

MECANIQUE ET THERMODYNAMIQUE

Premier problème: Mécanique

note: dans tout l'énoncé, les vecteurs sont représentés par des lettres grasses.

L'objet du problème est d'étudier dans un modèle simple les différents mouvements possible d'une molécule diatomique et leur incidence sur la détermination expérimentale de paramètres expérimentaux comme l'énergie ou la longueur de liaison. Toutes les applications numériques sont réalisées pour la molécule HCl ; les données numériques nécessaires sont regroupées à la fin du problème.

on modélise une molécule diatomique AB par deux points matériels, A et B, de masses respectives m_A , m_B , distants de $r = \|\mathbf{AB}\|$. Les interactions entre les deux atomes sont représentées par l'énergie potentielle:

$$V(r) = \frac{Ke^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[\frac{C}{r^9} - 1 \right]$$

où K et C sont des constantes. Cette énergie potentielle tient compte à la fois des interactions répulsives à courte distance entre les deux atomes et de leur interaction électrostatique.

Le référentiel du laboratoire, noté (L), est supposé galiléen. Sauf mention contraire, la molécule forme un système isolé.

1. Energie mécanique du système

- 1.a) Écrire l'énergie mécanique totale E_m de la molécule dans le référentiel du laboratoire.
- 1.b) Définir le référentiel barycentrique de la molécule, que l'on notera (R^*). (R^*) est-il galiléen et pourquoi?
- 1.c) En utilisant sans démonstration le théorème de Koenig approprié, exprimer l'énergie mécanique du système dans (L) en faisant apparaître la vitesse du centre d'inertie relativement à (L) et l'énergie mécanique du système dans (R^*), notée E^* .
- 1.d) Exprimer E^* en fonction de la vitesse *relative* v de b par rapport à A, de r et de la masse réduite m et de $V(r)$.
- 1.e) On note L^* le moment cinétique de la molécule dans (R^*). Montrer que L^* est une constante et donner son expression en fonction de m , $r=AB$ et v .
- 1.f) Montrer que dans (R^*) l'étude des mouvements de A et B se ramène à l'étude du mouvement d'une particule fictive M de masse m . Montrer que dans (R^*) les mouvements de A, B et M sont plans.
- 1.g) Montrer que l'énergie mécanique du système a même expression que celle d'une autre particule de masse m , mobile sur un axe, soumise à une énergie potentielle effective $V_{eff}(r) = V(r) + \frac{L^{*2}}{2\mu r^2}$

2.Distance d'équilibre

- Dans cette partie, on suppose que le moment cinétique de la molécule est nul dans (R^*): $L^*=0$.
- 2.a) Déterminer la distance d'équilibre R entre les deux ions et l'énergie potentielle $V(r)$ correspondante. Dans toute la suite on posera $V(r) = -V_0$. Exprimer $V(r)$ en fonction de K, e, R et r .
 - 2.b) Application numérique: Pour la molécule de HCl, on a $V_0 = 4,67 eV$ et une distance interatomique d'équilibre $R = 0,125 nm$. Déterminer K numériquement. Justifier qualitativement le fait que $K < 1$.
 - 2.c) La valeur expérimentale de l'énergie de dissociation de HCl (énergie dégagée lors de la dissociation d'une mole de HCl) est $D = 432 kJ / mol$. Comparer cette valeur à celle que l'on peut déduire de la valeur de V_0 .

3.Vibrations harmoniques de la molécule au voisinage de la position d'équilibre.

Dans cette partie, on suppose toujours que le moment cinétique de la molécule est nul dans (R^*): $L^*=0$.
A un instant t quelconque, la distance séparant les deux atomes est de $r = R + \mathcal{E}$, avec \mathcal{E} supposé petit devant R . Le développement limité de la fonction $V(r)$ au second ordre en \mathcal{E} au voisinage de R s'écrit:

$$V(r) = \frac{Ke^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left[-\frac{9}{10} + \frac{9}{2R^2} \mathcal{E}^2 \right] + o(\mathcal{E}^2)$$

- 3.a) Justifier sans calcul la valeur du terme indépendant de \mathcal{E} , et l'absence de terme du premier ordre en \mathcal{E} .
- 3.b) Écrire l'équation différentielle vérifiée par \mathcal{E} . En déduire la pulsation w_0 des oscillations du système autour de sa position d'équilibre en fonction de μ, K, ϵ_0, e, R , puis en fonction de V_0, R et μ .
- 3.c) Application numérique: Déterminer numériquement w_0 . A quelle longueur d'onde lumineuse cette pulsation correspond-elle? Dans quel domaine du spectre électromagnétique un tel rayonnement se situe-t-il?
- 3.d) On note A l'amplitude des variations de \mathcal{E} . Exprimer l'énergie E_{vib} correspondant à ces oscillations en fonction de A, μ et w_0 .

