

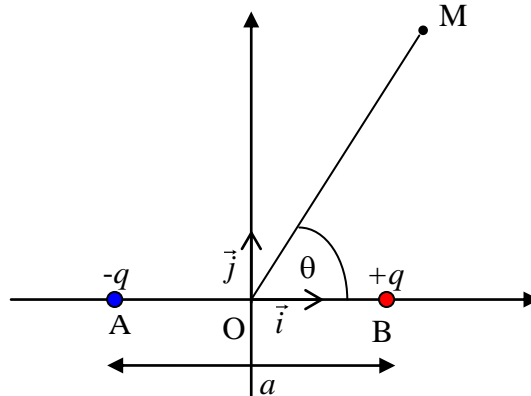
Exercice 1 : Calcul de l'énergie de cohésion d'un cristal moléculaire - Application au CO₂

Partie A : Interaction entre deux dipôles électrostatiques

1.a. Le potentiel au point M :

$$V(M) = \frac{-q}{4\pi\epsilon_0 AM} + \frac{q}{4\pi\epsilon_0 BM}$$

$$V(M) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{BM - AM}{AM \times BM} \right)$$



Dans les triangle OAM et OBM :

$$AM^2 = r^2 + \frac{a^2}{4} + ar \cos \theta$$

$$BM^2 = r^2 + \frac{a^2}{4} - ar \cos \theta$$

$$AM = r \left(1 + \frac{a \cos \theta}{r} + \frac{a^2}{4r^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$BM = r \left(1 - \frac{a \cos \theta}{r} + \frac{a^2}{4r^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Puisque $a \ll r$, on effectue un développement limité de la racine carré au premier ordre ce qui donne :

$$AM \approx r \left(1 + \frac{a \cos \theta}{2r} \right)$$

$$BM \approx r \left(1 - \frac{a \cos \theta}{2r} \right)$$

$$AM \times BM \approx r^2$$

D'où :

$$V = \frac{qa \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

b. On rappelle que $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}V$,

$$\vec{E} = -\frac{\partial V}{\partial r} \vec{e}_r - \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial \theta} \vec{e}_\theta$$

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2p \cos \theta}{r^3} \vec{e}_r + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p \sin \theta}{r^3} \vec{e}_\theta$$

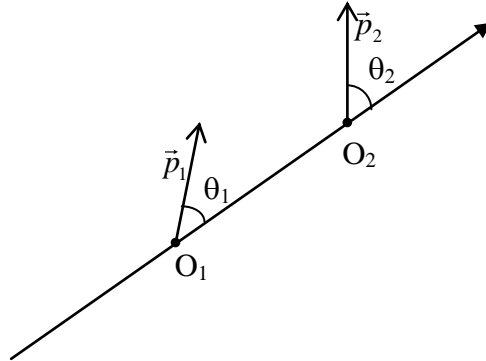
c. L'énergie potentielle d'un dipôle placé dans un champ électrique extérieur \vec{E}_0 :

$$U_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}_0$$

d. Le couple $\vec{\Gamma}$ qu'exerce ce champ sur le dipôle \vec{p} :

$$\vec{\Gamma} = \vec{p} \wedge \vec{E}_0$$

2. Considérons les deux dipôles de moments dipolaires \vec{p}_1 et \vec{p}_2 :



a. L'énergie potentielle des deux dipôles est :

$$U_p = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1 = -(p_2 \cos \theta_2 E_{1r} + p_2 \sin \theta_2 E_{1\theta})$$

En remplaçant les coordonnées polaires du vecteur \vec{E}_1 par leur valeurs on obtient :

$$U_p = -\frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2)$$

b. Les couples $\vec{\Gamma}_1$ et $\vec{\Gamma}_2$ sont perpendiculaires au plan contenant les deux dipôles :

$$\Gamma_1 = -\frac{\partial U_p}{\partial \theta_2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_1 p_2}{r^3} (2 \cos \theta_1 \sin \theta_2 + \sin \theta_1 \cos \theta_2)$$

$$\Gamma_2 = -\frac{\partial U_p}{\partial \theta_1} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_1 p_2}{r^3} (2 \sin \theta_1 \cos \theta_2 + \cos \theta_1 \sin \theta_2)$$

c. Les positions d'équilibre correspondent à :

$$\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0$$

Soit :

$$\begin{cases} \Gamma_1 + \Gamma_2 = 0 \\ \Gamma_1 - \Gamma_2 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sin(\theta_1 + \theta_2) = 0 \\ \sin(\theta_1 - \theta_2) = 0 \end{cases}$$

L'équilibre est stable si U_p est négative.

