

CENTRALE P' 1995 PHYSIQUE I PROBLEME II

GAZ PARFAIT MONOATOMIQUE

A - 1

MODELE MACROSCOPIQUE DE GAZ PARFAIT

Gaz obéissant à l'équation d'état :

$P V = n R T$; n = nombre de moles , P = pression , V = volume ,
 R = constante des gaz parfaits

MODELE MICROSCOPIQUE DE GAZ PARFAIT

* particules ponctuelles en grand nombre, en équilibre statistique (volume propre $\ll$ volume total)

* particules assez éloignées les unes des autres pour être indépendantes

* isotropie de la distribution des vitesses

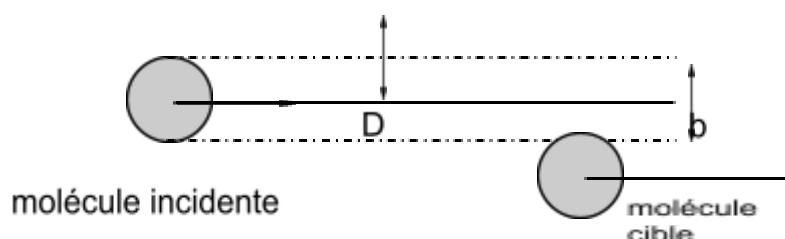
* chocs élastiques sur les parois

Un gaz réel aux faibles densités remplit d'assez près les conditions de ce modèle .

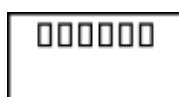
A - 2

$c_V = \frac{3}{2}R$ or $C_P - c_V = R$ on obtient donc : $g = \frac{5}{3} \gg 1,66...$

A - 3



Il y a collision entre deux molécules si et seulement si $b < D$. Dans le flux incident, seules les molécules traversant le cercle de rayon D seront diffusées, d'où :



Pendant l'unité de temps, les molécules qui entrent en collision avec la molécule cible sont celles qui sont contenues dans un cylindre d'axe parallèle à $\vec{V}$, de longueur V et de section ? ■ Le nombre de ces molécules est $\gg n V ?$ || d'où le temps moyen entre deux collisions est égal à :

$\frac{1}{n \bar{V} s}$ où $\bar{V}$ est la moyenne du module de la vitesse .

On appelle libre parcours moyen la distance moyenne parcourue par une particule entre 2 collisions successives :

$$L = \frac{1}{n s}$$

Dans les calculs précédents, on a confondu valeur moyenne de la vitesse d'une molécule et valeur moyenne de la vitesse relative de 2 molécules . En effet, la molécule cible est elle aussi en mouvement et le calcul donne alors :

$$L' = \frac{1}{ns\sqrt{2}}$$

$$n = \frac{1.N_A}{V_0} = \frac{N_A P_0}{RT} \Rightarrow L = \frac{RT}{N_A P_0 p D^2} = \frac{k_B T}{p P_0 D^2} = \frac{1,38.10^{-23}.300}{p.10^5.(10^{-10})^2} = 1,3 \mu\text{m}$$

[pour le calcul, on a pris $D = 10^{-10} \text{ m}$; si $D = 2 \times 10^{-10} \text{ m}$ $L^* = L/4$]
 Pour étudier l'évolution de L on reprend son expression :

$$L = \frac{k_B T}{p P_0 D^2}$$

pour une transformation isobare $L = \text{cste} \times T$

pour une transformation isochore $V = \text{cste} = \frac{RT}{P}$ d'où $L = \text{cste}$

pour une transformation isentropique : $P \times T^{\frac{g}{1-g}} = \text{cste}$ d'où :

$$L = \text{cste} \times T^{\frac{1}{1-g}}$$

A - 4

La vitesse quadratique moyenne u est telle que l'énergie d'une particule = son énergie cinétique .

$$\frac{Mu^2}{2N_A} = \frac{3k_B T}{2} = \frac{3RT}{2N_A} \Rightarrow u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \Rightarrow \frac{u}{v} = \sqrt{\frac{3p}{8}} \gg 1,09$$

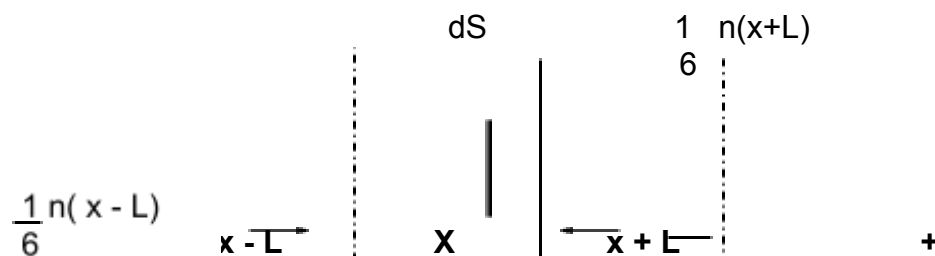
les 2 vitesses sont donc du même ordre de grandeur . On a vu dans la question 3 que le temps moyen séparant 2 chocs successifs est égal à :

$$t = \frac{1}{nV_s} = \frac{L}{V} \Rightarrow V = \sqrt{\frac{3.6.02.1.38.300}{4.10^{-3}}} \gg 1,37.10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$$

$$t = 9,5.10^{-10} \text{ s}$$

A - 5

On considère un gaz de molécules chimiquement identiques dont certaines sont *marquées* et de concentration n non uniforme . On suppose le problème unidirectionnel . Soit dS un élément de surface perpendiculaire à l'axe xx'



