

DYNAMIQUE DE MOLECULES DIATOMIQUES

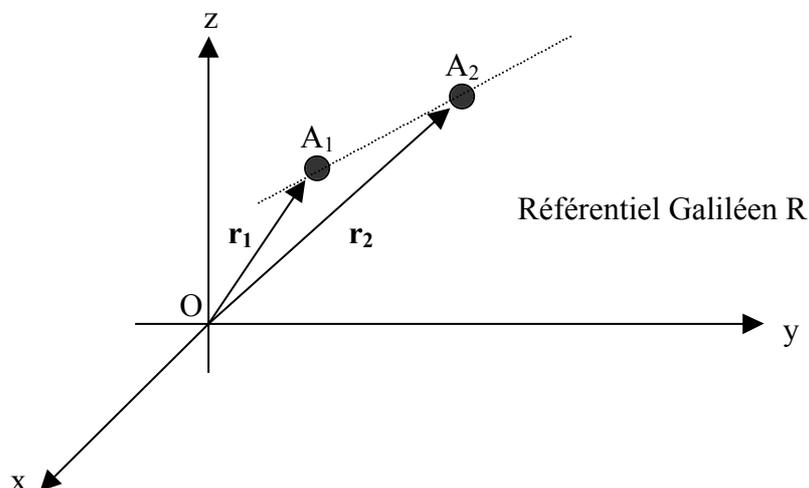
Note au candidat

- La calculatrice programmable ou non est **interdite**. Les applications numériques demandées peuvent être traitées à la main.
- Les vecteurs sont notés en caractères **gras**
- La dérivée par rapport au temps d'une variable v est notée \dot{v} , sa dérivée seconde, \ddot{v} .
- Le sujet est divisé en 7 parties interdépendantes mais le candidat pourra admettre les résultats fournis dans l'énoncé pour traiter les questions ultérieures. Les parties 5, 6 et 7 sont cependant en large partie indépendantes des parties précédentes.

Introduction

Dans ce problème, on s'intéresse aux mouvements d'une molécule diatomique, notée A_1A_2 . On étudiera le cas où cette molécule est isolée (parties 1 à 3) puis lorsqu'elle interagit avec un champ électromagnétique (partie 4). Enfin on s'intéressera à une méthode expérimentale permettant de mesurer une grandeur caractéristique de la dynamique de cette molécule (partie 5), méthode que l'on appliquera au suivi d'une réaction chimique (partie 6). Enfin on finira par une étude thermodynamique de cette réaction chimique (partie 7).

Une molécule diatomique peut être assimilée à un système mécanique constitué de deux points matériels A_1 et A_2 de masses respectives m_1 et m_2 situés dans un référentiel R galiléen aux positions définies par les vecteurs \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 (cf. figure ci-dessous). Les quantités de mouvement de A_1 et A_2 sont notées respectivement \mathbf{p}_1 et \mathbf{p}_2 . Ces deux points matériels sont soumis à des forces d'interaction dérivant d'une énergie potentielle $V(r)$, où r est la norme de $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$: la force \mathbf{F}_1 créée par A_2 et s'exerçant sur A_1 s'écrit donc $\mathbf{F}_1 = -\frac{dV}{dr} \mathbf{u}_r$ où \mathbf{u}_r est le vecteur unitaire porté par la droite (A_1A_2) et dirigé de A_2 vers A_1 (de sorte que l'on peut écrire $\mathbf{r} = r \cdot \mathbf{u}_r$).



Dans les parties 1 à 3, les deux points matériels A_1 et A_2 sont uniquement soumis aux forces d'interaction dérivant de l'énergie potentielle $V(r)$.

