

SESSION 2023

**AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE**

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE**

COMPOSITION DE PHYSIQUE

Durée : 5 heures

Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Il appartient au candidat de vérifier qu'il a reçu un sujet complet et correspondant à l'épreuve à laquelle il se présente.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.

Le fait de rendre une copie blanche est éliminatoire

Tournez la page S.V.P.

A

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAE	1500B	102	0385

Formulaire et notations

Notations :

\dot{x} désigne la dérivée temporelle de x

la représentation complexe d'une grandeur physique $x(t)$ en régime harmonique est notée \underline{x}

i est le nombre complexe tel que $i^2 = -1$

Trigonométrie :

$$\cos(p) + \cos(q) = 2 \cos\left(\frac{p+q}{2}\right) \cos\left(\frac{p-q}{2}\right) \quad (1)$$

Fonctions hyperboliques :

$$\cosh(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \quad (2)$$

$$\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad (3)$$

$$\tanh(x) = \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)} \quad (4)$$

Dérivées des fonctions hyperboliques :

$$\frac{d}{dx}(\cosh(x)) = \sinh(x) \quad (5)$$

$$\frac{d}{dx}(\sinh(x)) = \cosh(x) \quad (6)$$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{\tanh(x)}\right) = \frac{-1}{\sinh^2(x)} \quad (7)$$

$$(8)$$

Développement limité :

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots + \frac{x^n}{n!} + \dots \quad (9)$$

Données

Constante de Planck	$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Constante de Planck réduite	$\hbar = h/2\pi = 1,06 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = k_B \mathcal{N}_A = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse molaire du cuivre	$M_{Cu} = 63,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Oscillateurs et modes propres

Ce problème se compose de 4 parties. La partie 1-Préliminaire, pose les bases de l'oscillateur harmonique à un degré de liberté. La partie 2 permet d'illustrer la notion de mode propre dans le cas de deux oscillateurs mécaniques couplés. La partie 3 généralise ces résultats à N puis une infinité d'oscillateurs couplés. La partie 4 propose une application de ces notions à des modèles permettant de calculer la capacité thermique de solides cristallins.

Ces 4 parties sont largement indépendantes.

Tout objet physique, comme une corde vibrante, un pont, un bâtiment ou encore une molécule possède un certain nombre, parfois infini, de modes de vibration, appelés modes propres, qui dépendent de sa structure, de ses constituants ainsi que des conditions aux limites qui lui sont imposées.

Le mouvement le plus général d'un tel système est une superposition de modes propres. Chacun de ces modes peut vibrer indépendamment des autres, c'est-à-dire que l'excitation du système dans un mode donné ne provoquera pas l'excitation des autres modes. Ainsi, le système pourra être considéré comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants. Si le système est soumis à une excitation externe, il peut entrer en résonance à chacune des fréquences propres associées aux différents modes propres.

Un tel système peut également stocker de l'énergie dans ses modes, c'est ce qui permet d'établir les modèles de calcul de capacités thermiques des solides cristallins.

1 Préliminaire - Oscillateur harmonique

- **Q1** – Définir la notion de référentiel galiléen.
- **Q2** – Définir la notion de référentiel terrestre.
- **Q3** – Indiquer dans quelle(s) condition(s) expérimentale(s) on peut considérer le référentiel terrestre comme galiléen.
- **Q4** – Énoncer les trois lois de Newton de la mécanique.

On étudie le mouvement d'une masse ponctuelle m située au point M , attachée à un ressort de raideur k dont l'autre extrémité est attachée en un point O à un support fixe du référentiel terrestre. La masse m est assujettie à se déplacer sans aucun frottement le long d'un axe horizontal Ox , dans ce référentiel, considéré comme galiléen. On appelle l_0 la longueur à vide du ressort et on choisit l'origine des x de telle sorte que $x = 0$ à la position d'équilibre de la masse.

- **Q5** – Faire un schéma de la situation en faisant apparaître clairement la variable x et la grandeur l_0 . Expliciter alors la force de rappel du ressort (norme, direction et sens) à l'aide des grandeurs précédentes.
- **Q6** – Montrer que l'équation du mouvement de la masse peut s'écrire :

$$m\ddot{x} = -kx \quad (10)$$

Donner l'expression de la pulsation propre ω_0 de cet oscillateur harmonique, en fonction de k et m .

□ **Q7** – On choisit les conditions initiales suivantes : $x(0) = x_0$ et $\dot{x}(0) = 0$. Expliciter la solution $x(t)$.

2 Modes propres de deux oscillateurs mécaniques couplés

On étudie maintenant le système suivant, représenté figure 1. Deux masses ponctuelles identiques M_1 et M_2 , de masse $m = 100$ g, sont reliées d'un côté à deux parois fixes par deux ressorts identiques de raideur k et entre elles par un ressort de couplage de raideur k' . L'axe Ox est horizontal et la distance entre les parois fixes est telle qu'à l'équilibre les ressorts ont une longueur correspondant à leur longueur à vide. Les masses sont assujetties à glisser sans frottement le long de l'axe Ox . On note $x_1(t)$ et $x_2(t)$ les déplacements des masses **par rapport à leur position d'équilibre**.

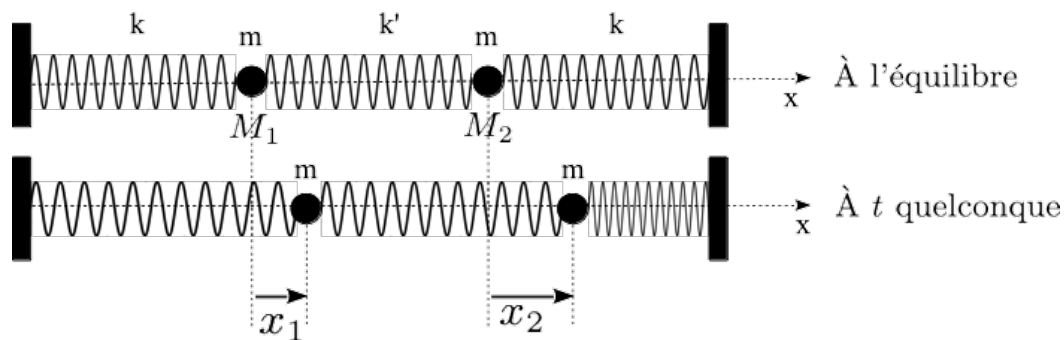


FIGURE 1

□ **Q8** – Montrer que la force exercée par le ressort de raideur k' sur la masse M_1 s'écrit : $\vec{F}'_1 = -k'(x_1 - x_2)\vec{u}_x$, où \vec{u}_x désigne le vecteur unitaire correspondant à l'axe Ox orienté vers les x croissants. On justifiera soigneusement le signe et la dépendance en $(x_1 - x_2)$.

□ **Q9** – Écrire de même, en la justifiant, l'expression de la force \vec{F}'_2 exercée par le ressort de raideur k' sur la masse M_2 .

□ **Q10** – Montrer que les déplacements $x_1(t)$ et $x_2(t)$ qui décrivent le mouvement des masses sont solutions du système d'équations couplées :

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{k + k'}{m} x_1 &= \frac{k'}{m} x_2 \\ \frac{d^2 x_2}{dt^2} + \frac{k + k'}{m} x_2 &= \frac{k'}{m} x_1 \end{aligned}$$

□ **Q11** – On effectue le changement de variables : $s = x_1 + x_2$ et $d = x_1 - x_2$. Écrire les deux équations différentielles satisfaites par s et d . Commenter.

