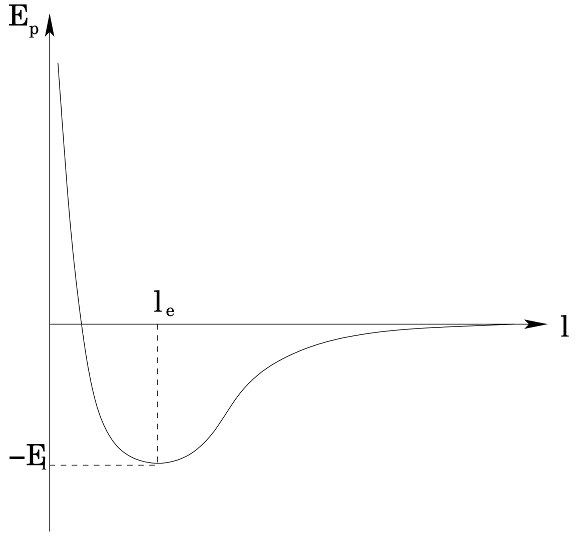
Corrigé de l'épreuve de Physique 2 des Mines 2017 : La capacité thermique des gaz

1. La molécule doit présenter un minimum d'énergie potentielle en l_e. Si l'énergie potentielle à l'infini est prise nulle, on doit avoir $E_p(l_e) = -E_l$ (il faut fournir une énergie E_l pour briser la molécule).



2. On a $\boxed{l_e \simeq 0,1 \text{ nm}}$ (distance interatomique) et $\boxed{E_l \simeq 100 \text{ kJ.mol}^{-1}}$ (énergie typique intervenant dans des réactions chimiques)
3. Au voisinage de l_e, on peut, si l'amplitude des oscillations n'est pas trop grande, on peut approximer l'énergie potentielle par son DL à l'ordre 2 en l_e. La dérivée première est nulle car E_p est minimale en l_e, on a donc : $E_p = -E_l + \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}^2E_p}{\mathrm{d}l^2}(l-l_e)^2$. On retrouve donc, à une constante près, l'énergie potentielle d'un ressort de raideur $\boxed{k = \frac{\mathrm{d}^2E_p}{\mathrm{d}l^2}}$.
4. On a $\boxed{E_c = \frac{1}{2}m_Av_A^2 + \frac{1}{2}m_Bv_B^2}$
5. L'énergie cinétique moyenne des molécules est de $\frac{3}{2}k_BT$ (théorème d'équirépartition). On a donc $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_BT$, soit $v^2 = \frac{3k_BT}{m} = \frac{3RT}{M}$

   On en conclut $\boxed{v = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 5.10^2 \text{ m.s}^{-1}}$
6. On a $\boxed{E_m = E_c + E_p = -E_l + \frac{1}{2}k(l-l_e)^2 + \frac{1}{2}m_Av_A^2 + \frac{1}{2}m_Bv_B^2}$ (Erreur d'énoncé dans cette question : m_A et m_B sont oubliés dans les paramètres).
7. On a pour le système des deux molécules et dans le référentiel du laboratoire, $\frac{\mathrm{d}\overrightarrow{p}}{\mathrm{d}t} = \sum \overrightarrow{F}_{ext} = 0$ (molécule isolée). Or, $\overrightarrow{p} = (m_A + m_B)\overrightarrow{v_G}$, donc $\overrightarrow{v_G}$ est constante dans le référentiel du laboratoire. Le référentiel barycentrique est donc en translation rectiligne uniforme par rapport au référentiel du laboratoire galiléen, il est donc lui-même galiléen.
8. Une nouvelle erreur d'énoncé : il s'agit de $E_m + E_l$. De plus cette question est très difficile si on n'a jamais vu le problème à deux corps, qui est hors-programme : l'astuce de calcul n'est en rien évidente...

On a : $E_m + E_l = \frac{1}{2}\left(k(l-l_e)^2 + m_A v_A^2 + m_B v_B^2\right)$

Pour exprimer $\overrightarrow{v}_A$ et $\overrightarrow{v}_B$ en fonction de $\overrightarrow{v}_G$ et $\overrightarrow{v}$, on commencera par exprimer $\overrightarrow{OA}$ et $\overrightarrow{OB}$ en fonction de $\overrightarrow{OG}$ et $\overrightarrow{AB}$.