θ_2 ↓	$\theta_1 \rightarrow$	0	$\frac{\pi}{2}$	π	$\frac{3\pi}{2}$
0		stable		instable	
$\frac{\pi}{2}$			instable		stable
π		instable		stable	
$\frac{3\pi}{2}$			stable		instable

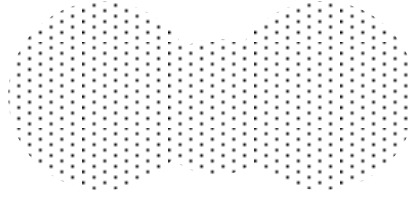
3. Deux cas peuvent se présenter :

① Cristal formé d'une molécule polaire

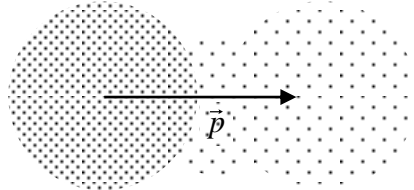
Dans ce cas chaque moment dipolaire va interagir avec les champs électriques créés par les autres moments dipolaire.

② Cristal atomique ou molécule apolaire

A cause du mouvement des électrons autour du noyau la distribution de charge électronique change au cours du temps comme le montre la figure suivante pour le CO_2 :



A la date t , la densité électronique au niveau de la molécule est uniforme, le moment dipolaire $\vec{p} = \vec{0}$.



A une date t' , la densité électronique au niveau de la molécule n'est plus uniforme, un moment dipolaire $\vec{p} \neq \vec{0}$ est alors induit qui produira un champ électrique \vec{E} au centre d'une autre molécule de CO_2 . Ce champ engendrera un moment dipolaire instantané \vec{p}' ce qui entraînera une interaction entre les deux moments \vec{p} et \vec{p}' conformément à ce qui a été décrit dans les questions précédentes.

4. On a :

$$E_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2p_1}{r^3}$$

$$p_2 = \alpha E_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\alpha p_1}{r^3}$$

D'après la question 2.a :

$$U_{\text{attractive}} = -\frac{2p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} = -\frac{4\alpha p^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6}$$

$$U_{\text{attractive}} = -\frac{C}{r^6}$$

La constante C est donnée par :

$$C = \frac{4\alpha p^2}{(4\pi\epsilon_0)^2}$$

4. En négligeant l'énergie cinétique et les vibrations des deux dipôles, On a :

$$U_T(r) = -\frac{C}{r^6} + \frac{D}{r^{12}}$$

5. a. On a :

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} \right]$$

D'après la question 4 :

$$U(R) = -\frac{C}{R^6} + \frac{D}{R^{12}}$$

En identifiant les deux expressions :

$$\begin{cases} C = 4\epsilon\sigma^6 \\ D = 4\epsilon\sigma^{12} \end{cases}$$

Ce qui donne :

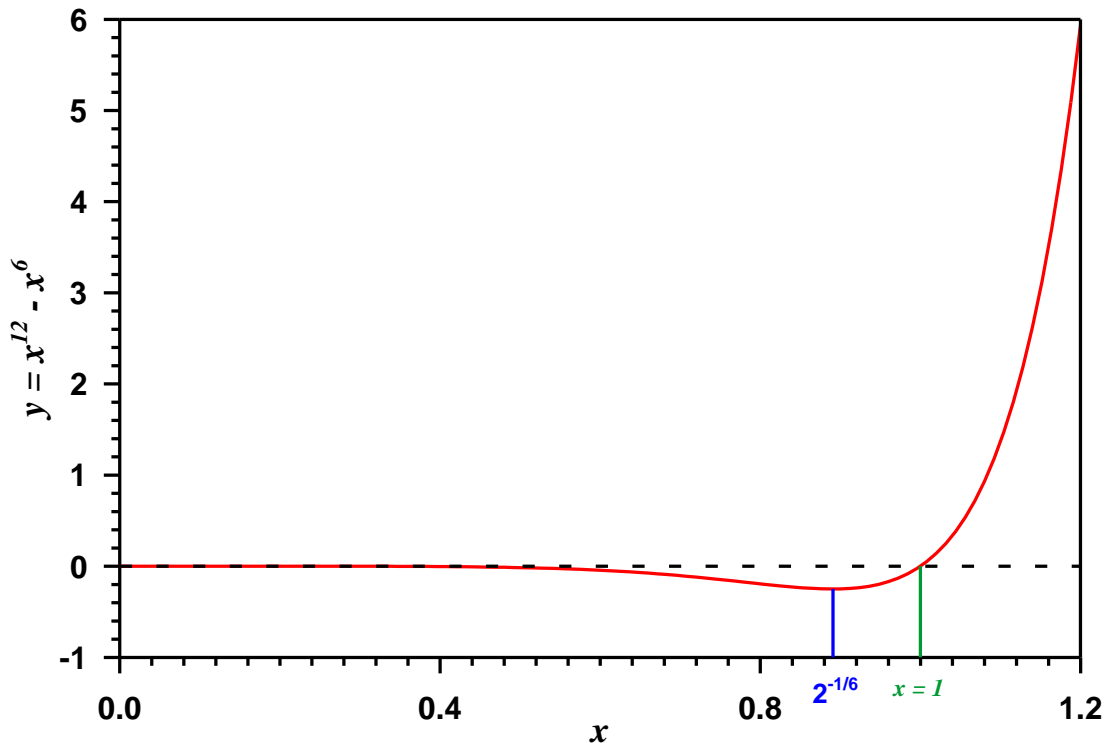
$$\begin{cases} \sigma = \left(\frac{D}{C}\right)^{\frac{1}{6}} \\ \varepsilon = \frac{C^2}{4D} \end{cases}$$