□ **Q12** – Donner la forme générale des solutions en (s, d) . On fera en particulier apparaître deux pulsations caractéristiques Ω_s et $\Omega_a > \Omega_s$ dont on donnera les expressions en fonction de m , k et k' . On ne cherchera pas à exprimer les constantes d'intégration figurant dans les expressions de $s(t)$ et $d(t)$.

Ω_s et Ω_a sont appelées **pulsations propres** du système des deux oscillateurs couplés.

□ **Q13** – En déduire les expressions générales des déplacements $x_1(t)$ et $x_2(t)$. Commenter.

□ **Q14** – On choisit des conditions initiales symétriques pour x_1 et x_2 :

$$\begin{aligned}x_1(0) &= x_2(0) = x_0 \\ \dot{x}_1(0) &= \dot{x}_2(0) = v_0\end{aligned}$$

Expliciter $s(t)$ et $d(t)$. Pour plus de commodité, on cherchera ces fonctions sous la forme générale $A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t)$, avec ω , A et B à déterminer.

□ **Q15** – En déduire $x_1(t)$ et $x_2(t)$. Le mouvement correspondant est appelé **mode symétrique**.

□ **Q16** – Décrire qualitativement dans ce cas le mouvement relatif des deux masses. On illustrera le propos par un schéma.

□ **Q17** – Commenter le fait que Ω_s ne dépende pas de k' .

□ **Q18** – Proposer des conditions initiales permettant d'exciter uniquement le mode de pulsation propre Ω_a , appelé **mode antisymétrique**. Décrire à l'aide d'un schéma le mouvement des deux masses dans ce mode.

□ **Q19** – Les figures 2a et 2b représentent les chronogrammes des positions $x_1(t)$ et $x_2(t)$ pour chacun des deux modes. A quel mode correspond chacune de ces figures ? On justifiera la réponse.

□ **Q20** – Déterminer entièrement les conditions initiales correspondant à chaque situation décrite par ces chronogrammes.

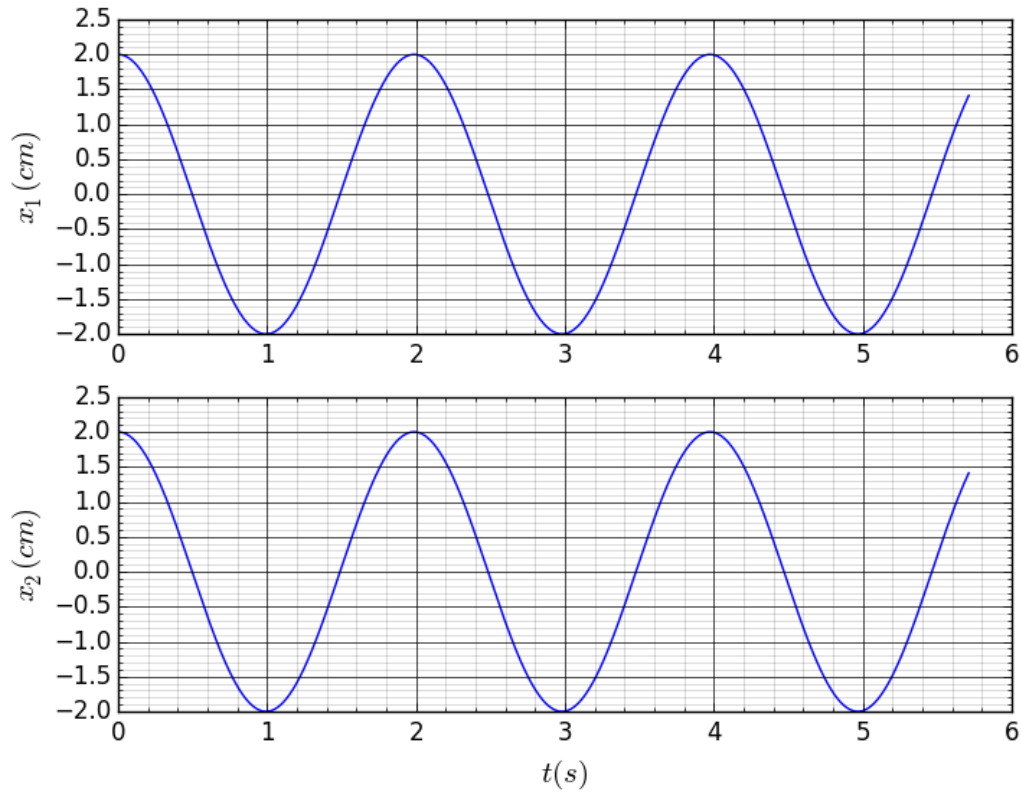
□ **Q21** – Calculer, en utilisant les chronogrammes, les valeurs numériques des pulsations propres Ω_s et Ω_a , et en déduire les constantes de raideur k et k' . On ne cherchera pas à évaluer les incertitudes sur ces valeurs mais on sera attentif au nombre de chiffres significatifs du résultat proposé.

□ **Q22** – Le chronogramme de la figure 3 donne $x_1(t)$ et $x_2(t)$ pour les conditions initiales suivantes :

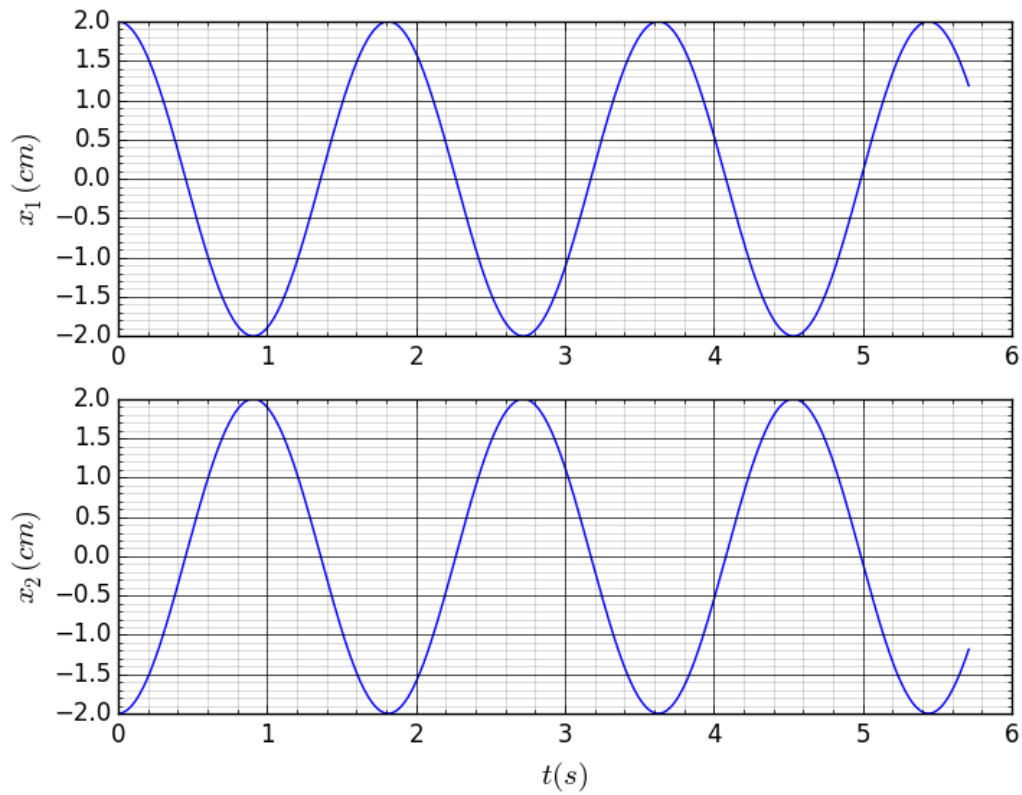
$$\begin{aligned}x_1(0) &= 2 \text{ cm} & \dot{x}_1(0) &= 0 \\ x_2(0) &= 0 & \dot{x}_2(0) &= 0\end{aligned}$$

