

SESSION DE 1987

AGREGATION

SCIENCES PHYSIQUES. — Option : PHYSIQUE

Épreuve A**COMPOSITION DE PHYSIQUE**

DURÉE : 5 heures

Calculatrice électronique programmable et alphanumérique, à fonctionnement autonome, non imprimante, avec entrée unique par clavier.

L'épreuve a pour thème l'étude des gaz aux faibles densités. Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.

Intégrales définies :

$$I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx \quad (a > 0)$$

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad I_1 = \frac{1}{2a}, \quad I_n = \frac{n-1}{2a} I_{n-2} \quad (n \geq 2).$$

Formule de Stirling :

$$\text{pour } N \gg 1 \quad \ln N! \approx N \ln N - N$$

Données numériques :

- constante de Boltzmann : $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
- nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- conditions normales : $T_0 = 273,15 \text{ K (0 °C)}$
 $P_0 = 101\,325 \text{ Pa (1 atm)}$
- charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C.}$

I. THÉORIE CINÉTIQUE DU GAZ PARFAIT

1. On désignera par N le nombre total de molécules, par n leur densité ou nombre par unité de volume, par m leur masse.
 - 1.1. Préciser les hypothèses qui sont à la base de la théorie cinétique du gaz parfait.
 - 1.2. Interprétation cinétique de la pression. Établir la relation entre la pression et l'énergie cinétique moyenne $\bar{\epsilon}$ par molécule du gaz.
 - 1.3. Comparer le résultat précédent avec l'équation d'état d'un gaz parfait en équilibre à la température thermodynamique T . Que peut-on en déduire pour $\bar{\epsilon}$, et pour les capacités calorifiques molaires C_V et C_P ?
 - 1.4. Calculer la vitesse quadratique moyenne $v_{qm} = (\bar{v^2})^{\frac{1}{2}}$ de molécules d'hélium et d'oxygène, à $T = 273$ K.

2. Loi de distribution des vitesses.

- 2.1. Exprimer, pour un gaz parfait en équilibre à la température thermodynamique T , la densité de probabilité $f(\vec{v})$, ou loi de distribution des vitesses, telle que $f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$ soit la probabilité de trouver les composantes cartésiennes du vecteur vitesse \vec{v} d'une molécule comprises entre v_x, v_y, v_z et $v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z$. On utilisera la loi de probabilité de Boltzmann et on précisera les autres hypothèses jugées nécessaires. On posera $\beta = \frac{1}{kT}$.
- 2.2. Exprimer la probabilité, pour une molécule, d'avoir $v = \|\vec{v}\|$ compris entre v et $v + dv$. Déterminer la vitesse v_p la plus probable. La comparer à v_{qm} .
- 2.3. En 1860, J.-C. Maxwell obtint la loi de distribution des vitesses par une démonstration « analytique », moyennant plusieurs hypothèses. En particulier il supposa que les trois composantes cartésiennes v_x, v_y et v_z de \vec{v} possèdent des lois de probabilités indépendantes.
Expliciter le raisonnement de J.-C. Maxwell. Cette démonstration vous semble-t-elle avoir quelque faiblesse comparée à la précédente (§ I.2.1.)?
- 2.4. La loi de distribution maxwellienne des vitesses est-elle valable pour un gaz parfait composé de molécules polyatomiques? Justifier votre réponse.
Même question pour un gaz parfait soumis à un champ de forces externes dérivant d'une énergie potentielle fonction de la position (champ de gravitation par exemple). Justifier votre réponse.

3. Jet atomique.

- 3.1. On obtient un jet atomique en effectuant un trou de petites dimensions dans la paroi d'une enceinte contenant la vapeur atomique de l'élément chimique d'intérêt, et en collimatant le faisceau de sortie par un diaphragme, lui aussi de petites dimensions, de même axe que le trou de l'enceinte et à grande distance de celui-ci (fig. 1).