b. Tracé de l'allure de la courbe :

$$\frac{U(R)}{4\varepsilon} = f\left(\frac{\sigma}{R}\right)$$

On pose :

$$\begin{aligned} \frac{U(R)}{4\varepsilon} &= y \\ x &= \frac{\sigma}{R} \end{aligned}$$



L'évolution de l'interaction évolue de la manière suivante :

- Lorsque les deux molécules sont éloignées $R = \infty$ ($x = 0$), dans ce cas le potentiel est nul ;
- quand la distance R diminue (x croît) l'énergie potentielle est négative (attractive) diminue et passe par un minimum pour $x = 2^{-\frac{1}{6}}$ qui correspond à la position d'équilibre ;
- pour $2^{-\frac{1}{6}} \leq x \leq 1$, R décroît de $2^{\frac{1}{6}}\sigma$ à σ , l'énergie potentielle d'attraction diminue et l'énergie de répulsion augmente ;
- à partir de $x = 1$ ($R = \sigma$) l'énergie potentielle devient positive il y a répulsion.

6. Soit r_{ij} la distance entre deux molécules i et j et R la distance entre les premiers proches voisins et N le nombre d'éléments du cristal.

a. On pose :

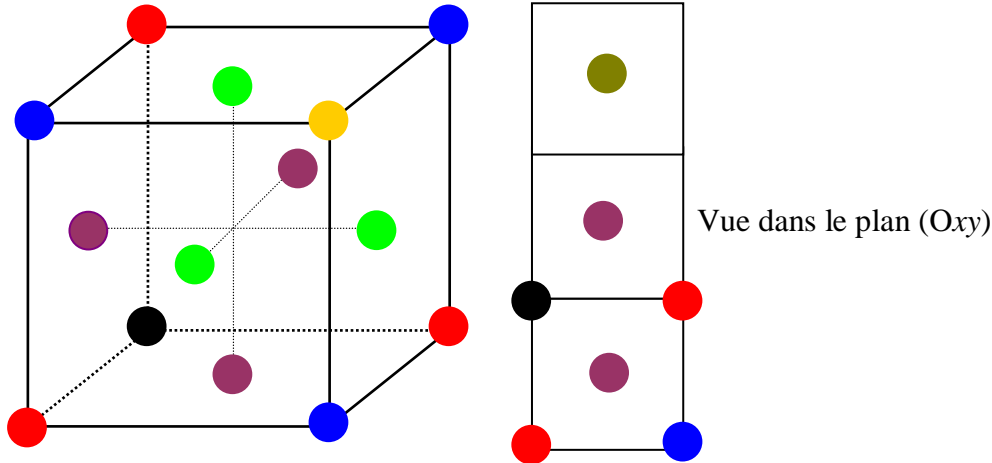
$$r_{ij} = p_{ij} \times R$$

$$U_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\sigma^{12} \left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^{12} - \sigma^6 \left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^6 \right]$$

$$U_{Totale} = \frac{4\varepsilon N \sigma^{12}}{R^{12}} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{j=\infty} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{12} - \frac{4\varepsilon N \sigma^6}{R^6} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{j=\infty} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^6$$

$$U_{Totale} = \frac{2\varepsilon N \sigma^{12}}{R^{12}} \sum_{j=1}^{j=\infty} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{12} - \frac{2\varepsilon N \sigma^6}{R^6} \sum_{j=1}^{j=\infty} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^6$$

b. Pour un réseau c.f.c, la contribution des proches voisins dans le premier cube :