1 Point matériel fictif A

- 1.1 Donner la définition et un exemple de référentiel approximativement galiléen.
- 1.2 Donner l'expression de la force \mathbf{F}_2 créée par A_1 et s'exerçant sur A_2 .
- 1.3 Déterminer l'expression de \mathbf{r}_G , position du centre de masse G du système, en fonction de \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 dans le référentiel R.
- 1.4 Déterminer la quantité de mouvement \mathbf{p}_G de G affecté de la masse $m = m_1 + m_2$ en fonction de \mathbf{p}_1 et \mathbf{p}_2 . Que peut-on dire de \mathbf{p}_G ? Conclure sur le mouvement de G dans R.
- 1.5 Exprimer les vecteurs \mathbf{GA}_1 et \mathbf{GA}_2 en fonction de \mathbf{r} .
- 1.6 Appliquer la relation fondamentale de la dynamique aux points matériels A_1 et A_2 et en combinant ces deux relations, montrer que \mathbf{r} vérifie l'équation différentielle suivante :
$$\mu \ddot{\mathbf{r}} = -\frac{dV}{dr} \mathbf{u}_r$$
 avec $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$.

On définit un point matériel fictif A de position $\mathbf{GA} = \mathbf{r}$ et de masse μ . Les trajectoires de A_1 et A_2 autour de G se déduisent de celle de A par partir des résultats établis à la question 1.5. On admettra donc que le mouvement de A_1 et A_2 dans le référentiel du centre de masse R_G se déduit de celui du point matériel A soumis à la force \mathbf{F}_1 .

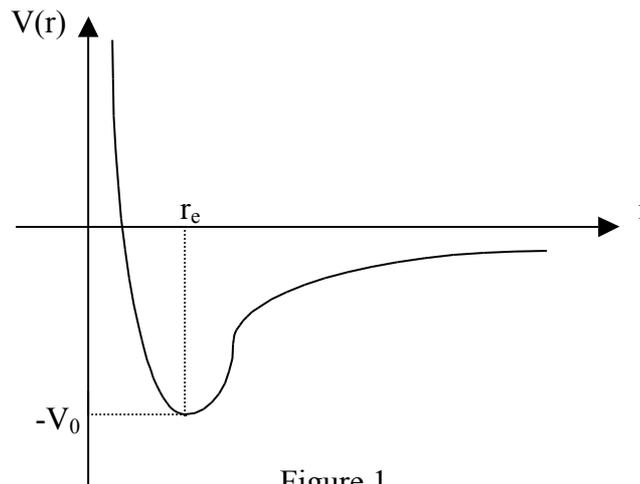
- 1.7 Montrer que dans le référentiel R_G du centre de masse, le moment cinétique par rapport à G du système des deux points matériels A_1 et A_2 est égal au moment cinétique par rapport à G du point matériel fictif A.
- 1.8 Montrer que dans le référentiel R_G , l'énergie cinétique du système des deux points matériels A_1 et A_2 est égale à l'énergie cinétique du point matériel fictif A.

Dans les parties 2 à 4, on se placera dans le référentiel R_G du centre de masse G .

2 Approximation de l'énergie potentielle d'interaction $V(r)$

L'énergie potentielle $V(r)$ est représentée graphiquement sur la figure 1. On étudie uniquement les mouvements du système lorsque r reste proche de r_e , valeur pour laquelle $V(r)$ est minimum et est égale à $-V_0$.

- 2.1 Quel est l'état du système lorsque $r = r_e$?
- 2.2 A partir d'un développement limité au deuxième ordre de $V(r)$ autour du point $(r_e, -V_0)$, déterminer une expression approchée de $V(r)$ pour r proche de r_e . On note $k = \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r=r_e}$.
Quelle est l'unité de k ?
- 2.3 A partir de l'expression précédente de $V(r)$, déterminer l'expression de la force \mathbf{F}_1 à laquelle est soumis le point A en fonction de k , r , r_e et \mathbf{u}_r . On vérifiera que \mathbf{F}_1 est dirigée selon \mathbf{u}_r lorsque $r < r_e$ et selon $-\mathbf{u}_r$ lorsque $r > r_e$.



Dans toute la suite du problème, on conservera pour $V(r)$ l'expression obtenue à la question 2.2 en supposant que r reste toujours proche de r_e .

3 Vibration et rotation de la molécule A_1A_2

- 3.1 Quelles propriétés vérifient l'énergie totale E_T et le moment cinétique \mathbf{L} par rapport à G du point matériel fictif A dans le référentiel R_G ? En déduire que la trajectoire de A est plane.

