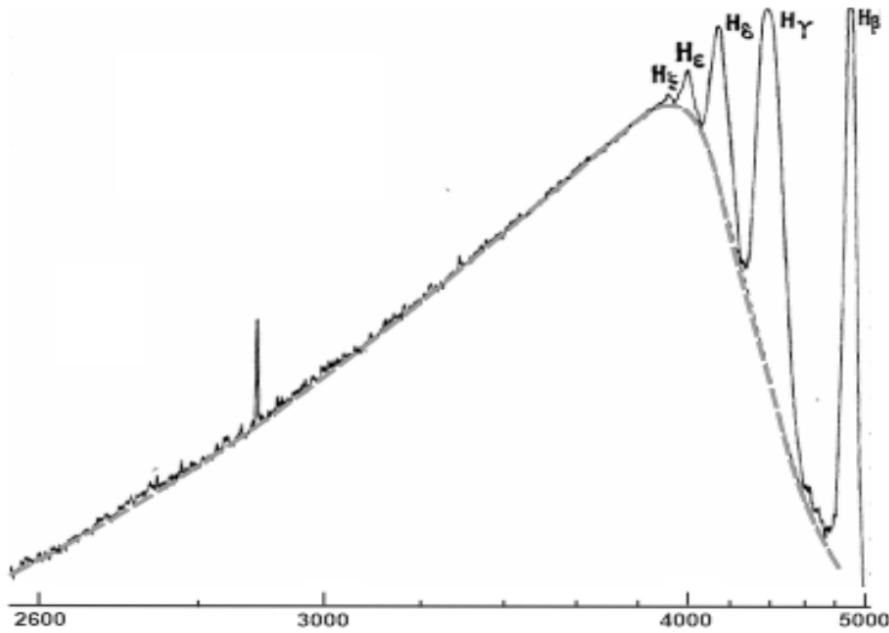


Figure 3: Spectre d'émission du tube à hydrogène en échelle logarithmique

On préfère actuellement utiliser des lampes à décharge d'une constitution différente : il s'agit de tubes à décharge remplis de vapeur d'eau permettant l'obtention d'un spectre atomique sans bande continue. En présence des décharges à haute tension, ce type de lampe est le siège des réactions $\text{H}_2\text{O} = \text{HO} + \text{H}$.

39 – Quelle propriété du spectre d'émission de la molécule hydroxyle HO est ici mise à profit ?

Ces lampes contiennent une certaine proportion d'eau lourde, molécules HDO dans laquelle un des deux atomes d'hydrogène ${}_1^{\text{H}}$ est remplacé par un atome de deutérium ${}_1^{\text{D}}$, dont le noyau est formé d'un proton et d'un neutron. Si on tient compte de la masse m_N du noyau atomique, on peut montrer que la longueur d'onde d'émission d'une des raies spectrales de l'hydrogène atomique vérifie la relation :

$$\lambda = \lambda_{\infty} \frac{m_e + m_N}{m_N} \quad (1)$$

où $m_e = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ est la masse de l'électron et λ_{∞} la longueur d'onde idéale si $m_N \rightarrow \infty$. On donne la masse d'un nucléon $m_n = 1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

40 – Les raies d'émission du deutérium sont-elles, par rapport à celle de l'hydrogène ordinaire, décalées vers le bleu ou vers le rouge ? De quelle résolution spectrale (en nanomètre) faut-il disposer pour séparer les raies de l'hydrogène et celles du deutérium ? À partir d'une lecture de la courbe de la figure 3, faire l'application numérique dans le cas de la raie H_{β} .