On a en effet $\overrightarrow{OA} = \overrightarrow{OG} + \overrightarrow{GA}$ et $\overrightarrow{OB} = \overrightarrow{OG} + \overrightarrow{GB}$. Par ailleurs, $m_A\overrightarrow{GA} + m_B\overrightarrow{GB} = m_A\overrightarrow{GA} + m_B(\overrightarrow{GA} + \overrightarrow{AB})$, donc $\overrightarrow{GA} = -\frac{m_B}{m_A+m_B}\overrightarrow{AB}$. On a de plus $\overrightarrow{GB} = -\frac{m_A}{m_B}\overrightarrow{GA} = \frac{m_A}{m_A+m_B}\overrightarrow{AB}$.

On a donc $\overrightarrow{OA} = \overrightarrow{OG} - \frac{m_B}{m_A+m_B}\overrightarrow{AB}$, et $\overrightarrow{OB} = \overrightarrow{OG} + \frac{m_A}{m_A+m_B}\overrightarrow{AB}$.

En dérivant on obtient :

$\overrightarrow{v}_A = \overrightarrow{v}_G - \frac{m_B}{m_A+m_B}\overrightarrow{v}$, et $\overrightarrow{v}_B = \overrightarrow{v}_G + \frac{m_A}{m_A+m_B}\overrightarrow{v}$.

On a finalement :

$m_A\overrightarrow{v}_A.\overrightarrow{v}_A = m_A v_G^2 - 2\frac{m_A m_B}{m_A+m_B}\overrightarrow{v}_G.\overrightarrow{v} + \frac{m_A m_B^2}{(m_A+m_B)^2}v^2$, et

$m_B\overrightarrow{v}_B.\overrightarrow{v}_B = m_B v_G^2 + 2\frac{m_A m_B}{m_A+m_B}\overrightarrow{v}_G.\overrightarrow{v} + \frac{m_B m_A^2}{(m_A+m_B)^2}v^2$

En remplaçant on obtient :

$E_m + E_l = \frac{1}{2}\left(k(l-l_e)^2 + (m_A+m_B)v_G^2 + \frac{m_A m_B^2 + m_B m_A^2}{(m_A+m_B)^2}v^2\right)$,

ce qui donne le résultat demandé avec $\boxed{r = l - l_e}$, $\boxed{m = m_A + m_B}$ et $\boxed{\mu = \frac{m_A m_B}{m_A+m_B}}$ (après simplification par $m_A + m_B$).

9. On a alors $\overrightarrow{v} = \dot{l}\hat{e}_r + l\frac{\mathrm{d}\hat{e}_r}{\mathrm{d}t}$. Or $\hat{e}_r.\frac{\mathrm{d}\hat{e}_r}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}\hat{e}_r^2}{\mathrm{d}t} = 0$ (car $\hat{e}_r$ est un vecteur unitaire donc de norme constante), donc $v^2 = \dot{l}^2 + l^2\left(\frac{\mathrm{d}\hat{e}_r}{\mathrm{d}t}\right)^2$.

   On peut donc écrire que :

$$E_m = \left[\frac{1}{2}mv_G^2\right] + \left[-E_l + \frac{1}{2}kr^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{l}^2\right] + \left[\frac{1}{2}\mu l^2\left(\frac{\mathrm{d}\hat{e}_r}{\mathrm{d}t}\right)^2\right]$$

   Le premier terme entre crochets correspond à l'énergie cinétique de translation, le second à l'énergie de vibration (potentielle et cinétique), et le troisième à l'énergie cinétique de rotation (le terme $\frac{\mathrm{d}\hat{e}_r}{\mathrm{d}t}$ peut s'écrire en coordonnées sphériques $\dot{\theta}\hat{e}_\theta + \sin\theta\dot{\phi}\hat{e}_\phi$).

10. On a $\boxed{U = N\langle E_m\rangle}$.

11. Le théorème d'équirépartition de l'énergie permet d'affirmer que, si l'énergie d'un système peut s'écrire sous la forme d'une somme de n termes quadratiques indépendants, l'énergie moyenne vaut $E = \frac{n}{2}k_BT$. Ce théorème est valide tant que les états quantiques sont répartis de façon régulière selon chacune des variables, et que les écarts entre niveaux d'énergie restent petits devant k_BT.