On notera \mathbf{u}_r et \mathbf{u}_θ , les vecteurs unitaires usuels des coordonnées polaires (r, θ) de A dans le plan de sa trajectoire dans le référentiel R_G . On notera \mathbf{u}_z le vecteur $\mathbf{u}_r \times \mathbf{u}_\theta$. On rappelle que

$$\frac{d\mathbf{u}_r}{dt} = -\dot{\theta} \mathbf{u}_\theta.$$

- 3.2 Exprimer le vecteur vitesse $\dot{\mathbf{r}}$ du point A en fonction de \dot{r} , $\dot{\theta}$ et des vecteurs \mathbf{u}_r et \mathbf{u}_θ .
- 3.3 Exprimer \mathbf{L} en fonction de r , $\dot{\theta}$, μ et du vecteur \mathbf{u}_z .
- 3.4 Exprimer E_T en fonction de r , r_e , \dot{r} , $\dot{\theta}$, μ , k , et V_0 , puis en fonction de r , r_e , \dot{r} , μ , k , V_0 et L (norme de \mathbf{L}).
- 3.5 Montrer que lorsque $L = 0$, la trajectoire de A est rectiligne et que l'on peut assimiler le système mécanique à un oscillateur harmonique dont on exprimera la pulsation ω_0 (appelée aussi pulsation de vibration de la molécule) en fonction de k et μ . Déterminer l'expression de la trajectoire $\mathbf{r}(t)$ du point A avec les conditions initiales suivantes : $\mathbf{r}(0) = C \cdot \mathbf{u}_r$ et $\dot{\mathbf{r}}(0) = \mathbf{0}$.
- 3.6 On suppose $L \neq 0$. Montrer que si le mouvement du point A est uniforme alors ce mouvement est un cercle centré sur G dont on calculera le rayon, R , en fonction de r_e , ω_0 et $\dot{\theta}$, vitesse angulaire de A autour de G (aussi appelée pulsation de rotation de la molécule).
- 3.7 Applications numériques. On considère la molécule A_1A_2 caractérisée par : $r_e = 10^{-10}$ m, $k = 1000$ SI et $\mu = 10^{-26}$ kg. Pour les calculs numériques, on prendra $\sqrt{10} = 3$.
- 3.7.1 Justifier rapidement les ordres de grandeur de r_e et μ .
- 3.7.2 Calculer la valeur de ω_0 .
- 3.7.3 Calculer la valeur de R dans le cas où $L = 10^{-33}$ J.s et en supposant R proche de r_e .
- 3.7.4 A quel(s) domaine(s) du spectre électromagnétique appartient ω_0 et $\dot{\theta}$?

4 Absorption d'une onde électromagnétique par la molécule A_1A_2

On suppose que les atomes A_1 et A_2 de la molécule A_1A_2 sont chargés : A_1 porte une charge q et A_2 une charge $-q$. La molécule interagit avec le champ électromagnétique d'une onde plane progressive monochromatique (OPPM) de pulsation ω et de vecteur d'onde \mathbf{K} , dont le champ électrique s'écrit en un point P du référentiel R_G : $\mathbf{E} = E_0 \cos(\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{OP}) \mathbf{u}_r$, avec $\omega > 0$.

On supposera la molécule A_1A_2 suffisamment petite par rapport λ , longueur d'onde de l'OPPM, pour que le terme $\mathbf{K} \cdot \mathbf{OP}$ soit négligeable lorsque P décrit la molécule A_1A_2 . On pourra donc considérer que \mathbf{E} est spatialement uniforme sur toute la molécule A_1A_2 et l'écrire : $\mathbf{E} = E_0 \cos(\omega t) \mathbf{u}_r$.

Dans cette partie, on supposera qu'initialement sous la seule action de la force dérivant de $V(r)$, le point A a un mouvement rectiligne porté par \mathbf{u}_r .