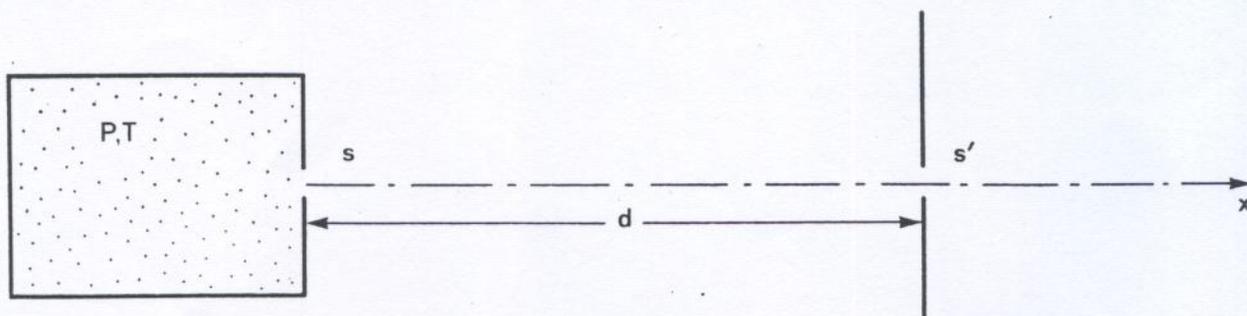


Figure 1

On désignera par s et s' les surfaces du trou et du diaphragme et par d leur distance.

Dans l'enceinte la vapeur atomique peut être assimilée à un gaz parfait de pression P en équilibre thermodynamique à la température T . Déterminer le nombre d'atomes $d\Phi_v$, traversant par unité de temps un plan perpendiculaire au jet, et de vitesse $v = \|\vec{v}\|$ compris entre v et $v + dv$.

- 3.2. Exprimer l'intensité du jet atomique (nombre total d'atomes transportés par unité de temps) en fonction de P , T , M (masse molaire de la vapeur) s , d et pour $s' = 1 \text{ cm}^2$.
- 3.3. Pour vérifier la distribution des vitesses des atomes dans le jet, on observe la chute libre d'un jet atomique de césium dans le champ de pesanteur terrestre. Le four, constituant l'enceinte, contient du césium ($M = 133$); la vapeur est monoatomique et sa pression est de $4,07 \text{ Pa}$ pour une température du four de 450 K .

Le trou source est une fente fine F , horizontale, ainsi que le diaphragme F' , ces deux fentes étant situées dans le même plan horizontal et distantes de d_1 . À une distance d_2 de F' , les atomes du jet arrivent sur un filament de tungstène incandescent F'' , parallèle aux fentes, que l'on peut déplacer dans le plan vertical (\mathcal{P}) (fig. 2). En arrivant sur F'' les atomes donnent des ions Cs^+ ; on mesure le courant ionique qui en résulte en collectant ces ions sur une électrode convenable portée à un potentiel négatif par rapport à celui du filament.