Comment appelle-t-on le phénomène caractérisé par ce type d'évolution temporelle ? Citer une autre situation dans laquelle on retrouve ce phénomène.

□ **Q23** – Retrouver les valeurs numériques des deux pulsations propres Ω_s et Ω_a grâce à ces chronogrammes. Conclure. Cette question nécessite de l'initiative et plusieurs étapes, on explicitera clairement la démarche utilisée.



(a)



(b)

FIGURE 2

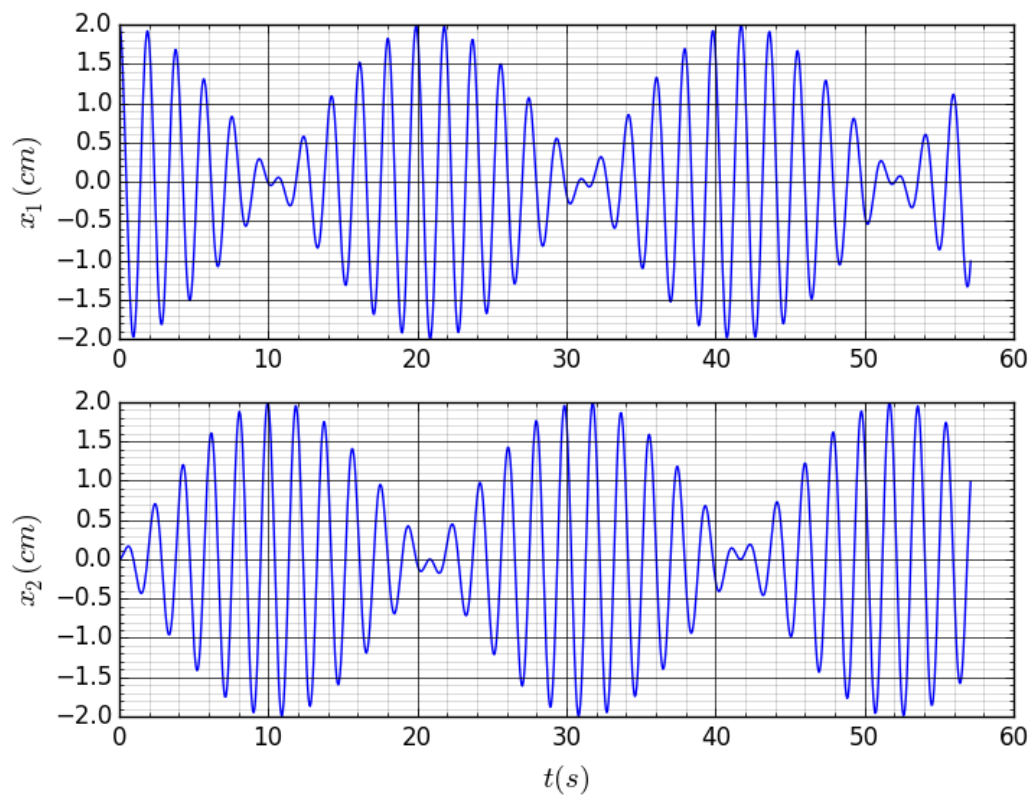


FIGURE 3

□ Q24 – RÉOLUTION NUMÉRIQUE :

Le chronogramme montré figure 3 a été tracé à l'aide du programme PYTHON ci-après.

- Que permet de définir la ligne 21 du programme ?
- Exprimer les coefficients a et b figurant lignes 11 et 12 du programme, en fonction de k , k' et m .
- Compléter la ligne 25 : $Y_0 = \dots$ permettant d'obtenir le tracé de la figure 3.