12. Dans ce cadre, le terme E_{tra} contient 3 degrés de liberté quadratiques (selon $\dot{x}$,$\dot{y}$ et $\dot{z}$), le terme E_{vib} contient 2 degrés de liberté quadratiques (r et $\dot{l}$), et le terme E_{rot} contient également 2 degrés de liberté quadratiques ($\dot{\theta}$ et $\dot{\phi}$). On a donc $\langle E_m\rangle = -E_l + \frac{7}{2}k_BT$.

    Soit $U = -NE_l + \frac{7}{2}Nk_BT = -NE_l + \frac{7}{2}nRT$.

    On a donc $\boxed{c_{V,m} = \frac{7}{2}R}$.

13. On n'atteint la prédiction théorique que pour des températures élevées. Pour des températures plus basses, certains degrés de liberté sont «gelés», car les écarts entre niveaux d'énergie deviennent grands devant k_BT, le théorème d'équirépartition ne s'applique donc plus. (pour des températures très basses, on a uniquement les 3 degrés de liberté de translation, d'où une capacité calorifique de $\frac{3}{2}R$; pour des températures intermédiaires, on a les degrés de liberté de translation et rotation, d'où une capacité calorifique de $\frac{5}{2}R$)

14. Il suffit d'injecter et dans l'équation de Schrödinger et de simplifier par $e^{iEt/\hbar}$, ce qui donne :
$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}kx^2 f(x) = Ef(x)}$

15. On a $[\mu] = M$, $[k] = MT^{-2}$, $[\hbar] = ML^2T^{-1}$, et $[E] = ML^2T^{-2}$ donc γ est sans dimension et $\left[\frac{\mu k}{\hbar^2}\right] = L^{-4}$, ce qui implique que α est également sans dimension.

16. On $\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} = \left(\frac{\mu k}{\hbar^2}\right)^{1/4}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\alpha}$, et $\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}x^2} = \left(\frac{\mu k}{\hbar^2}\right)^{1/2}\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\alpha^2}$. En remplaçant on obtient :
$-\left(\frac{\hbar^2 k}{4\mu}\right)^{1/2}\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\alpha^2} + \left(\frac{\hbar^2 k}{4\mu}\right)^{1/2}\alpha^2 f(\alpha) = Ef(\alpha)$.
On obtient donc :
$\boxed{-\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\alpha^2} + \alpha^2 f(\alpha) = \gamma f(\alpha)}$

17. Pour $\alpha \to \pm\infty$, on peut négliger γ devant α^2, et donc négliger le terme de droite de l'équation. On peut vérifier que les formes proposées sont alors bien solution de l'équation (et donc forment une base de l'ensemble des solutions, ensemble qui est de dimension 2) :
$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\alpha} = \pm\alpha e^{\pm\alpha^2/2}$, et donc
$\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\alpha^2} = (\alpha^2 \pm 1)e^{\pm\alpha^2/2} \simeq \alpha^2 f(\alpha)$.

18. On cherche des solutions normalisées ($\int |\psi|^2 = 1$), ce qui rend physiquement inacceptable la solution $e^{\alpha^2/2}$, qui diverge en $\pm\infty$.

19. On a $\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\alpha} = \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\alpha}e^{-\alpha^2/2} - \alpha g(\alpha)e^{-\alpha^2/2}$.
Donc $\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\alpha^2} = \left(\frac{\mathrm{d}^2 g}{\mathrm{d}\alpha^2} - 2\alpha\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\alpha} - g(\alpha) + \alpha^2 g(\alpha)\right)e^{-\alpha^2/2}$.
En remplaçant, et en simplifiant le terme $e^{-\alpha^2/2}$, on obtient :
$-\frac{\mathrm{d}^2 g}{\mathrm{d}\alpha^2} + 2\alpha\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\alpha} + g(\alpha) = \gamma g(\alpha)$, ce que l'on peut réécrire :
$\boxed{\frac{\mathrm{d}^2 g}{\mathrm{d}\alpha^2} - 2\alpha\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\alpha} + (\gamma - 1)g(\alpha) = 0}$.
On injecte la série entière dans l'équation :
$\sum_{p=0}^{\infty} b_p p(p-1)\alpha^{p-2} - 2\sum_{p=0}^{\infty} pb_p\alpha^p + (\gamma-1)\sum_{p=0}^{\infty} b_p\alpha^p = 0$.
Soit, en décalant les termes de la première série entière,
$\sum_{p=0}^{\infty}(b_{p+2}(p+2)(p+1) - 2pb_p + (\gamma-1)b_p)\alpha^p = 0$.
Tous les termes de cette série entière doivent être nuls, donc :
$\boxed{b_{p+2} = \frac{2p+1-\gamma}{(p+1)(p+2)}b_p}$