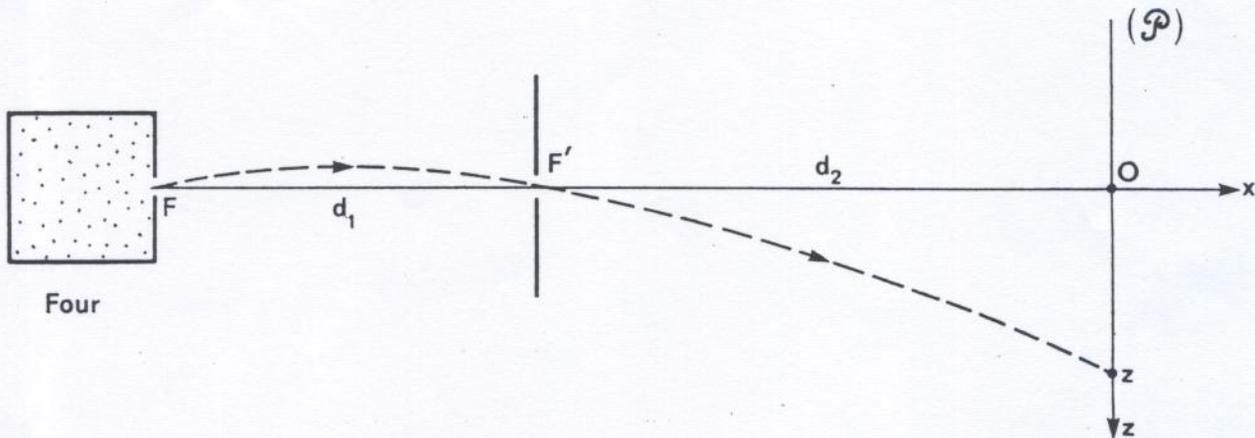


Figure 2

- Déterminer z , distance par rapport au plan FF' du point d'impact sur (\mathcal{P}) d'un atome de vitesse v ayant traversé F et F' .
- En admettant que le courant ionique i est proportionnel au nombre d'atomes reçus par F'' par unité de temps, trouver la loi de variation de ce courant (à une constante multiplicative près) en fonction de z .
- Cette loi présente un maximum pour une certaine valeur z_0 de z ; à quelle vitesse v_0 des atomes correspond-elle?
- Déterminer z_0 pour $d_1 = d_2 = 1 \text{ m}$. Soit i_0 la valeur maximale du courant ionique i ; tracer le graphe de i/i_0 en fonction de z (on prendra $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$).

Les fentes F et F' ont des largeurs de $0,02 \text{ mm}$; le fil de tungstène a un diamètre de $0,02 \text{ mm}$. Est-il nécessaire d'en tenir compte pour comparer les résultats expérimentaux aux prévisions théoriques?

- En 1947 les résultats expérimentaux obtenus par Estermann, Simpson et Stern ont confirmé avec précision les prévisions théoriques, sauf pour les faibles vitesses, où le nombre d'atomes détectés est inférieur au nombre prévu. Avez-vous une explication à proposer pour cet écart?

4. Effusion par un trou.

- Calculer le débit Φ (nombre par unité de temps) de molécules sortant d'une enceinte à la température T , contenant un gaz, supposé parfait, à la pression P , par un trou de très petites dimensions et de surface s , en fonction de n , T , m et s .
- Calculer l'énergie cinétique moyenne transportée par molécule qui s'échappe.

Quelle quantité de chaleur q le thermostat de l'enceinte doit-il fournir par unité de temps pour maintenir le gaz de l'enceinte à la température T ?

- 4.3. Deux enceintes maintenues à deux températures différentes T_1 et T_2 communiquent par un très petit trou. Déterminer en régime stationnaire le rapport des densités moléculaires $\frac{n_1}{n_2}$ et celui de leurs pressions $\frac{P_1}{P_2}$.

5. *Manomètre absolu de Knudsen.*

Dans une enceinte à la température T sont disposées face à face et très proches l'une de l'autre deux plaques de surface S ; la plaque A est maintenue à T et la plaque B à une température T' supérieure à T par un chauffage auxiliaire (fig. 3).

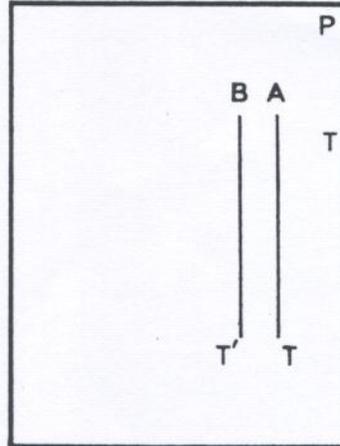


Figure 3

Les molécules du gaz, arrivant sur l'une des plaques, y sont adsorbées temporairement et en repartent avec la distribution maxwellienne de vitesses correspondant à la température de cette plaque.

La pression P du gaz dans l'enceinte est suffisamment faible pour que les molécules aillent d'une plaque à l'autre sans subir de collisions (gaz raréfié).

Exprimer, en régime stationnaire, la force exercée sur la plaque A par les molécules du gaz en fonction de sa surface S , de P , T et T' .

La force étant faible, indiquer une méthode de mesure sensible.

II. THÉORIE MOLÉCULAIRE DES PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT

1. Libre parcours moyen.

- 1.1. La théorie élémentaire des phénomènes de transport dans les gaz nécessite l'introduction, en sus de la masse m des molécules et de leur densité n , des notions de : *section efficace totale de collision* σ , de *libre parcours moyen* \bar{l} , de *temps moyen entre collisions* $\bar{\tau}$. Définir ces notions; on pourra utiliser pour cela un modèle de « sphères dures » pour schématiser les molécules.

Indiquer les raisons qui rendent ce modèle de sphères dures trop simpliste. Les notions introduites ci-dessus gardent-elles cependant leur intérêt pour des modèles plus réalistes ?