3.e) A température ambiante, une étude statistique menée dans le cadre de la mécanique quantique montre que, en valeur moyenne, l'énergie associée aux variations de \mathcal{E} est $\text{Ib} E_{vib} = \frac{\hbar \omega_0}{2}$. Calculer numériquement l'amplitude A des variations de distance correspondant à cette énergie. Calculer numériquement le rapport A/R. et commenter le résultat.

3.f) Quelle est l'énergie effectivement dégagée lors de la dissociation d'une mole de HCl ? Faire l'application numérique et comparer le résultat avec la valeur expérimentale de D donnée en 2.C). Conclusion.

4. Vibrations anharmoniques

Dans cette partie, on suppose toujours que le moment cinétique de la molécule est nul dans (R^*): $L^*=0$.

Lorsque l'on pousse le développement du potentiel $V(R)$ au voisinage de R au troisième ordre en $\mathcal{E} = r - R$, on obtient

$$\text{l'expression suivante: } V(r) = \frac{Ke^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left[-\frac{9}{10} + \frac{9}{2R^2} \mathcal{E}^2 - \frac{21}{R^3} \mathcal{E}^3 \right] + o(\mathcal{E}^3).$$

4.a) Écrire l'équation différentielle vérifiée par $\mathcal{E}(t)$.

4.b) On cherche les solutions sous la forme: $e(t) = A_0 + A[\cos(\omega_0 t) + \gamma \cos(2\omega_0 t)]$, où A_0, A, γ sont des constantes.

On suppose que l'amplitude A des oscillations n'est pas très grande. Justifier le fait que γ et A_0 sont(au moins) du premier ordre en A.

4.c) En reportant l'expression de $\mathcal{E}(t)$ dans l'équation du mouvement, on montre que $A_0 = \frac{7}{2R} A^2$ (on ne demande pas d'établir ce résultat). Quelle interprétation donner au fait que A_0 n'est pas nul ? Pouvait-on prévoir sans calcul, son signe? On pourra s'aider d'une représentation graphique.

4.d) En supposant que l'énergie de vibration est donnée par la même expression qu'au 3.e), calculer l'allongement relatif de la longueur de liaison par rapport à la situation de repos. Quelle est la longueur moyenne l de la liaison? Application numérique.

Comparer avec la valeur expérimentale $l_{\text{exp}} = 0,1287 \text{ nm}$.

5. Influence de la rotation sur la distance d'équilibre

On suppose dans cette partie que la longueur de liaison est fixe, et vaut R, et on veut étudier dans quelle mesure on peut négliger l'influence de la rotation de la molécule autour de son centre de gravité. On démontre en physique statistique qu'en valeur moyenne, on a approximativement, pour des températures voisines de la température ambiante:

$$\left\langle \frac{L^2}{2\mu R^2} \right\rangle = kT. \text{ On écrira donc, comme potentiel effectif approché tenant compte de la rotation:}$$

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + kT \frac{R^2}{r^2}.$$

5.a) Donner le développement limité de $V_{\text{eff}}(r)$ à l'ordre 2 en \mathcal{E} , au voisinage de R. En déduire la nouvelle distance d'équilibre R' .

5.b) Déterminer numériquement $\frac{(R'-R)}{R}$ pour une température de 300K. Conclusion.

5.c) Quelle est l'incidence du mouvement de rotation sur l'énergie de dissociation que l'on peut effectivement mesurer? La correction à apporter est-elle ou non négligeable à 300K?

Données numériques:

masses molaires: ^1H : 1 g.mol^{-1} ; ^{35}Cl : 35 g.mol^{-1} (seul isotope considéré dans le problème)

Nombre d'Avogadro $n = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Planck réduite $\hbar = 1,06 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8,99 \cdot 10^9 \text{ Nm}^2\text{C}^{-2}$

Constante de Boltzmann $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Célérité de la lumière dans le vide: $c = 2,99 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$

Problème 2: Thermodynamique de la conduction de chaleur

On considère un barreau cylindrique d'axe Ox, de section S et de longueur L, constituée d'un matériau conduisant la chaleur avec une conductivité thermique l. Ce barreau joint deux corps A et B, portés à des températures différentes T_A, T_B . La température des corps A et B est supposée uniforme. L'ensemble A, B, barreau constitue ce que nous appelons l'univers et forme un système isolé.

On admet que la température du barreau sur une section droite d'abscisse x est uniforme et notée $T(x,t)$. Le barreau est donc le siège d'un courant de chaleur J_Q parallèle à l'axe Ox (vecteur unitaire e_x) noté $J_Q = J(x,t)e_x$.