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 from scipy . integrate import odeint
4 from math import *
5
6 """
7 DOCUMENTATION :
8 odeint(f,Y0,t) résout l'équation différentielle dY/dt=f(Y,t) où Y0 est la
   condition initiale et t un tableau contenant les valeurs du temps
   choisies pour la résolution.
9 """
10 # Définition des coefficients, en unités SI, du système d'équations diffé
   rentielles défini lignes 20 à 22 :
11 a=11
12 b=-1
13
14 # Définition de la variable temps
15 T=2*pi/a
16 t = np.linspace(0,100*T,1000)
17
18 # Définition du système d'équations différentielles couplées
19 def f(Y,t):
20     [v1,x1,v2,x2]=Y
21     return ([-a*x1-b*x2,v1,-a*x2-b*x1,v2])
22
23 # Compléter la valeur du vecteur Y0
24 # distances en cm et vitesses en m/s
25 Y0=[?,?,?,?]
26
27 # Résolution du système d'équations différentielles
28 Sol=odeint(f,Y0,t)
29
30 # Tracé des chronogrammes :
31 plt.figure(0)
32 plt.subplot(2,1,1)
33 plt.plot(t,Sol[:,1],label=u'x1')
34 plt.grid(b=True, which='major', linestyle='-')
35 plt.minorticks_on()
36 plt.grid(b=True, which='minor',linestyle='-', alpha=0.2)
37 plt.ylabel(u'$x_1$ (cm)$', fontsize=15, rotation=90)
38 plt.subplot(2,1,2)
39 plt.plot(t,Sol[:,3],label=u'x2')
40 plt.grid(b=True, which='major', linestyle='-')
41 plt.minorticks_on()
42 plt.grid(b=True, which='minor',linestyle='-', alpha=0.2)
43 plt.xlabel(u'$t$ (s)$', fontsize=15)
44 plt.ylabel(u'$x_2$ (cm)$', fontsize=15, rotation=90)
45 plt.show()
```

3 Modes de vibration d'une chaîne d'atomes

Nous allons dans cette partie augmenter le nombre d'oscillateurs couplés et envisager une chaîne unidimensionnelle de masses reliées par des ressorts.

Les ondes acoustiques dans les solides ou le comportement thermique des solides cristallins peuvent être décrits en utilisant un modèle simple de milieu déformable constitué d'un assemblage microscopique à 3 dimensions de type masses-ressorts.

On exploite dans ce qui suit un modèle simplifié, à 1 dimension : on représente le solide cristallin par une chaîne linéaire d'atomes identiques de masse m , alignés sur l'axe Ox . À l'équilibre, ils sont séparés par une distance a et l'atome n se trouve à l'abscisse $x_n = na$. Une perturbation longitudinale se propageant selon l'axe Ox modifie la position des atomes, l'atome n étant déplacé, à t , d'une quantité $u_n(t)$ telle que $|u_n| \ll a$ (voir figure 4). On suppose que dans la chaîne unidimensionnelle, l'atome n subit uniquement l'action de ses deux plus proches voisins, les atomes $(n - 1)$ et $(n + 1)$. Si les déplacements sont de faible amplitude, on peut modéliser l'interaction entre deux atomes voisins par une force de rappel élastique correspondant à un ressort de raideur α .

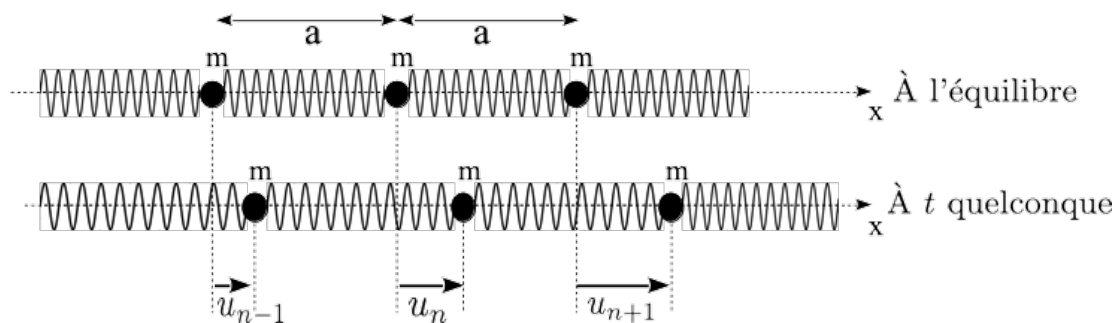


FIGURE 4

3.1 Chaîne supposée infinie

Par application de la relation fondamentale de la dynamique, on montre que, dans ce cadre, l'équation différentielle du mouvement de l'atome n s'écrit :

$$\frac{d^2 u_n}{dt^2} + \frac{2\alpha}{m} u_n = \frac{\alpha}{m} u_{n+1} + \frac{\alpha}{m} u_{n-1} \quad (11)$$

□ **Q25** – On veut montrer qu'une onde élastique longitudinale de pulsation ω , de vecteur d'onde k peut se propager le long de la chaîne, en induisant un déplacement longitudinal de l'atome n sous la forme :

$$u_n = A e^{i(kx_n - \omega t)} \quad (12)$$

où A est une constante, indépendante de n et de t . Qualifier cette onde le plus précisément possible.

□ **Q26** – Définir la notion de relation de dispersion.

□ **Q27** – Établir la relation de dispersion de cette onde. On pourra utiliser la relation de trigonométrie : $\cos(u) = 1 - 2 \sin^2(\frac{u}{2})$.

- **Q28** – Montrer qu'on peut limiter l'étude de la relation de dispersion à des valeurs de k dans l'intervalle $[0; \frac{\pi}{a}]$, c'est-à-dire $ka \in [0; \pi]$. Tracer le graphe donnant ω en fonction de ka pour $ka \in [0; \pi]$.
- **Q29** – Montrer qu'il existe une pulsation maximale ω_M des ondes pouvant se propager dans ce milieu. On exprimera ω_M en fonction de α et m .
- **Q30** – Préciser la relation existant entre u_{n+1} et u_n pour $\omega = \omega_M$. Décrire alors le mouvement relatif des atomes.
- **Q31** – Qu'advient-il de k pour des pulsations supérieures à ω_M ? Comment nomme-t-on ce type d'ondes?
- **Q32** – Définir la notion de vitesse de phase v_ϕ et la vitesse de groupe v_g d'une onde plane progressive harmonique et donner leur signification physique.
- **Q33** – Calculer les vitesses de phase et de groupe pour cette onde élastique, en fonction de a , α , m et de la variable réduite ka .
- **Q34** – Le milieu est-il dispersif? Justifier votre réponse.
- **Q35** – Les graphes de v_ϕ et v_g sont donnés figure 5. On a représenté les vitesses de phase et de groupe, adimensionnées par $v_0 = a\sqrt{\frac{\alpha}{m}}$ en fonction du vecteur d'onde adimensionné ka . Commenter les limites de v_ϕ et v_g pour $ka \rightarrow 0$ et $ka \rightarrow \pi$.

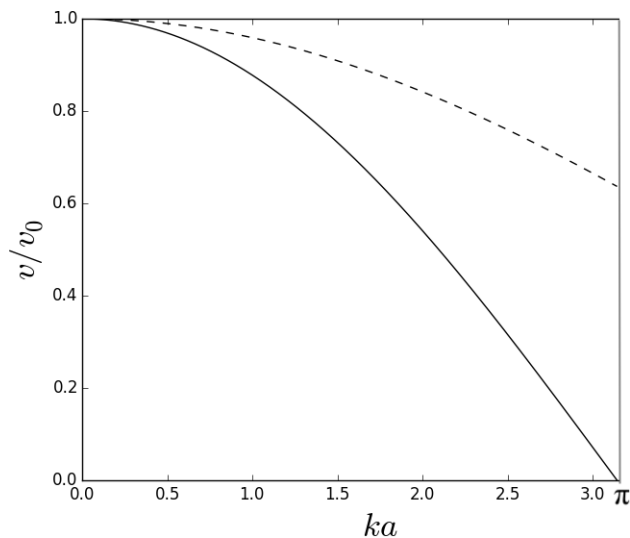


FIGURE 5 – En trait continu : v_g/v_0 - En pointillés : v_ϕ/v_0

On se place maintenant dans l'approximation des milieux continus, dans laquelle la distance entre atomes a est très petite devant la longueur d'onde des ondes élastiques étudiées.

- **Q36** – Comment cette approximation se traduit-elle sur la valeur de la variable adimensionnée ka ?

Dans cette approximation, le déplacement u_n de l'atome n , situé en $x = na$ au repos, peut être remplacé par une fonction continue $u(x, t)$ où la variable x représente la position de cet atome au repos.

On peut alors, en utilisant la formule des accroissements finis en remplaçant dx par a , écrire :

$$\frac{u_n(t) - u_{n-1}(t)}{a} = \frac{\partial u}{\partial x}(x, t)$$

$$\frac{u_{n+1}(t) - u_n(t)}{a} = \frac{\partial u}{\partial x}(x + dx, t)$$

□ **Q37** – En reprenant l'équation 11, montrer que la fonction $u(x, t)$ est solution de l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \quad (13)$$

On exprimera V en fonction de a , α et m .