- 1.2. Calculer \bar{l} pour l'argon, dans les conditions normales, en assimilant les atomes d'argon à des sphères de diamètre $d = 0,29$ nm, Quel est le domaine de pression correspondant à $\bar{l} > 0,1$ m ?
- 1.3. Si \bar{l} est très grand devant les dimensions du récipient, la notion de pression garde-t-elle un sens ?

2. Diffusion.

- 2.1. Décrire en quoi consiste le phénomène de diffusion et définir le coefficient de diffusion D des molécules d'un gaz en précisant les hypothèses effectuées.

- 2.2. Dans un gaz de molécules chimiquement identiques, de densité n_0 , à la température T , certaines molécules marquées radioactivement ont une densité non uniforme $n(x)$. On utilise un modèle simple dans lequel on suppose que la fraction $\frac{1}{6}$ des molécules se dirige selon Ox et cela avec la même vitesse $v_x = \bar{v} > 0$, ou \bar{v} est la vitesse moyenne obtenue à partir de la loi de distribution de Maxwell.

Montrer qu'il existe un courant de diffusion j_x donné par :

$$j_x = \frac{1}{6} \bar{v} [n(x - l) - n(x + l)] .$$

En déduire le coefficient d'auto-diffusion D des molécules du gaz.

Précisez la dépendance de D avec la pression et la température.

- 2.3. Pouvez-vous proposer des améliorations au calcul précédent pour le rendre moins simpliste ?

- 2.4. Le tableau ci-dessous donne la valeur de D pour l'argon à diverses températures :

T (K).....	90	195	273	295	327
D (cm ² .s ⁻¹).....	0,028	0,083	0,158	0,180	0,212

La dépendance théorique en T obtenue au § 2-3 est-elle vérifiée? Sinon avez-vous une explication à proposer?

3. Conduction de la chaleur.

- 3.1. Caractériser le phénomène de transport de chaleur par conduction; définir la conductivité thermique λ .
- 3.2. La température $T(x)$ d'un gaz monoatomique est non uniforme.
- Expliquer l'origine et le mode de transfert d'énergie par conduction.
 - En adoptant le même modèle simple qu'en II.2.2., et en supposant que toutes les molécules ont la même énergie cinétique égale à la valeur moyenne correspondant à la température locale, exprimer la densité de courant d'énergie associée à la conduction calorifique; en déduire la conductivité thermique λ du gaz.
 - Préciser la dépendance de λ en fonction de la pression et de la température. Commenter.
- 3.3. Un calcul rigoureux dans un modèle de sphères rigides conduit à une conductivité thermique environ trois fois plus élevée que celle obtenue par le modèle précédent. Indiquer qualitativement d'où vient la sous-évaluation du calcul précédent.
- 3.4. Expérimentalement, une loi empirique en T^α avec $0,6 < \alpha < 0,7$ rend mieux compte en général de la dépendance de λ avec T , pour les températures voisines de la température ordinaire. Avez-vous une explication à proposer, et si oui laquelle ?
4. Connaissez-vous d'autres phénomènes de transport dans les gaz, interprétables de façon semblable ?

III. GAZ RÉELS DILUÉS

1. Développement dit « du viriel ».

- 1.1. Indiquez quelques faits expérimentaux qui montrent que le comportement des gaz réels diffère de celui prévu par le modèle du gaz parfait.

Dans quelles situations le comportement d'un gaz réel se rapproche-t-il de celui d'un gaz parfait ?

1.2. À quelles causes attribuez-vous ces écarts ?

Indiquez qualitativement comment ces causes interviennent dans le calcul de la pression exercée par un gaz sur la paroi de l'enceinte qui le contient, effectué au I.1.2. Les forces d'interaction entre les molécules du gaz et la paroi jouent-elles un rôle ?

1.3. Pour tenir compte des écarts observés, on utilise parfois, pour l'équation d'état d'une mole d'un gaz réel, un développement dit « du viriel » de la forme :

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \right).$$

Justifier ce type de développement. L'équation d'état dite « de Van der Waals » est-elle de ce type ? Expliciter pour cette équation le coefficient $B(T)$.

1.4. On désigne par $u(r)$ l'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules d'un gaz monoatomique. Donner l'allure générale de $u(r)$ en précisant selon la valeur de r l'origine des forces en jeu.