- 4.1 Schématiser le champ électromagnétique d'une OPPM de pulsation ω et de vecteur d'onde \mathbf{K} , se propageant dans le vide avec une vitesse c . Quelle relation existe-t-il entre ω , c et K ?
- 4.2 Si on appelle B_0 l'amplitude du champ magnétique de l'OPPM, montrer que $B_0 = E_0/c$. En déduire que l'on peut négliger l'effet du champ magnétique de l'onde sur la molécule A_1A_2 .
- 4.3 Donner l'expression du vecteur de Poynting \mathbf{R} de cette OPPM en fonction de E_0 , \mathbf{K} , ω , et μ_0 (perméabilité magnétique du vide). Quelle est l'unité de \mathbf{R} ?
- 4.4 L'intensité I de l'OPPM incidente est définie comme la valeur moyenne de la norme de son vecteur de Poynting. En se rappelant que $c = 1/\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$, montrer que $I = (c \epsilon_0 (E_0)^2)/2$.

On rappelle que l'énergie potentielle $V(r)$ prend en compte toutes les interactions entre A_1 et A_2 en particulier les interactions électrostatiques entre A_1 et A_2 .

- 4.5 Appliquer la relation fondamentale de la dynamique aux points A_1 et A_2 lorsque la molécule A_1A_2 interagit avec l'OPPM.
- 4.6 En combinant les deux relations précédentes, montrer que l'équation différentielle régissant le mouvement de A s'écrit : $\ddot{\mathbf{r}} + \frac{2}{\mu} \mathbf{r} = (q/\mu)\mathbf{E}$.
- 4.7 En supposant $\omega \ll \omega_0$, établir l'expression de $u(t) = r(t) - r_e$ dans le cas du régime forcé. On cherchera $u(t)$ sous la forme $u = u_0 \cos(\omega t)$ et on exprimera u_0 en fonction de q , μ , E_0 , et ω_0 .
- 4.8 Que devient \mathbf{r} lorsque $\omega = \omega_0$? Interprétation ?

Pour pallier au problème mis en évidence dans la question précédente, on suppose que le point matériel A est en outre soumis à une force de frottement de la forme $\mathbf{F}_r = -\gamma \dot{\mathbf{r}}$.

- 4.9 Avec ce nouveau modèle, établir l'expression de $u(t)$ dans le cas du régime forcé sous la forme $u = u_0 \cos(\omega t + \phi)$ et exprimer u_0 et ϕ en fonction de q , μ , γ , E_0 , et ω_0 .
- 4.10 Expliquer qualitativement pourquoi la molécule absorbe de l'énergie à chaque cycle du champ électrique.
- 4.11 En supposant que la puissance P_A absorbée par la molécule est égale à la puissance moyenne dissipée par la force de frottement \mathbf{F}_r , montrer que
$$P_A = \frac{q^2 (E_0)^2}{2\mu^2 \left((\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma/\mu)^2 \omega^2 \right)}$$
.

4.12 Tracer l'allure de P_A en fonction de ω lorsque ω/μ est petit devant ω_0 .

4.13 Applications numériques. On donne $I = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ W/m}^2$ et $\epsilon_0 = 10^{-13} \text{ SI}$ et on prendra $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, $q = \sqrt{2} \cdot 10^{-19} \text{ C}$, $\mu_0 = 10^{-11} \text{ F/m}$ et $N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (nombre d'Avogadro).

4.13.1 Calculer la valeur de E_0 .

4.13.2 Calculer la puissance absorbée par la molécule A_1A_2 lorsque $\omega = \omega_0$.

4.13.3 Calculer la puissance absorbée par 1 mole de gaz de ces mêmes molécules lorsque $\omega = \omega_0$.

5 Spectroscopie d'absorption infrarouge

Pour détecter la présence d'une molécule dans un milieu et mesurer sa pulsation caractéristique de vibration ω_0 , on utilise la technique expérimentale de spectroscopie d'absorption. Le principe de cette expérience est représenté schématiquement sur la figure 2. Une source qui rayonne dans l'infrarouge éclaire une cellule d'absorption contenant un gaz des molécules à caractériser. Les différentes pulsations du rayonnement ayant traversé la cellule sont séparées spatialement par un élément de dispersion et sont envoyées sur une barrette de détecteurs sensibles dans l'infrarouge qui délivrent chacun un signal proportionnel à la puissance du rayonnement qu'ils interceptent. On peut de cette façon mesurer la puissance des composantes spectrales de la source ayant traversé la cellule.

