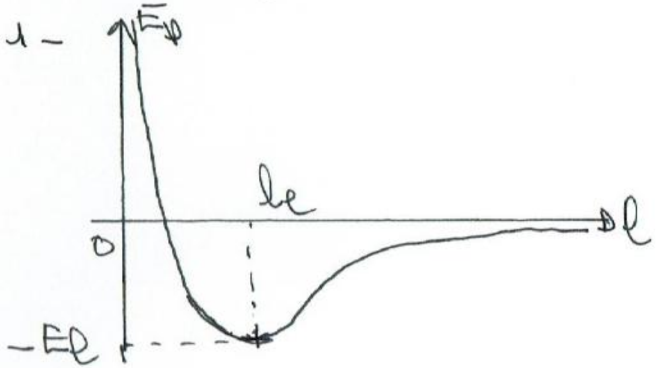
Mines MP 2017 Phys II :

La capacité thermique des gaz.

I – De la molécule à l'oscillateur harmonique :

1 –



$A \times \text{---} l \text{---} \times B \quad \vec{u_r}$ $\qquad \vec{F} = -\overrightarrow{grad}\, E_p = F\vec{u_r}$

→ à courte portée : $\vec{F}$ selon $+\vec{u_r}$ (répulsion) donc Ep décroît

→ à longue portée : $\vec{F}$ selon $-\vec{u_r}$ (attraction) donc Ep croît.

Energie de liaison = énergie qu'il faut fournir pour qu'à partir de la position d'équilibre on éloigne les 2 atomes à l'infini $= E_p(l \to \infty) - E_p(l_e)$

2 – $l_e \simeq 0{,}1$ nm (ordre de grandeur des distances interatomiques)

$E_l \simeq 100$ kJ.mol^{-1}

3 – Au voisinage de le, si l'amplitude des oscillations autour de la position d'équilibre n'est pas trop grande, on peut faire un DL de l'énergie potentielle.

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

$l = l_e$ position d'équilibre d'où

$\frac{dE_p}{dl}(l_e) = 0 \qquad E_p(l_e) = -E_l$

$$\boxed{E_p = -E_l + \frac{1}{2}\frac{d^2E_p}{dl^2}(l_e)(l-l_e)^2}$$

On retrouve à une constante près l'énergie potentielle d'un ressort de raideur $\boxed{k = \frac{d^2E_p}{dl^2}(l = l_e)}$

4 –

$$\boxed{E_C = \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2}$$

5 – L'énergie cinétique moyenne des molécules est de $\frac{3}{2} k_B T$ (Th. d'équirépartition, $\frac{1}{2} k_B T$ pour chaque direction).

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

$$v = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 R T}{m \mathcal{N}_A}}$$

$$m = \frac{M_a}{\mathcal{N}_A} \qquad k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A}$$

$$\boxed{v = \sqrt{\frac{3 R T}{M_a}}}$$

<u>A.N</u> $v = \sqrt{\frac{25 \times 300}{30.10^{-3}}} = \sqrt{25 . 10^4}$

$$v = 500 \ m.s^{-1}$$

6 – $E_m = E_c + E_p$

$$\boxed{E_m = \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2 - E_\ell + \frac{1}{2} k(\ell - \ell_e)^2}$$

7 – La molécule étant isolée, si on applique la 2ème loi de Newton au système constitué des 2 atomes A et B dans le référentiel du laboratoire on obtient :

$$(m_A + m_B) \frac{d\vec{v_G}}{dt} = \vec{F_{ext}} = \vec{0}$$

$\frac{d\vec{v_G}}{dt} = \vec{0}$ donc $\vec{v_G} = \vec{cst}$

Le vecteur $\vec{v_G}$ étant un vecteur constant dans le référentiel du labo, on en déduit que le référentiel barycentrique est en translation rectiligne uniforme dans le référentiel du laboratoire, le référentiel barycentrique est donc galiléen.

8 – $\vec{v} = \frac{d(\vec{AB})}{dt}$

$$E_m + E_\ell = \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2 + \frac{1}{2} k(\ell - \ell_e)^2$$

Exprimons $\vec{v_A}$ en fonction de $\vec{v_G}$ et $\vec{v}$

$$\vec{v_A} = \frac{d(\vec{OA})}{dt} = \frac{d(\vec{OG}+\vec{GA})}{dt}$$

$$\vec{v_A} = \vec{v_G} + \frac{d(\vec{GA})}{dt}$$

or $m_A\vec{GA} + m_B\vec{GB} = \vec{0}$

$$m_A\vec{GA} + m_B(\vec{GA} + \cancel{\vec{AB}}) = \vec{0}$$

$$\vec{GA} = -\frac{m_B}{m_A+m_B}\vec{AB}$$

$$\frac{d\vec{GA}}{dt} = -\frac{m_B}{m_A+m_B}\vec{v}$$

$$\boxed{\vec{v_A} = \vec{v_G} - \frac{m_B}{m_A+m_B}\vec{v}}$$

Exprimons $\vec{v_B}$ en fonction de $\vec{v_G}$ et $\vec{v}$:

$$\vec{v_B} = \frac{d(\vec{OB})}{dt} = \frac{d(\vec{OG}+\vec{GB})}{dt} = \vec{v_G} + \frac{d\vec{GB}}{dt}$$

$$m_A\vec{GA} + m_B\vec{GB} = \vec{0}$$

$$m_A(\vec{GB}+\vec{BA}) + m_B\vec{GB} = \vec{0}$$

$$\vec{GB} = \frac{m_A\vec{AB}}{m_A+m_B} \Rightarrow \frac{d\vec{GB}}{dt} = \frac{m_A}{m_A+m_B}\vec{v}$$

$$\boxed{\vec{v_B} = \vec{v_G} + \frac{m_A}{m_A+m_B}\vec{v}}$$

$$E_C = \frac{1}{2}m_A v_A^2 + \frac{1}{2}m_B v_B^2$$

$$E_C = \frac{1}{2}m_A\left\|\vec{v_G} - \frac{m_B}{m_A+m_B}\vec{v}\right\|^2 + \frac{1}{2}m_B\left\|\vec{v_G} + \frac{m_A\vec{v}}{m_A+m_B}\right\|^2$$

$$E_C = \frac{1}{2}(m_A+m_B)v_G^2 + \frac{1}{2}\frac{m_Am_B}{(m_A+m_B)^2}v^2(m_B+m_A)$$
$$- \frac{m_Am_B}{m_A+m_B}\vec{v_G}\cdot\vec{v} + \frac{m_Am_B}{m_A+m_B}\vec{v_G}\cdot\vec{v}$$

$$E_m + E_p = \frac{1}{2}(m_A+m_B)v_G^2 + \frac{1}{2}\frac{m_Am_B}{m_A+m_B}v^2 + \frac{1}{2}k(l-l_e)^2$$

Par identification, on en déduit que :

$$\boxed{m = m_A+m_B \quad \mu = \frac{m_Am_B}{m_A+m_B} \quad r = l-l_e}$$

9 – $\vec{AB} = l(t)\vec{e_r}$

$$\vec{v} = \frac{d\vec{AB}}{dt} = \frac{dl}{dt}\vec{e_r} + l(t)\frac{d\vec{e_r}}{dt}$$

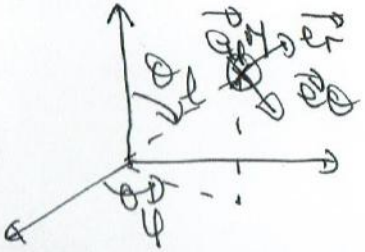
$$v^2 = \left(\frac{dl}{dt}\right)^2 + l^2\left\|\frac{d\vec{e_r}}{dt}\right\|^2 + 2l(t)\frac{dl}{dt}\vec{e_r}\cdot\frac{d\vec{e_r}}{dt}$$

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

$$v^2 = \left(\frac{dl}{dt}\right)^2 + l^2\left\|\frac{d\vec{e_r}}{dt}\right\|^2$$

$$E_m = -El + \frac{1}{2}m v_G^2 + \frac{1}{2}\mu\left(\frac{dl}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}\mu l^2\left\|\frac{d\vec{e_r}}{dt}\right\|^2 + \frac{1}{2}k r^2$$

Si on se place en coordonnées sphériques.



$$\vec{v} = \frac{dl}{dt}\vec{e_r} + l\frac{d\vec{e_r}}{dt}$$

$$d\vec{l} = dl\,\vec{e_r} + l\,d\theta\,\vec{e_\theta} + l\sin\theta\,d\varphi\,\vec{e_\varphi}$$

$$\frac{d\vec{e_r}}{dt} = \dot{\theta}\,\vec{e_\theta} + \sin\theta\,\dot{\varphi}\,\vec{e_\varphi}$$

$$E_m = \frac{1}{2}m v_G^2 + \left(-El + \frac{1}{2}\mu\left(\frac{dl}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}k r^2\right) + \frac{1}{2}\mu l^2\left\|\frac{d\vec{e_r}}{dt}\right\|^2$$

Au vu de l'expression des différents termes, on peut en déduire que

$$E_{tr} = \frac{1}{2}m v_G^2$$

$$E_{vib} = -El + \frac{1}{2}k r^2 + \underbrace{\frac{1}{2}\mu\left(\frac{dl}{dt}\right)^2}_{\text{en. cinétique de vibration}}$$

$$E_{rot} = \frac{1}{2}\mu l^2\left\|\frac{d\vec{e_r}}{dt}\right\|^2 = \frac{1}{2}\mu l^2\left(\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta\,\dot{\varphi}^2\right)$$