□ **Q38** – Comment appelle-t-on ce type d'équation aux dérivées partielles ? Citer deux autres domaines où on retrouve cette équation (on précisera la ou les grandeurs physiques concernées).

□ **Q39** – Que représente physiquement V ?

□ **Q40** – Application numérique pour un cristal de silicium :

$a = 4,0 \cdot 10^{-10}$ m, $M_{Si} = 28$ g · mol⁻¹, $\alpha = 25$ N · m⁻¹. Calculer $f_M = \omega_M/2\pi$ et V . De quel type d'onde s'agit-il ?

3.2 Chaîne finie

La chaîne est à présent finie, limitée à $2N + 1$ atomes, identiques aux précédents, numérotés de $n = -N$ à $n = +N$. Les atomes aux extrémités de la chaîne, de longueur $L = 2Na$, sont maintenus fixes et on se propose d'étudier les modes de vibration de ce système d'oscillateurs couplés, sous la forme d'une onde stationnaire de pulsation ω , de vecteur d'onde k .

On se place encore dans l'approximation des milieux continus et on s'intéresse à l'analogie entre les modes stationnaires de la chaîne d'atomes et ceux de la corde de Melde.

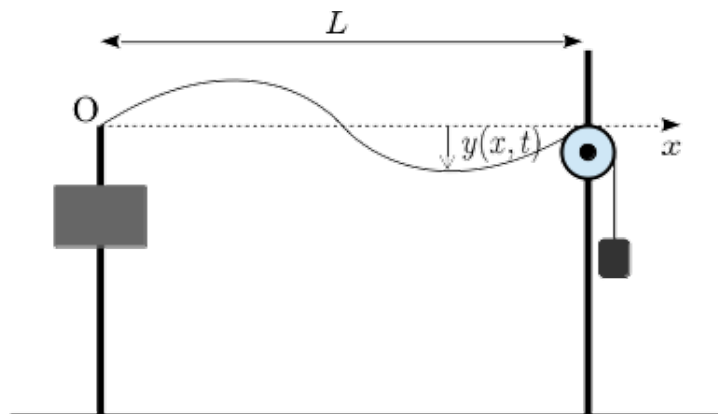


FIGURE 6

On étudie une corde infiniment souple de longueur L , de masse linéique μ , attachée à ses extrémités $x = 0$ et $x = L$ à des supports fixes dans le référentiel d'étude galiléen (voir figure 6), et sur laquelle s'exerce une tension T_0 . On note $y(x, t)$ le déplacement transversal de la corde par rapport à sa position au repos. On envisage les ondes stationnaires susceptibles d'exister sur cette corde.

- **Q41** – Dans le dispositif expérimental représenté figure 6, par quel moyen peut-on modifier la valeur de la tension T_0 ?
- **Q42** – Donner la définition générale d'une onde stationnaire et écrire la forme générale de $y(x, t)$ pour une telle onde sur la corde.
- **Q43** – Écrire les conditions aux limites imposées à la fonction $y(x, t)$ sur la corde de Melde et en déduire l'expression du module des vecteurs d'onde propres k_p de cette corde, en fonction de L et d'un entier naturel non nul p .
- **Q44** – Donner la relation entre k , ω et V_M célérité des ondes élastiques sur la corde. En déduire l'expression de la pulsation ω_p correspondant au mode p , en fonction de L et V_M .
- **Q45** – Expliciter la fonction $y_p(x, t)$, onde stationnaire correspondant au mode p .
- **Q46** – Définir la notion de nœud et de ventre de vibration et donner l'interprétation physique de p .
- **Q47** – Représenter sur le même graphe l'allure de $y_3(x, t)$ correspondant au mode $p = 3$ en fonction de $x \in [0, L]$, à différents instants.
- **Q48** – En reproduisant et complétant le tableau ci-dessous, expliciter l'analogie entre la chaîne d'atomes et la corde de Melde, de masse linéique μ , soumise à une tension T_0 .

	Chaîne d'atomes	Corde de Melde
Grandeur de propagation	$u(x, t)$	
Équation de propagation		
Conditions aux limites		
Vitesse de phase		$V_M = \sqrt{\frac{T_0}{\mu}}$

- **Q49** – En revenant à la chaîne d'atomes, utiliser l'analogie pour calculer les pulsations ω_p des modes propres de la chaîne d'atomes.
- **Q50** – Comparer les résultats de cette partie et ceux de la partie 3.1, on discutera en particulier l'influence des conditions aux limites.

4 Application : calcul de la capacité thermique des solides

L'étude des modes de vibration des réseaux cristallins est indispensable dans la description et le calcul de la capacité thermique des solides cristallins.

Dans un premier temps, on se propose dans cette partie, de mesurer la capacité thermique du cuivre.

On étudiera ensuite un modèle permettant de calculer la capacité thermique d'un solide cristallin, et retrouver en particulier la loi de Dulong et Petit.

Enfin, on verra comment la prise en compte des modes de vibration du réseau cristallin permet de modéliser correctement le comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température.

- **Q51** – Définir la capacité thermique molaire à volume constant C_{V_m} d'un système thermodynamique.

- **Q52** – Définir de même la capacité thermique molaire à pression constante C_{pm} .
- **Q53** – Dans l’approximation des solides incompressibles indilatables, quelle relation approchée peut-on écrire entre C_{Vm} et C_{pm} ? Donner, dans ce cadre, l’expression de l’énergie interne et de l’enthalpie molaires d’un solide.
- **Q54** – Définir la notion de système fermé et de système isolé.
- **Q55** – Définir la notion de transformation monobare et de transformation isobare.
- **Q56** – Énoncer le premier principe de la thermodynamique.
- **Q57** – Dans le cas d’un système fluide subissant une transformation monobare, avec équilibre mécanique avec l’extérieur dans les états initial et final, exprimer le premier principe de la thermodynamique à l’aide de la fonction d’état appropriée.

4.1 Mesure de la capacité thermique massique d’un solide

Afin de mesurer la capacité thermique massique du cuivre, on propose d’utiliser la méthode des mélanges. Le protocole expérimental est décrit dans le document 1, qu’on trouvera en fin d’énoncé.

- **Q58** – On note c la capacité thermique massique du cuivre, et c_{eau} celle de l’eau liquide. En justifiant soigneusement votre démarche, exprimer c en fonction de c_{eau} , T_1 , T_2 , T_f , m_1 , m_2 et m_c masse en eau du calorimètre (voir les notations sur le document 1). Effectuer l’application numérique avec un nombre raisonnable de chiffres significatifs. Les questions suivantes ont pour but de déterminer l’incertitude sur cette mesure.

Données numériques :

$m_1 = 202,60 \text{ g}$	$u_{m_1} = 0,10 \text{ g}$
$m_2 = 79,90 \text{ g}$	$u_{m_2} = 0,10 \text{ g}$
$T_1 = 22,07^\circ\text{C}$	$u_{T_1} = 0,15^\circ\text{C}$
$T_2 = 99,0^\circ\text{C}$	$u_{T_2} = 1,0^\circ\text{C}$
$T_f = 24,70^\circ\text{C}$	$u_{T_f} = 0,20^\circ\text{C}$
$c_{eau} = 4180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	

où on note u_g l’incertitude-type sur la mesure de la grandeur physique g .

Pour calculer l’incertitude-type sur la mesure de c par l’expérience décrite dans le document 1, on utilise le programme Python ci-dessous.