Couleur	Ordre	\vec{R}_j	$\ \vec{R}_j\ $	Nombre	p_j
●	0	(0,0,0)	0	0	
●	1	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	12	1
●	2	(1,0,0)	1	6	$\sqrt{2}$
●	3	$\left(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$	24	$\sqrt{3}$
●	4	(1,1,0)	$\sqrt{2}$	12	2
●	5	$\left(-\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$	$\frac{\sqrt{10}}{2}$	24	$\sqrt{5}$
●	6	(1,1,1)	$\sqrt{3}$	8	$\sqrt{6}$

$$A_6^6 = 12 \times \left(\frac{1}{1}\right)^6 + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^6 + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^6 + 12 \times \left(\frac{1}{2}\right)^6 + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{5}}\right)^6 + 8 \times \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^6 = 14.05543$$

$$A_{12}^6 = 12 \times \left(\frac{1}{1}\right)^{12} + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{12} + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^{12} + 12 \times \left(\frac{1}{2}\right)^{12} + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{5}}\right)^{12} + 8 \times \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)^{12} = 12.13131$$

c. On a :

$$A_6^\infty = \sum_{j=1}^{j=\infty} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^6 = 14,45392$$

$$A_{12}^\infty = \sum_{j=1}^{j=\infty} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{12} = 12,13188$$

On déduit que :

$$\frac{A_6^\infty - A_6^6}{A_6^\infty} = 2.8\%$$

$$\frac{A_{12}^\infty - A_{12}^6}{A_{12}^\infty} = 0.005\%$$

Au vu des écarts relatif obtenus on conclue que la convergence des termes en $(1/p_j)^6$ et $(1/p_j)^{12}$ est très rapide et que seuls les éléments se trouvant dans les 8 premiers cubes entourant un élément apportent l'essentiel de la contribution à l'énergie totale.

d. L'énergie totale d'interaction s'écrit :

$$U_{\text{Totale}} = \frac{2\varepsilon N \sigma^{12}}{R^{12}} A_{12} - \frac{2\varepsilon N \sigma^6}{R^6} A_6$$

A l'équilibre, elle est minimale et $\frac{dU_{\text{Totale}}}{dR} = 0$ pour $R = R_0$.

$$\frac{dU_{\text{Totale}}}{dR} = \frac{12\varepsilon \sigma^6}{R^7} \left[A_6 - 2A_{12} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

Puisque R_0 est la solution de l'équation $\frac{dU_{\text{Totale}}}{dR} = 0$, On obtient :

$$\frac{R_0}{\sigma} = \left(\frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{\frac{1}{6}}$$

$$\frac{R_0}{\sigma} = 1,09012$$

e. L'expression de $U_{\text{Totale}}(R)$ au zéro absolu et sous pression nulle :

$$U_{\text{Totale}} = 2N\varepsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

Et, pour $R = R_0$:

$$U_{\text{Totale}} = -8,6N\varepsilon$$

Partie B : Application au CO_2

Les coordonnées du point critique : P_c, V_c, T_c :

P_c (10^5 Pa)	73,80
V_c ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	94,34
T_c (K)	304,18

$$\varepsilon = \frac{k_B T_c}{1,2593}$$

1.a. Calcul de σ :

$$\sigma = 0,809 \sqrt[3]{V_c}$$

$$\sigma = 4,36 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

b. La valeur de R_0 :

$$R_0 = 1,09012 \times \sigma$$

$$R_0 = 475 \text{ pm}$$

c. On peut déduire le paramètre du réseau à partir des données de l'exercice 2 de la série :

$$a = \left(\frac{4M}{\rho N_A} \right)^{\frac{1}{3}} = 572 \text{ pm}, R_0 = 405 \text{ pm}.$$

On calcule l'écart relatif entre les deux valeurs : $\frac{|R_0 - R_{0_{calculée}}|}{R_{0_{calculée}}} = 15\%$

L'écart entre les valeurs de R_0 et $R_{0_{calculée}}$ peut être expliqué par le fait que la valeur déduite du potentiel de Lennard-Jones a été calculée à $T = 0\text{ °K}$ en supposant que la structure la plus stable est c.f.c alors que des calculs montrent qu'à 0 °K la structure h.c doit avoir une énergie plus basse.