Pour les questions 1, 2 et 3 on suppose que le barreau ne reçoit pas de chaleur par sa surface latérale.

Dans toute la suite on appellera tranche élémentaire de barreau, la partie comprise entre les sections droites d'abscisses x et $x+dx$, dx étant arbitrairement petit.

1. Généralités

1.a) Rappeler la loi de Fourier reliant le courant de chaleur J_Q au gradient de température $\text{Grad}T$ et à la conductivité thermique λ .

1.b) On suppose que le volume du système reste constant. On notera U l'énergie libre volumique du barreau. Établir une relation entre $\frac{\partial U}{\partial t}$ et $\frac{\partial J}{\partial x}$ en raisonnant sur une tranche élémentaire de barreau. Que peut-on dire de J dans le cas d'un régime permanent?

1.c) Dédurre de la question précédente l'équation de la chaleur reliant $\frac{\partial T}{\partial t}$, $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$, ρ (masse volumique du barreau, supposée constante), λ et c_v (chaleur massique à volume constant du barreau).

2. Cas de deux sources de chaleur

Les corps A et B sont deux sources de chaleur réversibles : leur température est constante. Il s'établit alors un régime permanent au cours duquel le flux de chaleur à travers le barreau est indépendant du temps.

2.a) Calculer la distribution de température $T(x)$ le long du barreau. Tracer la fonction $T(x)$ dans le cas $T_A > T_B$.

2.b) Exprimer $J(x)$ et la chaleur traversant une section droite du barreau par unité de temps. Quelle est la chaleur \dot{Q}_A reçue par A par unité de temps? Calculer de même la chaleur \dot{Q}_B reçue par B par unité de temps.

2.c) Calculer, pour une unité de temps, les variations d'entropie des systèmes A et B, du barreau et de l'univers. La transformation est-elle réversible? Montrer que l'on a toujours $\dot{\lambda} \geq 0$. Quelle est la variation d'entropie de l'univers à la limite $L \rightarrow \infty$. Interpréter physiquement le résultat.

2.d) On considère dans cette question une tranche élémentaire du barreau. En régime permanent, quelle est la variation d'entropie de la tranche par unité de temps: $d\dot{S}$? Quelle serait cette variation, $d\dot{S}_{rev}$, si l'on pouvait considérer que la tranche reçoit de la chaleur de façon réversible (attention ! par deux faces qui ne sont pas à la même température)? On appelle entropie créée dans la tranche la différence $d\dot{S} - d\dot{S}_{rev}$. Calculer $d\dot{S} - d\dot{S}_{rev}$.

2.e) Calculer l'entropie créée par l'ensemble du barreau par unité de temps. Comparer à la variation d'entropie de l'univers et commenter.

3. Cas de deux sources de chaleur imparfaites

On suppose maintenant que la température des corps A et B est susceptible de varier. Cette variation est supposée suffisamment lente pour qu'à chaque instant on puisse considérer que la température est uniforme dans chaque corps et que les expressions ci-dessus en régime permanent restent valables.

On suppose de plus que les corps A et B sont identiques, et qu'ils ont en particulier la même capacité calorifique C , indépendante de la température. Le barreau est supposé beaucoup plus petit que A et B, de sorte que sa capacité calorifique est négligeable. Les températures initiales des corps A et B sont notées T_{A0} et T_{B0} , puis $T_A(t)$ et $T_B(t)$ à un instant t .

3.a) Quelle est la température finale des corps A et B?

3.b) Établir la relation $T_A(t) + T_B(t) = T_{A0} + T_{B0}$.

3.c) Déterminer les lois de variations des températures $T_A(t)$, $T_B(t)$ des deux corps en fonction du temps.

Déterminer un temps caractéristique de l'établissement de l'équilibre thermique entre les corps A et B. Exprimer t en fonction de S, L, C et λ .

4. Échanges thermiques avec l'atmosphère

Comme dans la seconde partie, on suppose à nouveau que les températures des sources A et B sont constantes, notées T_A et T_B . On tient désormais compte des échanges thermiques du barreau avec l'atmosphère. La température de l'atmosphère est T_0 ; elle est uniforme et constante. Les échanges de chaleur entre le barreau et l'atmosphère sont caractérisés par un coefficient de transfert h par unité de surface et par unité de temps. On note P le périmètre de la section du barreau.

4.a) Donner l'expression de la quantité de chaleur fournie à l'atmosphère par la tranche élémentaire de barreau, par unité de temps.

4.b) Établir en régime quelconque l'équation différentielle satisfaite par la fonction $T(x, t)$.

4.c) On se place en régime permanent. Déterminer la loi $T(x)$.