```

1 import numpy as np
2 import numpy.random as rd
3 import matplotlib.pyplot as plt
4
5 """
6 DOCUMENTATION :
7 La commande np.random.normal(m,s,N) renvoie une liste de N échantillons pris
  au hasard, correspondant à la réalisation d’une variable aléatoire
  gaussienne (loi normale), centrée autour de la valeur m et d’écart-type s
  .
8 La commande np.random.uniform(min,max,N) renvoie une liste de N échantillons
  pris au hasard, uniformément distribués (variable aléatoire suivant une
  loi uniforme) dans l’intervalle [min;max[.
9 """

```



```

10
11 # Entrée des différentes masses mesurées à la balance (en g)
12 m1 = 202.60 # masse d'eau dans le calorimètre
13 u_m1 = 0.10 # incertitude-type sur la mesure de m1
14
15 mc = 24.0 # valeur en eau du calorimètre
16 u_mc = 4.0 # incertitude-type sur la valeur en eau du calorimètre
17
18 m2 = 79.90 # masse de l'échantillon de cuivre
19 u_m2 = 0.10 # incertitude-type sur la masse de cuivre
20
21 # Entrée des valeurs des températures en Celcius:
22 T1 = 22.07 # température initiale de l'eau et du calorimètre
23 u_T1 = 0.15 # incertitude-type sur la mesure de T1
24
25 T2 = 99.0 # température initiale de l'échantillon de cuivre
26 u_T2 = 1.0 # incertitude-type sur la valeur de T2
27
28 Tf = 24.70 # température d'équilibre
29 u_Tf = 0.20 # incertitude-type sur la mesure de Tf
30
31 # Capacité thermique de l'eau (valeur tabulée) en J/(K.kg) :
32 c_eau = 4180
33
34 # Terme de températures
35 DT=(Tf-T1)/(T2-Tf)
36
37 # Terme de masses
38 DM = (m1+mc)/m2
39
40
41 # Simulation de N = 50000 mesures par la méthode Monte-Carlo
42 N =50000
43
44 m1_sim = np.random.uniform(m1-np.sqrt(3)*u_m1,m1+np.sqrt(3)*u_m1, N)
45 m2_sim = np.random.uniform(m2-np.sqrt(3)*u_m2,m2+np.sqrt(3)*u_m2, N)
46 mc_sim = np.random.uniform(mc-np.sqrt(3)*u_mc,mc+np.sqrt(3)*u_mc, N)
47
48 T1_sim = np.random.normal(T1,u_T1, N)
49 T2_sim = np.random.normal(T2,u_T2, N)
50 Tf_sim = np.random.normal(Tf,u_Tf, N)
51
52 # simulation des valeurs de c
53 c_sim = c_eau * (m1_sim+mc_sim)/m2_sim * (Tf_sim-T1_sim)/(T2_sim-Tf_sim)
54
55 # simulation sur le terme de températures
56 DT_sim = (Tf_sim-T1_sim)/(T2_sim-Tf_sim)
57
58 # simulation sur le terme de masses
59 DM_sim = (m1_sim+mc_sim)/m2_sim
60
61 # Analyse statistique des résultats de la simulation Monte-Carlo
62
63 c_moy = np.average(c_sim) # Calcul de la valeur moyenne de c_sim
64 u_c = np.std(c_sim,ddof=1) # Ecart-type sur c_sim
65
66 print('c={:3.2f} et u_c={:2.2f}'.format(c_moy, u_c))
67
68 DT_moy = np.average(DT_sim) # Moyenne du terme de températures DT

```

```

69 u_DT = np.std(DT_sim, ddof=1)      # Ecart-type du terme DT
70 u_DTrel = u_DT/DT_moy             # Incertitude relative
71 print('DT={:1.4f};u_DT={:1.4f};incertitude relative sur le terme DT={:2.2%}',
      .format(DT_moy, u_DT, u_DTrel))
72
73 DM_moy = np.average(DM_sim)       # Moyenne du terme de températures DM
74 u_DM = np.std(DM_sim, ddof=1)     # Ecart-type du terme DM
75 u_DMrel = u_DM/DM_moy            # Incertitude relative
76 print('DM={:1.3f};u_DM={:1.3f};incertitude relative sur le terme DM={:2.2%}',
      .format(DM_moy, u_DM, u_DMrel))

```

□ **Q59** – Expliquer en quelques lignes la méthode de Monte-Carlo mise en œuvre dans ce programme pour calculer la valeur de c et l’incertitude-type sur la mesure. Indiquer dans quelle(s) ligne(s) de ce programme cette méthode est mise en œuvre.

□ **Q60** – Indiquer quelle ligne du programme permet de déterminer le résultat de la mesure de c et quelle ligne permet d’obtenir l’incertitude-type sur cette mesure.

Le résultat de la compilation de ce programme est donné ci-dessous :