2.a. Calcul de ε :

$$\varepsilon = \frac{k_B T_c}{1.2593}$$

$$\varepsilon = 3,3348 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

b. La valeur de l'énergie de cohésion par mole de la carboglace :

$$U_{Totale} = -1,73 \cdot 10^4 \text{ J}$$

c. La valeur expérimentale déterminée dans l'exercice 2 de la série 4 de TD est égale à $-2,5 \cdot 10^4 \text{ J}$. L'écart relatif entre les deux valeurs est :

$$\frac{\Delta U}{U} = 31\%$$

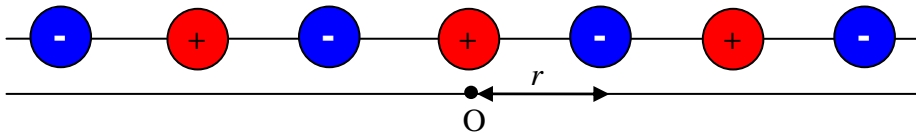
La comparaison directe des valeurs est impossible vu que dans le calcul précédent :

- la pression était supposée nulle ;
- l'énergie cinétique était aussi supposée nulle ;
- la température étant considérée nulle, on a négligé les vibrations du réseau.

Les corrections des différents termes peuvent être calculées et ont pour effet de réduire l'énergie potentielle calculée de 25% à 30%.

Exercice 2 : Module de compression d'un cristal ionique linéaire

Soit une ligne linéaire de $2N$ ions équidistants de r et de charges alternativement égales à $\pm q$.



Soit r_p la distance entre l'ion placé à l'origine et l'ion p :

$$r_p = pr \quad p \in \mathbb{N}$$

1. L'énergie potentielle de l'ion placé à l'origine est égale à :

$$U_0 = q_0 \sum_{p>0} V_p = 2q \sum_{p=1}^{+\infty} \frac{(-1)^p q}{4\pi\epsilon_0 r_p} = \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{p=1}^{+\infty} \frac{(-1)^p}{p}$$

$$\alpha = \sum_{p=1}^{+\infty} \frac{(-1)^p}{p}$$

est la constante de Madelung du cristal, d'où :

$$U_0 = 2\alpha \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

2. L'expression du développement en série entière au voisinage de 0 de la fonction $\ln(1+x)$:

$$\ln(1+x) = \sum_{p=1}^{+\infty} \frac{(-1)^{p+1}}{p} x^p$$

3. On en déduit :

$$\alpha = -\ln 2$$

4. L'expression de l'énergie de répulsion U_R :

$$U(r) = \frac{2D}{r^n}$$

5. On déduit l'expression de l'énergie à totale :

$$U_{\text{totale}}(r) = 2N \left(\frac{D}{r^n} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \ln 2 \right)$$

6. Soit r_0 la distance à l'équilibre entre proches voisins, alors :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 0$$

Ce qui donne :

$$D = \frac{q^2 r_0^{n-1} \ln 2}{4\pi\epsilon_0 n}$$

On en déduit :

$$U_{\text{totale}}(r_0) = 2N \frac{q^2 \ln 2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

7. Soit une compression du cristal qui transforme r_0 en $r_0(1-\delta)$, d'après le premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta U_{\text{totale}} = W_c + Q_c$$

La transformation étant adiabatique, on déduit :

$$W_c = \Delta U_{\text{totale}} = U_{\text{totale}}(r_0(1-\delta)) - U_{\text{totale}}(r_0)$$

On remplace chaque expression par sa valeur et on déduit :

$$W_c = \frac{2Nq^2 \ln 2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(\frac{1}{n} \left(\frac{1}{(1-\delta)^n} - 1 \right) + \frac{\delta}{1-\delta} \right)$$

δ étant petit on fait un développement à l'ordre 2 du terme $\frac{1}{(1-\delta)^n}$, ce qui donne :

$$\frac{1}{(1-\delta)^n} \approx 1 + n\delta + \frac{n(n+1)}{2} \delta^2$$

$$W_c \approx \frac{Nq^2 \ln 2}{4\pi\epsilon_0 r_0} (n-1) \delta^2$$

$$W_c = \frac{1}{2} C (r_0 \delta)^2$$

avec :

$$C = \frac{2Nq^2 (n-1) \ln 2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3}$$

Analogie mécanique :

L'analyse dimensionnelle de la constante C :

$$[C] = \left[\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} \right] \times \left[\frac{1}{r_0} \right] = [F] \cdot L^{-1}$$

La constante C s'exprime en $N \cdot m^{-1}$, elle est donc équivalente à la constante de raideur d'un ressort. En mécanique on montre que le travail de compression d'un ressort dont l'allongement passe de 0 (allongement à l'équilibre) à une valeur x s'écrit :

$$W_c = \frac{1}{2} k x^2$$

Les deux expressions sont parfaitement analogues.