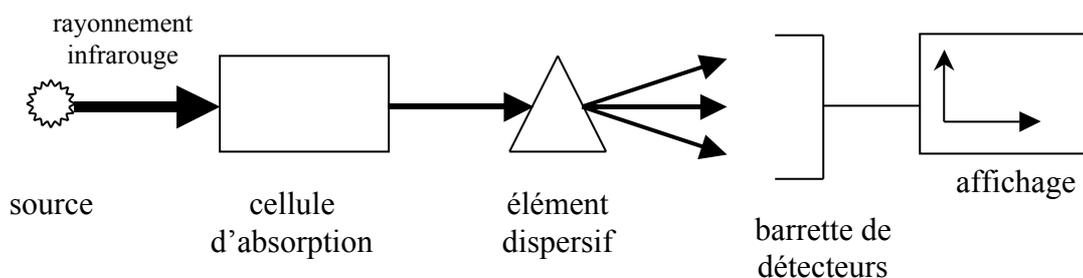


Figure 2.

5.1 A quelles gammes de pulsations correspondent les rayonnements infrarouges ? Citer un exemple de source de rayonnement infrarouge.

5.2 Représenter l'allure du signal de sortie du détecteur en fonction de ω , en supposant que la puissance de la source infrarouge est constante dans toute la gamme des pulsations infrarouges et que les molécules enfermées dans la cellule n'absorbent que le rayonnement à la pulsation ω_0 .

Dans l'infrarouge, on supposera que l'on peut utiliser comme élément de dispersion un prisme (en fait, on utilise plus fréquemment un réseau ou un interféromètre) dont l'indice N varie avec la pulsation ω .

Le prisme utilisé dans l'expérience est équilatéral. La figure 3 représente schématiquement la propagation d'un rayon infrarouge à travers le prisme. Les angles caractérisant cette propagation, tous orientés dans le sens trigonométrique, sont notés : i , l'angle entre la normale à la face d'entrée du prisme et le rayon infrarouge incident; r , l'angle entre la normale à la face d'entrée du prisme et le rayon réfracté dans le prisme; r' , l'angle entre le rayon réfracté dans le prisme et la normale à la face de sortie du prisme; i' , l'angle entre le rayon émergent du prisme et la normale à la face de sortie du prisme.

Enfin on note D la déviation totale du rayon à travers le prisme, c'est-à-dire l'angle entre le rayon émergent et le rayon incident.

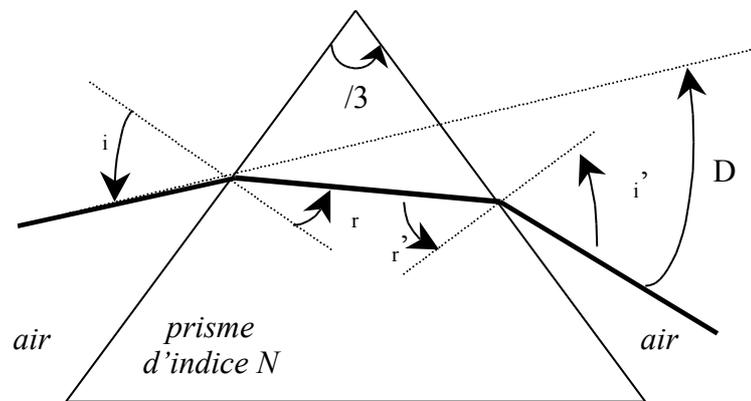


Figure 3.

- 5.3 Montrer que $r + r' = \pi/3$.
- 5.4 En appliquant la loi de Snell-Descartes à la réfraction du rayon infrarouge sur la face de sortie du prisme, établir une relation entre r' , i' et N .
- 5.5 En déduire que si r' est supérieur à un angle limite i'_l que l'on exprimera en fonction de N , le rayon infrarouge subit une réflexion totale dans le prisme sur la face de sortie du prisme.
- 5.6 Appliquer la loi de Snell-Descartes à la réfraction du rayon sur la face d'entrée du prisme et en déduire que si i est inférieur à une valeur i_l que l'on exprimera en fonction de i' et N , le rayon subit une réflexion totale dans le prisme sur la face de sortie du prisme.
- 5.7 Montrer que $D = i + i' - \pi/3$.
- 5.8 Montrer que lorsqu'on fait varier i , $D(i)$ passe par un extremum lorsque $r = r'$ et $i = i'$. On supposera que cet extremum est un minimum. Quelle est la particularité du minimum de déviation ?

