

Mines Physique 1 PC 2014 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Nicolas Bruot (ENS Cachan) ; il a été relu par Jimmy Roussel (Professeur en CPGE) et Vincent Freulon (Professeur en CPGE).

Ce problème traite des interactions entre molécules et fait un lien entre les interactions microscopiques et certains phénomènes à l'échelle macroscopique. Il est organisé en trois parties qui peuvent être traitées indépendamment.

- Après une courte introduction sur le gaz parfait, la première partie étudie le phénomène de polarisabilité d'un atome ou d'une molécule.
- La deuxième partie propose de calculer l'interaction de Van der Waals entre deux particules et traite séparément les cas d'interaction entre deux dipôles, entre un dipôle et une molécule polarisable et entre deux molécules polarisables.
- La dernière partie se base sur un modèle simplifié d'un liquide incluant des interactions attractives. L'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules est reliée à la chaleur latente. Un critère de miscibilité est calculé pour un mélange entre deux liquides, et la tension de surface entre deux liquides non miscibles est introduite à la fin du problème.

Les deux premières parties reposent largement sur le cours d'électrostatique. L'obtention de la force de Van der Waals, somme des interactions de Keesom, Debye et London, est particulièrement intéressante, car seule l'origine de ces interactions est habituellement mentionnée en cours. La fin de la deuxième partie et la troisième partie utilisent le cours de thermodynamique et permettent de s'entraîner à manipuler les potentiels thermodynamiques.

INDICATIONS

Partie I

- 3 Utiliser le théorème de Gauss.
- 4 Montrer que \vec{r} est solution d'une équation d'oscillateur harmonique.
- 6 La taille du nuage électronique d'un élément dépend du nombre de couches électroniques remplies par les électrons et de la charge effective vue par les électrons de valence.

Partie II

- 8 Pour répondre à la dernière partie de la question, penser à l'effet de l'ajout de fluctuations thermiques sur un système à l'équilibre dans un puits de potentiel.
- 13 Écrire que
$$E_{p,i} = \int_{2a}^{+\infty} dE_{p,i}$$
 où $dE_{p,i}$ est dN fois l'énergie potentielle entre \mathcal{M} et une molécule à une distance r de \mathcal{M} .
- 14 Attention à ne pas compter deux fois l'interaction entre une molécule m et une molécule n .

Partie III

- 17 Utiliser la relation $H = U + P_1V$ comme point de départ. Négliger le volume de liquide initial par rapport au volume de gaz final. Pour estimer e_{AA} , réécrire $\Delta U_{v,m}$ en utilisant le résultat de la question 14.
- 18 Pour calculer l'énergie interne du système à l'état mélangé, on pourra considérer un système de $N_A + N_B$ molécules de type A dont on remplace N_B molécules A par B. Dans la variation d'énergie interne de mélange, tous les termes d'énergie cinétique doivent se simplifier.
- 19 Montrer que ΔG est un potentiel thermodynamique pour l'évolution considérée.
- 22 Écrire la différentielle dF_i puis utiliser les premier et second principes de la thermodynamique en incluant les hypothèses de l'énoncé.

INTERACTIONS MICROSCOPIQUES

I. ÉTUDE MICROSCOPIQUE

1 Pour un gaz de N molécules et occupant un volume V , la densité particulaire s'écrit

$$n_v = \frac{N}{V}$$

L'équation d'état d'un gaz parfait permet de relier V à P_1 et T_1 :

$$V = \frac{NkT_1}{P_1} \quad \text{avec} \quad k = \frac{R}{\mathcal{N}_A}$$

On obtient ainsi :

$$n_v = \frac{P_1}{kT_1} = 1,94 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

Une estimation de la distance moyenne entre molécules voisines peut être obtenue en supposant que les molécules sont ordonnées sur un réseau cubique et espacées de d_v . Le volume disponible par molécule est alors $1/n_v \sim d_v^3$, donc

$$d_v \sim \left(\frac{kT_1}{P_1} \right)^{1/3} = 3,72 \text{ nm}$$

2 Dans un gaz parfait, on suppose que **les molécules n'interagissent que lors des collisions qui sont supposées élastiques**. Il n'y a pas de forces à distance entre les molécules. De plus, **les particules sont supposées infiniment petites**.

Un gaz parfait refroidi à pression constante P voit son volume diminuer de manière proportionnelle à la température :

$$V = \frac{NkT}{P} \propto T$$

Ce sont les interactions attractives entre molécules qui font qu'en dessous d'une certaine température, le système ne se comporte plus comme un gaz parfait, car des agrégats de molécules se forment à partir de molécules proches les unes des autres et peuvent potentiellement conduire à la condensation macroscopique du gaz.

3 Tout plan contenant le point N est plan de symétrie pour la distribution de charge. Comme \vec{E}_+ est un vecteur polaire, $\vec{E}_+(N)$ est selon l'intersection de tous ces plans. Par conséquent, $\vec{E}_+(N)$ est selon \vec{u}_r . De plus, par symétrie sphérique, son amplitude ne dépend que de r donc

$$\vec{E}_+(N) = E_+(r) \vec{u}_r$$

Pour trouver $\vec{E}_+(N) = E_+(r) \vec{u}_r$, on applique le théorème de Gauss en prenant comme surface de Gauss S la sphère centrée en P et de rayon r :

$$\oiint_S \vec{E}_+ \cdot d\vec{S} = \frac{Q(r)}{\varepsilon_0}$$

où $Q(r)$ désigne la charge dans le volume défini par S , et vaut :

$$Q(r) = \frac{4\pi r^3/3}{4\pi a^3/3} q_P = \left(\frac{r}{a}\right)^3 e \quad (\text{pour } r \leq a)$$

En poursuivant le calcul de l'intégrale, on trouve :

$$4\pi r^2 E_+(r) = \left(\frac{r}{a}\right)^3 \frac{e}{\varepsilon_0}$$

donc

$$E_+(r) = \frac{re}{4\pi \varepsilon_0 a^3}$$

ou, sous forme vectorielle :

$$\boxed{\vec{E}_+(N) = \frac{e}{4\pi \varepsilon_0 a^3} \vec{r}}$$

4 La seule force ressentie par l'électron est l'interaction électrostatique due au nuage chargé positivement. Le principe fondamental de la dynamique appliqué à l'électron dans le référentiel galiléen d'observation s'écrit

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -e \vec{E}_+(N)$$

c'est-à-dire

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 a^3} \vec{r}$$

On reconnaît une équation d'oscillateur harmonique pour chaque direction de l'espace dont la pulsation est

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 a^3 m}}$$

La fréquence d'oscillation de l'électron sur son orbite est donc :

$$\boxed{f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \sqrt{\frac{e^2}{16\pi^3 \varepsilon_0 a^3 m}}}$$

La longueur d'onde associée à cette fréquence est :

$$\boxed{\lambda_0 = \frac{c}{f_0} = c \sqrt{\frac{16\pi^3 \varepsilon_0 a^3 m}{e^2}} = 41,9 \text{ nm}}$$

C'est une radiation dans l'**ultraviolet lointain**.

5 La force électrostatique totale perçue par un électron à une position N est

$$\vec{F}(N) = -e \left(\vec{E}_+(N) + \vec{E}_0 \right)$$

| On suppose que le champ appliqué ne déforme pas le nuage de charge positive.

À la position d'équilibre N_{eq} , la force totale est nulle et on a ainsi :

$$\vec{E}_+(N_{\text{eq}}) = -\vec{E}_0$$