Expérimentalement, le coefficient $B(T)$ est, pour ce type de gaz, assez bien représenté par la relation empirique.

$$B(T) = b - \frac{a}{T} \quad a \text{ et } b \text{ constantes positives.}$$

Préciser à quelles parties de $u(r)$ les coefficients a et b sont sensibles. Justifier votre réponse.

1.5. Pour un gaz réel monoatomique, un calcul théorique prenant en compte les interactions binaires conduit pour $B(T)$ à l'expression :

$$B(T) = N_A \frac{1}{2} \iiint [1 - \exp(-u(r)/kT)] d^3r.$$

En prenant pour $u(r)$ le modèle suivant :

$$\begin{cases} u(r) = +\infty & \text{pour } r < \sigma \\ u(r) < 0 \text{ avec } |u(r)| \ll kT & \text{pour } r > \sigma \end{cases}$$

montrer que $B(T)$ est de la forme proposée en III. 1.4 et expliciter les coefficients b et a .

Dans toute la suite de cette partie, on utilisera le développement du viriel en le limitant aux deux premiers termes :

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B(T)}{V} \right) \quad (\text{pour 1 mole}),$$

et le gaz sera supposé monoatomique.

2. Quelques propriétés thermodynamiques.

2.1. Déterminer les coefficients calorimétriques l et h en fonction de R , T , V , $B(T)$ et $B' = \frac{dB}{dT}$.

2.2. Calculer $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T$. En déduire C_V en fonction de V , T , R , B' et B'' .

Préciser les résultats pour $B(T)$ de la forme $b - \frac{a}{T}$.

2.3. Montrer que
$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

En déduire C_P au premier ordre en V^{-1} inclus.

2.4. Exprimer l'énergie interne $U(V, T)$ en fonction de R, T, V et B' .

Expliciter le résultat pour $B(T) = b - \frac{a}{T}$.

3. Détente de Joule.

3.1. Décrire en quoi consiste la détente de Joule. Pourquoi peut-elle constituer un test de l'équation d'état d'un gaz ?

3.2. Déterminer la variation de température ΔT du gaz lorsque son volume passe de V_i à V_f ($V_f > V_i$) ; on précisera les approximations éventuellement utilisées.

Expliciter le résultat pour $B(T) = b - a/T$.

3.3. Pour l'argon on donne :

$$b = 30 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$a = 12,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Calculer ΔT pour une détente de Joule dans laquelle le volume initial V_i , correspondant aux conditions normales (0 °C, 1 atm), est doublé : $V_f = 2 V_i$.

Cette variation de température est-elle aisément mesurable ? Par la mesure de quelle grandeur physique peut-on l'obtenir commodément ?

3.4. Donner une interprétation énergétique du signe de ΔT obtenu. Est-ce un résultat général, valable pour tous les gaz ? dans toutes les conditions ?

4. Détente de Joule-Thomson.

4.1. Décrire le schéma expérimental de la détente dite de Joule-Thomson. Quelle est la loi de conservation qui la caractérise ?

4.2. Exprimer, pour une détente où la pression passe de P_i à P_f , la variation de température ΔT du gaz, en fonction de C_P, T, B, B', P_i et P_f .

4.3. Expliciter ΔT pour $B(T) = b - \frac{a}{T}$, en effectuant les approximations justifiées. Discuter le signe de ΔT .

4.4. Avec les données de la question III.3.3, calculer ΔT pour l'argon, avec les conditions initiales $T_i = 298 \text{ K}$, $P_i = 2 \text{ atm}$, et la condition finale $P_f = 1 \text{ atm}$.

Cette variation de température est-elle plus aisément mesurable que celle obtenue par détente de Joule ? Justifier votre réponse.

4.5. La détente de Joule-Thomson est utilisée dans les procédés de liquéfaction des gaz ; quels avantages pratiques a-t-elle sur la détente de Joule ? Est-ce le seul type de détente utilisé dans ces procédés de liquéfaction ?

5. Discussion.

Les prévisions effectuées en III.3 et III.4 à l'aide de l'équation d'état du viriel sont-elles en concordance avec les résultats expérimentaux, à basse pression ? à haute pression ? Justifier vos réponses.

Connaissez-vous des équations d'état qui rendent compte des résultats expérimentaux sur une gamme plus étendue de pression ?