Modèle simple : on considère que les molécules qui traversent dS dans le sens + ont subi leur dernière collision en $(x-L)$ et que est $n(x-L)$. La fraction qui traverse dS dans le sens + est environ $1/6$ (6 directions de l'espace équivalentes) .

On fait un calcul analogue dans le sens des x décroissants .

$$j \cdot dS = \frac{V \cdot dS}{6} [n(x - L) - n(x + L)] = - \frac{V \cdot dS}{6} 2L \frac{dn}{dx} \Rightarrow j = - \frac{LV}{3} \frac{dn}{dx}$$

La loi de Fick s'écrit :

$$\vec{j} = - D \overrightarrow{\text{grad}}(n) \quad \text{d'où} : \quad D = \frac{LV}{3}$$

$$A \cdot N \cdot D = \frac{1,3 \cdot 10^{-6} \cdot 1,37 \cdot 10^3}{3} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

GAZ PARFAIT DIATOMIQUE

B - 1

On peut considérer que les molécules indéformables ont 5 degrés de liberté (par exemple 3 translations + 2 rotations) . A chaque degré de liberté est associée une énergie telle que :

$$\text{énergie} = \text{nombre de degrés de liberté} \times \frac{k_B T}{2}$$

A « *basse température* », la mécanique quantique impose des limitations et tout de passe comme si les degrés de rotation se *bloquaient* progressivement lorsque T diminue .

A « *haute température* », la molécule devient déformable et elle est alors soumise à des vibrations autour du barycentre . Un seul degré de liberté est associé à cette vibration, mais il existe alors un terme d'énergie cinétique et un terme d'énergie potentielle :

$$c_V = \frac{5}{2} R + 2 \cdot \frac{R}{2}$$

B - 2

Le modèle des 2 masses reliées par un ressort permet de représenter le modèle de l'oscillateur harmonique au voisinage de la position d'équilibre stable . Cette description est limitée à des mouvements d'amplitude << à la distance des 2 atomes .

GAZ REEL

C - 1

Le volume V_1 occupé par les sphères est : $N_A \cdot \frac{4}{3} \cdot p \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^3 = N_A \cdot D^3 \cdot \frac{p}{6}$

Le volume V_2 occupé dans l'espace par les sphères disposées en système cubique simple (calculs très faciles) est : $N_A \cdot D^3$

Les molécules tassées *au mieux se disposent* en réseau hexagonal compact (calculs plus longs, voir cours de chimie) , alors le volume occupé est

$$V_3 = \frac{3\sqrt{2}}{p} \cdot \frac{4p}{3} \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^3 \cdot N_A = N_A \cdot \frac{D^3}{\sqrt{2}}$$

$$V_1 < V_3 < V_2$$

On prendra V_2 pour les calculs suivants, alors :

$$b = N_A \cdot D^3$$

Si on prend $D = 10^{-10} \text{ m}$ $b = 6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$
 $D = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ $b = 510^{-6} \text{ m}^3$

Si $T = T_0$ et $P = P_0$

$$V_0 = \frac{R \cdot T_0}{P_0} = \frac{k_B}{P_0} N_A \cdot T_0 = \frac{1,38 \cdot 6,02 \cdot 300}{10^5} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ qui est encore } \gg \text{ à } b$$

C - 2a

$p_0(\text{HCl}) = 1,0 \text{ Debye} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C.m.}$
modèle de Thomson

$p_0(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ Debye}$

En l'absence de champ $\vec{E}$, les barycentres + et - sont confondus. Lorsqu'on place l'atome dans un champ $\vec{E}$, $\vec{E}$ s'exerce sur l'électron qui se déplace jusqu'à ce que $\vec{E} = -\vec{E}(P)$ d'une charge positive répartie dans la sphère :

$$4 \cdot p \cdot d^2 \cdot \vec{E}(P) = -\frac{4 \cdot p}{3 \cdot e_0} \cdot d^3 \cdot \frac{e}{e_0} \cdot \left(\frac{d}{a_0}\right)^3 \cdot \vec{u}_r \Rightarrow -\vec{E}(P) = \frac{e \cdot d}{4 \cdot p \cdot e_0 \cdot a_0^3} \cdot \vec{u}_r$$

le moment dipolaire induit est alors :

$$\vec{p} = e \cdot d \cdot \vec{u}_r = 4 \cdot p \cdot e_0 \cdot \vec{E}(M) \Rightarrow \alpha = 4 \cdot p \cdot a_0^3$$