On appelle dispersion angulaire à incidence fixe (i constant), la quantité D_A définie par :

$$D_A = \left. \frac{dD}{d\lambda} \right|_{i \text{ fixe}}$$

On suppose que l'indice N du prisme varie avec la longueur d'onde du rayon infrarouge selon la loi $N = A + B/\lambda^2$, A et B étant deux constantes dépendant du matériau constituant le prisme.

5.9 Montrer qu'au minimum de déviation, D_A peut se mettre sous la forme :

$$D_A = \frac{-2B}{\cos^3(i)} \frac{1}{\lambda^3}$$

On donne $\sin(i/6) = 0,5$.

5.10 Applications numériques. On donne $B = 10^{-14} \text{ m}^2$.

5.10.1 Calculer D_A pour $\lambda = 1 \mu\text{m}$ et $\cos(i) = 2/3$,

5.10.2 Calculer approximativement l'écart angulaire entre deux radiations de longueurs d'onde $0,9 \mu\text{m}$ et $1,1 \mu\text{m}$.

Les détecteurs sont des résistances photoconductrices dont la caractéristique en fonction de la puissance P du rayonnement qu'elles interceptent est donnée par $R = R_0 + \alpha P$, où α est la sensibilité du détecteur. Chaque détecteur est inséré dans un pont de Wheatstone alimenté par une source de courant d'intensité constante I_0 (cf. figure 4).

5.11 Montrer que si αP reste petit devant R_0 , la chute de tension $V_B - V_A$ est proportionnelle à P et calculer le coefficient de proportionnalité en fonction de R_m , R_0 , et I_0 .

5.12 Application numérique : avec $\alpha = 1 \text{ } \Omega/\text{W}$, $I_0 = 80 \text{ mA}$ et en prenant $R_m = R_0$, calculer $V_B - V_A$ lorsque $P = 1 \text{ mW}$.

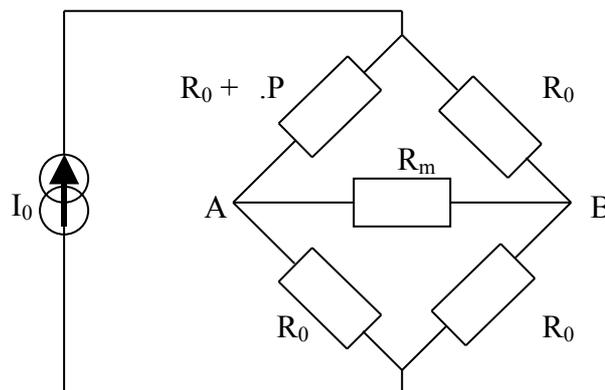
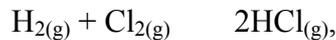


Figure 4.

6 Etude cinétique de la formation de molécules HCl

La cellule d'absorption est une enceinte en contact avec un thermostat de température $T_0 = 300 \text{ K}$ et un réservoir de pression $P_0 = 1 \text{ bar}$. Elle enferme un système réactionnel initialement constitué d'un mélange de une mole d'hydrogène gazeux $\text{H}_{2(\text{g})}$ et de une mole de chlore gazeux $\text{Cl}_{2(\text{g})}$. Ces deux gaz réagissent pour former un gaz de molécules HCl selon la réaction :



Les grandeurs thermochimiques associées à cette réaction sont ${}_rH^0 = -200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et ${}_rS^0 = 20 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. On prendra pour la constante des gaz parfait $R = 8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Le relevé des spectres d'absorption infrarouges au cours de cette réaction chimique ne font apparaître qu'une pulsation remarquable de vibration $\nu_0 = 1,3 \cdot 10^{14} \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ qui caractérise la vibration des molécules HCl.

La figure 5 représente l'allure de l'évolution en fonction du temps de la tension de sortie $V_B - V_A$ délivrée par le détecteur lorsque celui-ci n'intercepte que les rayons de pulsation $\omega = \nu_0$.