```

In [1]: (executing lines 1 to 76 of "Capacite_Cu_normale.py")
c=420.08 et u_c=42.03
DT=0.0354;u_DT=0.0035;incertitude relative sur le terme DT=9.84%
DM=2.836;u_DM=0.050;incertitude relative sur le terme DM=1.77%

```

□ **Q61** – Donner le résultat de la mesure de c par cette méthode, avec son incertitude-type.

□ **Q62** – Quelle est la source principale de l’incertitude sur la mesure? Que pourrait-on proposer pour améliorer la précision de la méthode des mélanges? Pour la réponse, on pourra se référer au résultat de la compilation.

4.2 Loi de Dulong et Petit - Oscillateurs classiques indépendants

En 1819, Pierre **Louis Dulong** et **Alexis Petit** mesurent la capacité thermique massique à pression constante c_p de divers corps simples à l’état solide.

Les 13 éléments étudiés (S, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Te, Pt, Au, Pb, Bi) ont une masse molaire M comprise entre 32 et 209 g · mol⁻¹. Leurs résultats montrent que, pour ces corps purs solides, le produit Mc_p est pratiquement indépendant de l’élément considéré et qu’il vaut $25 \pm 1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (à température ambiante). En divisant ce résultat par la constante universelle des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, on en déduit que la capacité thermique molaire à pression constante suit la loi :

$$C_{pm} \simeq 3R \quad (14)$$

Ceci constitue la **loi empirique de Dulong et Petit**.

Les mesures effectuées depuis, pour de nombreux solides, montrent que pour la grande majorité des éléments la loi de Dulong et Petit est assez bien vérifiée à température ambiante :

$$C_{pm} \in [23; 28] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (15)$$

C'est ce que montre le graphe de la figure 7, construit à partir de données issues du CRC Handbook of Chemistry and Physics.

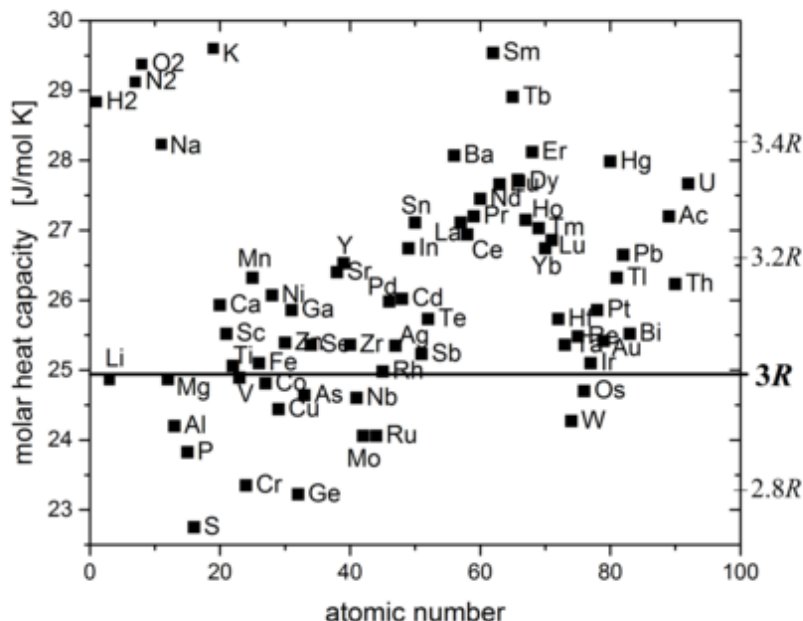


FIGURE 7 – Capacités thermiques molaires de corps purs.

L'objectif de cette partie est d'étudier un modèle permettant de retrouver cette loi empirique.

Le système cristallin est constitué d'atomes liés entre eux dans un réseau à 3 dimensions. Il s'agit donc d'une généralisation à 3 dimensions de la situation décrite dans la partie 3. Dans un premier temps, on peut décrire le solide comme un ensemble de $3N$ oscillateurs harmoniques indépendants à 1 dimension, modélisant les mouvements de vibration des N atomes dans les 3 directions de l'espace supposées indépendantes. On suppose que ces oscillateurs constituent un système thermodynamique en équilibre thermique avec un thermostat à la température T .

□ **Q63** – On considère un système de N particules d'un gaz parfait monoatomique à la température T . Donner l'expression de l'énergie cinétique moyenne d'une particule $\langle E_c \rangle$ en fonction de T , température cinétique, et de la constante de Boltzmann k_B .

Chaque particule d'un tel système possède 3 degrés de liberté dits quadratiques, puisque son énergie peut s'écrire sous la forme de la somme de 3 termes quadratiques :

$$E = E_c = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \quad (16)$$

où v_x , v_y et v_z sont les composantes du vecteur vitesse de la particule selon les trois axes des coordonnées cartésiennes.

□ **Q64** – Quelles relations relient les valeurs moyennes de ces trois termes quadratiques dans le modèle du gaz parfait ?

□ **Q65** – Dédurre des deux questions précédentes que la valeur moyenne d'un terme quadratique de l'énergie vaut $\frac{1}{2}k_B T$. Ceci constitue le théorème d'équipartition et est généralisable à tout terme quadratique de l'énergie.

On considère maintenant un oscillateur harmonique à 1 dimension, de masse m , dont la position est régie par l'équation différentielle :

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad (17)$$

□ **Q66** – Exprimer l'énergie mécanique de cet oscillateur en fonction de x , \dot{x} , m et ω_0 .

□ **Q67** – En utilisant le théorème d'équipartition, montrer que l'énergie moyenne d'un atome du réseau vaut : $\langle \mathcal{E}_{\text{at}} \rangle = 3k_B T$.

□ **Q68** – On définit l'énergie interne U du système par l'énergie moyenne du système des N atomes. Donner l'expression de U et en déduire l'énergie interne molaire U_m .

□ **Q69** – Dédurre de la question précédente la capacité thermique molaire C_{V_m} du cristal dans le cadre du modèle classique décrit ici. Conclure.

□ **Q70** – Comparaison aux résultats expérimentaux :

Le modèle proposé ici est-il compatible avec la valeur expérimentale de la capacité thermique massique c du cuivre, obtenue dans la partie 4.1 ? Justifier votre réponse.

4.3 Modèle d'Einstein : oscillateurs quantiques indépendants

Comme le montre la figure 7, certains solides ne suivent pas la loi de Dulong et Petit. D'autre part, même ceux qui suivent cette loi à température ambiante, s'en éloignent fortement à plus basse température (voir figure 8).

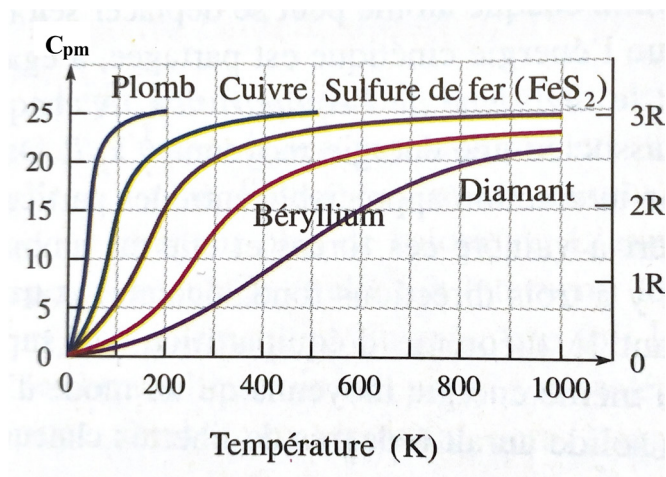


FIGURE 8 – Capacités thermiques molaires de corps purs en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ en fonction de la température.

En effet, à l'échelle de l'atome, la description classique n'est plus valable et il faut faire appel à la mécanique quantique. L'énergie d'un oscillateur, comme celui évoqué dans la partie 4.2, est quantifiée, et, en utilisant la loi statistique de Boltzmann, on peut montrer que l'énergie moyenne d'un tel oscillateur s'écrit :