20. On prend n le plus grand entier tel que $b_n \neq 0$. On a alors $2n + 1 - \gamma = 0$, soit $\gamma = 2n + 1$. En remplaçant γ par son expression on obtient :
$\frac{2E}{\hbar}\sqrt{\frac{\mu}{k}} = 2n + 1$, soit :
$E = (n + 1/2)\hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}}$.
On a donc $\boxed{\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}}$: on retrouve la pulsation propre de l'oscillateur harmonique.

21. La loi de Boltzmann donne directement $\boxed{\beta = \frac{1}{k_BT}}$, alors qu'une analyse dimensionnelle laisse ouverte la porte à un facteur sans dimension...
On peut tout de même le vérifier : k_BT étant une énergie, et βE_n étant sans dimension, β est l'inverse d'une énergie, donc s'écrit nécessairement $\frac{\alpha}{k_BT}$ où α est un facteur sans dimension, qui est donc égal à 1.

22. On a $A\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega+\beta E_l} = 1$, donc, en sommant la série géométrique,

$$A\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2+\beta E_l}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = 1$$

On en conclut que $\boxed{A = e^{\beta\hbar\omega/2-\beta E_l}(1-e^{-\beta\hbar\omega}) = 2e^{-\beta E_l}\sinh(\beta\hbar\omega/2)}$

23. On a donc $\langle E\rangle = NA\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\beta E_n} = -A\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}\right)$
Or, la somme correspond à $1/A$. On a donc :
$\langle E\rangle = -AN\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\frac{1}{A} = \frac{1}{A}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}\beta}$
On a donc :
$\boxed{\langle E\rangle = \frac{N\hbar\omega}{2}\frac{\cosh(\beta\hbar\omega/2)}{\sinh(\beta\hbar\omega/2)} - NE_l}$

24. On a $c_{v,m} = \frac{1}{n}\frac{\mathrm{d}\langle E\rangle}{\mathrm{d}T} = \frac{N}{n}\frac{\hbar\omega}{2}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}T}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left(\frac{\cosh(\xi)}{\sinh(\xi)}\right)$
Cela donne :
$c_{v,m} = -\frac{N\hbar\omega}{2n}\frac{\hbar\omega}{2k_BT^2}\frac{\sinh(\xi)^2-\cosh(\xi)^2}{\sinh(\xi)^2}$
On a donc :
$c_{v,m} = \frac{Nk_B}{n}\frac{\hbar^2\omega^2}{4k_B^2T^2}\frac{1}{\sinh(\xi)^2}$, ce qui donne le résultat demandé ($N/n = \mathcal{N}_A$ et $k_B\mathcal{N}_A = R$).

25. On a $\xi = \frac{\hbar\omega}{2k_BT} = \frac{T_V}{2T}$.
Donc : $\boxed{c_{v,m} = R\frac{T_V^2}{4T^2\sinh^2(T_V/2T)}}$.

26. Cette théorie est censée expliciter l'effet des degrés de liberté de vibration, qui sont les derniers à être activés : la courbe doit donc correspondre au passage de $\frac{5}{2}R$ à $\frac{7}{2}R$. On a $u = 2T/T_v$, donc $u = 1$ correspond à $T = T_V/2$, soit environ 400 K pour Cl_2, ce qui correspond très bien à la courbe expérimentale, et environ 3000 K pour H_2, ce qui semble correspondre au début de la courbe ; en revanche, on ne voit pas de point d'inflexion alors qu'on devrait le voir : il y a sans doute des effets supplémentaires qui n'ont pas été pris en compte.