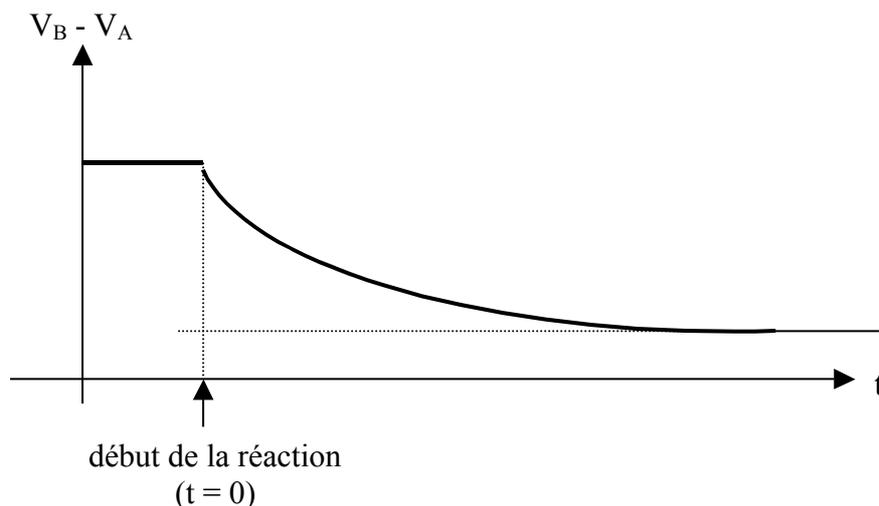


Figure 5.

- 6.1 Donner l'expression de la constante d'équilibre K_{eq} de la réaction chimique en fonction de ${}_rG^0$, R , et T_0 puis en fonction de ${}_rH^0$, ${}_rS^0$, R et T_0 . Justifier qu'on peut considérer la réaction chimique comme totale.
- 6.2 Commenter brièvement l'allure de $(V_B - V_A)(t)$.

On note $C_{\text{H}_2}(t)$ et $C_{\text{Cl}_2}(t)$ les concentrations molaires respectives des gaz H_2 et Cl_2 au cours du temps t dans la cellule. Au cours de la réaction chimique, la vitesse de disparition des molécules H_2 définie par $-\frac{dC_{\text{H}_2}}{dt}$, est proportionnelle à la fois à $C_{\text{H}_2}(t)$ et $C_{\text{Cl}_2}(t)$ et on note k_r la constante de proportionnalité (ou constante de vitesse) de telle sorte que l'on peut écrire :

$$-\frac{dC_{\text{H}_2}(t)}{dt} = k_r \cdot C_{\text{H}_2}(t) \cdot C_{\text{Cl}_2}(t).$$

- 6.3 Quelle relation lie $C_{\text{H}_2}(t)$ et $C_{\text{Cl}_2}(t)$?
- 6.4 En déduire l'expression de $C_{\text{H}_2}(t)$ en fonction de t , k_r et C_0 la concentration initiale de H_2 .
- 6.5 Proposer une méthode permettant de mesurer k_r à partir de l'évolution temporelle des spectres d'absorption infrarouges (figure 5).

7 Etude thermochimique de la formation d'HCl

Au cours de la réaction chimique décrite dans la partie 6, le système subit une transformation thermodynamique durant laquelle, entre l'état initial et l'état final (tous deux considérés comme des états d'équilibre), son entropie varie de S , son enthalpie de H et son enthalpie libre de G et au cours de laquelle il échange une chaleur Q avec le thermostat. On note S_c l'entropie créée au cours de cette réaction. On rappelle que la transformation chimique est isotherme ($T_0 = 300 \text{ K}$) et isobare ($P_0 = 1 \text{ bar}$).
On suppose tous les gaz parfaits et le mélange idéal .

- 7.1 Enoncer le deuxième principe de la thermodynamique. En déduire l'expression de S_c en fonction de S , Q et T_0 .
- 7.2 Montrer la double égalité : $H = Q = -rH^0$.
- 7.3 Etablir l'expression de G en fonction de T_0 et S_c .
- 7.4 Expliquer pourquoi cette transformation est irréversible.

Fin du problème