$$\langle \mathcal{E}_{\text{osc}} \rangle = \frac{\frac{\hbar\omega_0}{2}}{\tanh\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)} \quad (18)$$

où $\tanh(x)$ désigne la tangente hyperbolique de x (voir formulaire pour les fonctions hyperboliques) et \hbar désigne la constante de Planck réduite.

□ **Q71** – On définit l'énergie interne U du système par l'énergie moyenne des $3N$ oscillateurs : $U = 3N\langle \mathcal{E}_{\text{osc}} \rangle$. Calculer l'énergie interne molaire U_m et en déduire que la capacité thermique molaire du matériau C_{V_m} s'écrit sous la forme :

$$C_{V_m} = \alpha R \left[\frac{\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)} \right]^\beta \quad (19)$$

où $\sinh(x)$ désigne le sinus hyperbolique de x (voir formulaire). Donner les valeurs des coefficients α et β .

□ **Q72** – On définit la température d'Einstein T_E par : $k_B T_E = \hbar\omega_0$. Montrer alors que C_{V_m} s'exprime par :

$$C_{V_m} = R F(u) \quad (20)$$

en fonction de la variable $u = T/T_E$. On explicitera la fonction universelle $F(u)$, indépendante du matériau considéré. Le tracé de la courbe donnant $F(u)$ est fourni figure 9.

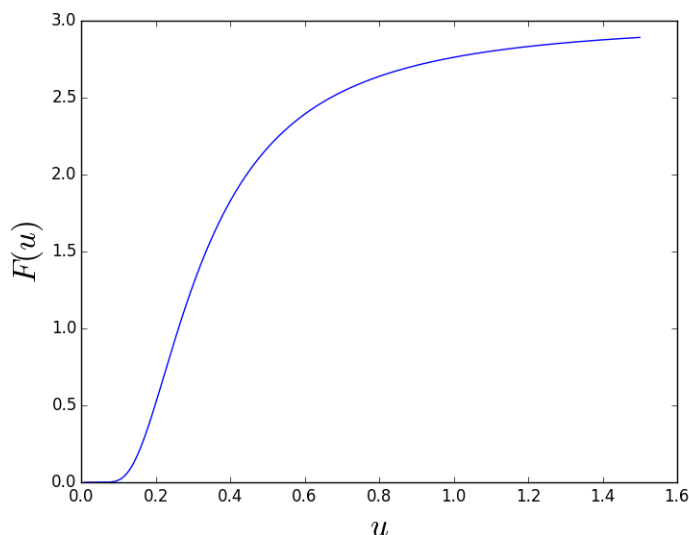


FIGURE 9

Comparaison aux résultats expérimentaux :

La figure 10 du document 2 (voir en fin d'énoncé) propose un graphe rassemblant des valeurs expérimentales de la capacité thermique du cuivre, mesurées à des températures comprises entre 120 K et 300 K (Source American Journal of Physics, W.Mahmood, M.Anwar, W.Zia, 2011), ainsi qu'un ajustement sur ces données selon le modèle d'Einstein.

□ **Q73** – Le modèle d'Einstein est-il compatible avec les valeurs expérimentales issues de cette expérience sur la plage de température [120 K; 300 K] ? Justifier précisément votre réponse.

□ **Q74** – Exploiter le graphe de la figure 10 pour déduire une valeur de la température d'Einstein du cuivre. On donne la valeur de la fonction F pour $u = 1$: $F(1) = 2,76$. On ne cherchera pas à donner l'incertitude-type sur la valeur de T_E mais on exprimera la valeur trouvée avec un nombre raisonnable de chiffres significatifs.

Pour le cuivre, la valeur de T_E communément admise est de 248 K (C.Kittel *Introduction à la physique de l'état solide*).

4.4 Modèle de Debye

A basse température, on observe expérimentalement que C_{V_m} est proportionnel à T^3 . Le modèle d'Einstein ne convient pas car il postule l'indépendance des oscillateurs harmoniques, alors que ceux-ci sont couplés et font apparaître des modes de vibration, comme vu à la partie 3.

Des considérations de physique statistique permettent d'obtenir l'expression de C_{V_m} dans le modèle de Debye :

$$C_{V_m} = 9R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (21)$$

où T_D est une température caractéristique du matériau, appelée température de Debye. Pour le cuivre, la valeur communément admise est de $T_D = 343$ K (C.Kittel *Introduction à la physique de l'état solide*).

Dans la limite des basses températures, limite qu'on précisera, donner l'expression de C_{V_m} en fonction de T .

On donne :

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15} \quad (22)$$

□ **Q75** – Ce modèle permet-il d'expliquer les résultats expérimentaux, en particulier le fait que C_{V_m} est proportionnel à T^3 ?

□ **Q76** – Dans la limite des hautes températures, limite qu'on précisera, simplifier l'intégrale de la relation 21 et montrer qu'on retrouve alors la loi de Dulong et Petit.

En conclusion, la prise en compte des modes de vibration du réseau cristallin apporte une amélioration par rapport au modèle d'Einstein, et est indispensable dans le domaine des très basses températures.

Document 1

Protocole de mesure de capacité thermique Méthode des mélanges

Cette méthode nécessite un matériel simple et peut être mise en œuvre dans le cadre de travaux pratiques au lycée ou en CPGE.

1 - Matériel

On dispose du matériel suivant :

- ⇒ un calorimètre de masse en eau $m_c = 24,0 \pm 4,0$ g. On rappelle que la masse en eau du calorimètre est définie comme le rapport entre sa capacité thermique et la capacité thermique massique de l'eau liquide. Cette masse en eau a été mesurée lors d'expériences précédentes.
- ⇒ béciers
- ⇒ un agitateur chauffant
- ⇒ une pièce de cuivre de masse m_2 (masse mesurée à la balance)
- ⇒ deux thermocouples
- ⇒ une balance

2 - Protocole proposé

On introduit une masse m_1 d'eau à température ambiante dans le calorimètre et on attend 15 minutes la mise à l'équilibre thermique de l'ensemble. Parallèlement, on immerge l'échantillon de cuivre dans un bécier rempli d'eau placé sur l'agitateur chauffant. On chauffe l'ensemble en agitant jusqu'à la température T_2 . La géométrie de l'échantillon de cuivre permet de faire l'hypothèse que l'équilibre thermique entre le solide et l'eau dans laquelle il est plongé est très rapidement atteint.

Lorsque la température T_2 est atteinte, l'échantillon de cuivre est sorti du bain chaud, et plongé immédiatement dans le calorimètre. On ferme alors le calorimètre avec son couvercle isolant.

Avant l'ajout de l'échantillon de cuivre, le calorimètre et son contenu sont à la température T_1 . Une fois l'échantillon ajouté, on mesure au bout de 5 minutes la température d'équilibre T_f .

Modèle d'Einstein

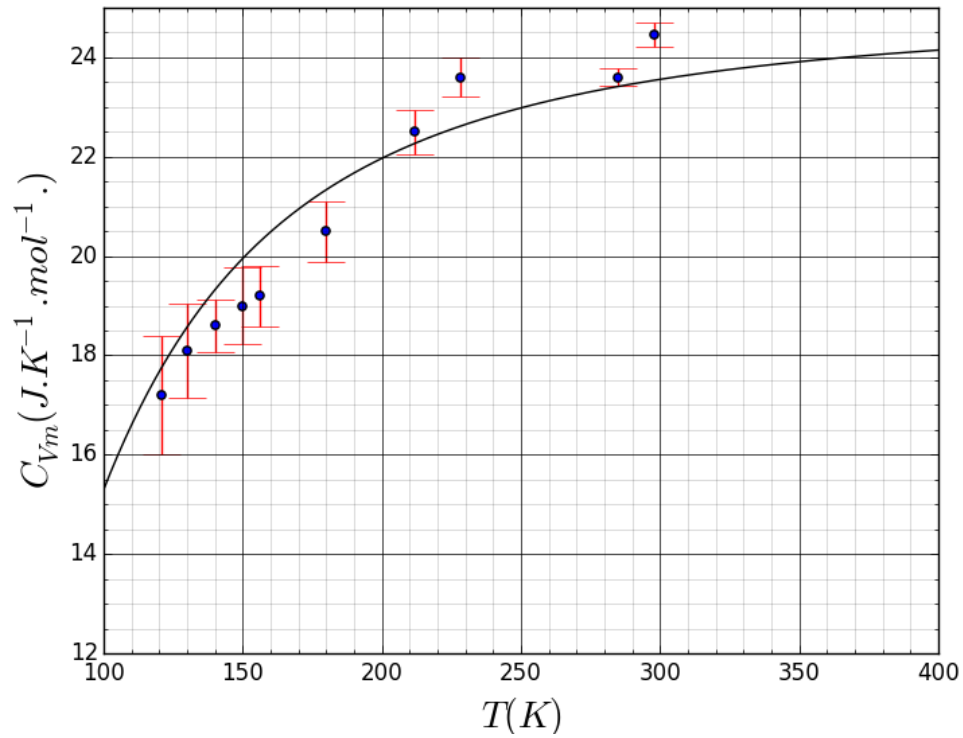


FIGURE 10 – Valeurs expérimentales (points avec barres d'erreur) de la capacité thermique molaire du cuivre et courbe (trait plein) issue d'un ajustement du modèle d'Einstein. Les barres d'erreur représentent les incertitudes-types sur les mesures.