A.N. $\alpha = 4 \cdot p \cdot (0,5)^3 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$

C - 2b

La force qui s'exerce sur un dipôle $\vec{p}$ placé dans $\vec{E}(M)$:

$$\vec{F} = (\vec{p} \cdot \text{grad}) \cdot \vec{E}(M) = \alpha \cdot e_0 \cdot [\vec{E}(M) \cdot \text{grad}] \vec{E}(M) = \alpha \cdot e_0 \cdot \text{grad} \frac{E^2(M)}{2}$$

$$\vec{E}(M) = \left\{ \begin{array}{l} E_r = \frac{2 \cdot p_0 \cdot \cos^2 q}{4 \cdot p \cdot e_0 \cdot r^3} \\ E_q = \frac{p_0 \cdot \sin q}{4 \cdot p} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \frac{E^2}{2} = \frac{p_0^2}{2(4 \cdot p \cdot e_0 \cdot r^3)^2} (4 \cdot \cos^2 q + \sin^2 q)$$

$\text{grad} \frac{E^2}{2}$ n'a qu'une composante en M sur $\vec{u}_r$

$$\vec{F} = -\alpha \cdot e \cdot \frac{3 \cdot p_0^2 \cdot 4}{(4 \cdot p \cdot e_0)^2 \cdot r^7} \cdot \vec{u}_r \quad \text{qui donne :} \quad A = -\frac{3 \cdot \alpha \cdot p_0^2}{4 \cdot p^2 \cdot e_0}$$

(les calculs ont été faits en un point M sur la droite portant $\vec{p}_0$, comme semble le suggérer le texte ; ailleurs l'ordre de grandeur doit être le même .)

A.N. Pour p_0 , on prend le modèle de l'atome de Bohr de l'atome d'hydrogène

$$|p_0| = e \cdot a_0 \quad \text{alors : } |A| = \frac{3 \cdot \alpha \cdot e^2 \cdot a_0^2}{4 \cdot p^2 \cdot e_0} = \frac{12 \cdot a_0^5 \cdot e^2}{4 \cdot p \cdot e_0} = 8,6 \cdot 10^{-79} \text{ J} \cdot \text{m}^6$$

C - 3a

$dP = 0$ correspond au modèle des sphères dures déjà utilisé au début du problème .

$\int dP = 1 \quad r_0 \gg D$ traduit le fait que l'atome n°2 a une probabilité de présence = 1

dans une sphère de dimensions grandes devant celle de la molécule .

C - 3b

On calcule d'abord l'énergie d'interaction de 2 molécules M_1 et M_2 . La force d'attraction est : $\vec{F} = \frac{A}{r^7} \cdot \vec{u}_r$ qui dérive de l'énergie potentielle $U = -\frac{A}{6 \cdot r^6}$.

En tenant compte de la probabilité de présence donnée :

$$U = -\frac{A \cdot 4 \cdot p}{6 \cdot V} \cdot \int \frac{4 \cdot p \cdot r^2 \cdot dr}{r^6} = -\frac{2 \cdot p \cdot A}{3 \cdot V} \cdot \left[\frac{r^{-3}}{-3} \right]_{\frac{D}{2}}^{r_0}$$

$$r_0 \gg D \Rightarrow U \gg -\frac{2 \cdot p \cdot A}{9 \cdot V} \cdot \left(\frac{2}{D} \right)^3 \text{ pour un couple}$$

$$\text{Les } N_A \text{ molécules forment } C_{N_A}^2 = \frac{N_A \cdot (N_A - 1)}{2} \text{ paires} \Rightarrow U_{int} \gg \frac{N_A^2}{2} \cdot U \gg -\frac{8 \cdot p \cdot N_A^2}{9 \cdot V \cdot D^3}$$

C - 3c

L'énergie du gaz réel = l'énergie du gaz parfait + U_{int} :

$$U = c_V \cdot T - \frac{8 \cdot p \cdot A \cdot N_A^2}{9 \cdot V \cdot D^3} = c_V \cdot \frac{P \cdot V}{R} - \frac{8 \cdot p \cdot A \cdot N_A^2}{9 \cdot V \cdot D^3} = \frac{c_V \cdot V}{R} \cdot \left[P - \frac{8 \cdot p \cdot N_A^2 \cdot A \cdot R}{9 \cdot c_V \cdot V^2 \cdot D^3} \right]$$

Il faut donc apporter une correction à l'équation des gaz parfaits en remplaçant P par $P + \frac{a}{V^2}$ avec : $a = -\frac{16 \cdot p \cdot A \cdot N_A^2}{27 \cdot D^3}$ A.N. $D = 10^{-10} \text{ m}$ $a = 0,58 \text{ J} \cdot \text{m}^3$

$$D = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad a = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^3$$

$$D = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad a = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^3$$