IV. ÉLÉMENTS DE THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

1. Fonction de partition d'un gaz parfait monoatomique.

1.1. Définir la fonction de partition z_{tr} , associée aux états de translation d'une molécule dans une enceinte; on désignera par ϵ_r , l'énergie de l'état repéré par l'indice r . On posera $\beta = \frac{1}{kT}$.

1.2. Déterminer la densité d'état en énergie $g(\epsilon)$ d'une particule de masse m dans une enceinte macroscopique de volume V , c'est-à-dire le nombre d'états quantiques de translation $g(\epsilon) d\epsilon$ dont l'énergie est comprise entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$ (on pourra pour cela utiliser le dénombrement des états quantiques d'une particule dans une boîte parallélépipédique).

En déduire z_{tr} en fonction de V , T , m et des constantes k et h .

1.3. Exprimer la fonction de partition Z_{GP} de l'ensemble des N molécules d'un gaz parfait dilué en fonction de z_{tr} et N . Faut-il tenir compte de l'indiscernabilité des molécules?

2. Fonctions thermodynamiques.

2.1. Donner l'expression de l'énergie libre F en fonction de Z_{GP} . A-t-elle la propriété d'extensivité souhaitée?

2.2. Déterminer l'équation d'état du gaz : $f(P, V, T) = 0$.

2.3. Déterminer l'expression de l'énergie interne U ; dépend-elle du volume du gaz? En déduire C_V .

2.4. Exprimer l'entropie S du gaz en fonction des variables V , T , des paramètres m et N et des constantes k et h .

A-t-elle le caractère d'extensivité souhaité?

Pour $T \rightarrow 0$, l'expression obtenue pour S ne paraît pas satisfaisante. Pourquoi? La raison est-elle à rechercher dans une insuffisance fondamentale de la théorie ou dans une simple approximation effectuée lors de calculs?

3. Gaz parfait de molécules polyatomiques.

Les molécules possèdent une structure interne dont les états quantiques sont indicés par α , et leurs énergies désignées par ϵ_α .

3.1. Comment est modifiée la fonction de partition d'une molécule? Même question pour la fonction de partition Z_{GP} totale du gaz de N molécules. $Z_{GP} = Z_{TR} \times Z_i$

3.2. Préciser les modifications apportées aux fonctions F , U , S et à C_V . $F = F_{TR} + F_i$

3.3. En première approximation les niveaux vibrationnels d'une molécule diatomique sont semblables à ceux d'un oscillateur harmonique linéaire de fréquence angulaire propre ω_0 . Préciser ces niveaux d'énergie et calculer la fonction de partition associée z_{vib} en fonction de $x = \hbar \omega_0 / kT$. $E_n = \hbar \omega_0 (n + 1/2)$
En déduire la contribution à la capacité calorifique molaire C_V en fonction de R et x . Étudier les limites $T \rightarrow 0$ et $T \rightarrow \infty$.

3.4. Application numérique :

Calculer la contribution vibrationnelle à C_V pour une mole de N_2 et une mole de I_2 à $T = 300$ K.

On donne :

$$\begin{aligned} \hbar \omega_0 &= 0,29 \text{ eV} && \text{pour } N_2; \\ \hbar \omega_0 &= 26 \cdot 10^{-3} \text{ eV} && \text{pour } I_2. \end{aligned}$$

3.5. Un calcul semblable peut-il être effectué pour les états de rotation d'une molécule diatomique? Préciser leur contribution à U et C_V aux températures élevées.

Quels types d'effets quantiques peuvent être observés à basse température?

4. Gaz réel dilué.

4.1. Les molécules du gaz interagissent par des forces qui ne dépendent que de leurs positions relatives. Soit U_p l'énergie potentielle correspondante.

Comment est modifiée la fonction de partition par rapport à celle d'un gaz parfait?

La loi de distribution des vitesses est-elle modifiée par ces interactions intermoléculaires?

4.2. En admettant une interaction par paires décrite par la fonction $u(r)$ [voir III.1.4] exprimer la pression P du gaz et moyennant une approximation qu'on explicitera, retrouver l'expression du coefficient du viriel $B(T)$ donnée en III.1.5. (On posera $e^{-\beta u(r)} = 1 + h(r)$.)