Corrigé du DM n°12

I. Chimie

On considère l'équilibre suivant : $PCl_{5(g)} = PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$.

1. a) Influence d'une élévation de température

On calcule $\Delta_r H^o$ à l'aide de la loi de Hess :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^o &= \Delta_f H^o(Cl_{2(g)}) + \Delta_f H^o(PCl_{3(g)}) - \Delta_f H^o(PCl_{5(g)}) \\ &= -287,0 + 374,9 = 87,5 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

En vertu de la loi de Van't Hoff, comme $\Delta_r H^o > 0$, une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens direct $\longrightarrow$.

b) Influence d'une augmentation isotherme de pression

On utilise la **loi de modération de Le Châtelier** : *une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz.*

Ici, il s'agit donc du sens indirect $\longleftarrow$.

c) Influence d'une introduction isotherme et isobare d'un constituant

On commence par écrire le quotient réactionnel dans dans un état d'équilibre noté E_1, à la température T_1 et sous la pression totale P_1. Il vient :

$$Q_{r1} = \frac{x(Cl_2)x(PCl_3)}{x(PCl_5)}\,\frac{P_1}{P^o} = \frac{n(Cl_2)n(PCl_3)}{n(PCl_5)\,n_g}\,\frac{P_1}{P^o}$$

α) On ajoute n moles de de Cl_2. On a donc : $n(Cl_2) \longmapsto n(Cl_2)+n$ et $n_g \longmapsto n_g+n$. On étudie l'évolution de Q_{r1} en fonction de n :

$$\frac{\partial \ln(Q_{r1})}{\partial n} = \frac{1}{n(Cl_2)+n} - \frac{1}{n_g+n} > 0$$

On en déduit que Q_{r1} augmente avec n. L'équilibre est donc déplacé dans le sens indirect $\longleftarrow$.

β) et γ) On ajoute n moles $PCl_{5(g)}$ ou bien n moles d'un gaz inactif. Dans les deux cas, on voit que Q_{r1} diminue, ce qui fait que l'équilibre se déplace dans le sens direct $\longrightarrow$.

d) *Sous une pression constante P = 3,0 bar et à 500 K, on introduit 1,0 mol de PCl_5. Déterminer la composition du système à l'équilibre.*

Bilan de matière :

	PCl_5	=	PCl_3	+	Cl_2	n_g
EI	1		0		0	1
Equ	$1-\xi$		ξ		ξ	$1+\xi$

On calcule K^o à 500 K :

$\Delta_r S^o = S^o_m(Cl_2) + S^o_m(PCl_3) - S^o_m(PCl_5) = 170{,}2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

On en déduit : $\Delta_r G^o(500\text{ K}) = 87\,500 - 500 \times 170{,}2 = 2400$ J.mol^{-1}. Ensuite :

$$K^o = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^o}{RT}\right) = 0{,}56$$

La LAM conduit à :

$$K^o = \frac{\xi^2}{(1-\xi)(1+\xi)}\,\frac{P}{P^o} = 3\,\frac{\xi^2}{1-\xi^2}$$

d'où :

$$\boxed{\xi = \sqrt{\frac{K^o}{3+K^o}} \approx 0{,}4}$$

II. Diffusion d'une onde électromagnétique par un atome

1) a) On a $k = \omega/c$ et :

$$\boxed{\underline{\vec{B}} = \frac{\vec{k} \wedge \underline{\vec{E}}}{\omega} = -\,\frac{E_0}{c}\,\exp[\,i(kx - \omega t)\,]\,\vec{e_y}}$$

b) $\|\vec{B}\| = \|\vec{E}\|/c$. On a donc :

$$\|-e\,\vec{v} \wedge \vec{B}\| \leqslant e\|\vec{v}\|\|\vec{B}\| = \frac{\|\vec{v}\|}{c}\,e\|\vec{E}\|$$

donc :

$$\frac{\|-e\,\vec{v} \wedge \vec{B}\|}{\|-e\vec{E}\|} \leqslant \frac{\|\vec{v}\|}{c} \ll 1$$

c) Comme $k = 2\pi/\lambda$ la force électrique ressentie par l'électron est (x étant l'abscisse de l'électron) :

$$\vec{F_o} = -\,eE_0\cos(kx - \omega t)\,\vec{e}_z$$

or $|kx| \leqslant ka = 2\pi a/\lambda \ll 2\pi$ On peut donc négliger kx devant ωt.

- Domaine des UV, visible, infrarouge.

2) a)

$$\left\{\begin{array}{lcl} \ddot{x} & = & -\dot{x}/\tau - (k/m)x \\ \ddot{y} & = & -\dot{y}/\tau - (k/m)y \\ \ddot{z} & = & -\dot{z}/\tau - (k/m)z - (e/m)E_0\cos(\omega t) \end{array}\right.$$

b) Les équations homogènes sont des oscillateurs amortis dont on sait que la solution tend vers 0 dans les trois régimes : apériodique, critique et pseudo-périodique qui s'amortissent avec une constante de temps de l'ordre de τ. On a donc $x(t) = y(t) = 0$ pour $t \gg \tau$.

En ce qui concerne $z(t)$ il ne reste que la solution particulière qui s'obtient par la méthode complexe. On pose $\underline{z} = \underline{Z_m}\,e^{i\omega t}$

$$\left(-\omega^2 + \omega_0^2 + \frac{i\omega}{\tau}\right)\underline{z} = -\,\frac{eE_0}{m}\,e^{i\omega t}$$

d'où :

$$\underline{z} = -\frac{1}{\left(-\omega^2 + \omega_0^2 + \frac{i\omega}{\tau}\right)}\,\frac{eE_0}{m}\,e^{i\omega t} = -\frac{1}{\sqrt{(\omega_0^2-\omega^2)^2 + \left(\frac{\omega}{\tau}\right)^2}}\,\frac{eE_0}{m}\,e^{i(\omega t+\alpha)}$$

avec $\alpha = \arg[\,1/\left(-\omega^2 + \omega_0^2 + \frac{i\omega}{\tau}\right)]$. Finalement :

$$\boxed{z(t) = -\frac{1}{\sqrt{(\omega_0^2-\omega^2)^2 + \left(\frac{\omega}{\tau}\right)^2}}\,\frac{eE_0}{m}\,\cos(\omega t+\alpha)}$$

L'atome H se comporte comme un dipôle électrique de moment :

$$\vec{p}(t) = -\,e\,\overrightarrow{OM}$$

3) a) On a $\overrightarrow{p}(t) = -ez(t)\,\overrightarrow{e_z}$ et donc en utilisant la formule de P_{ray} donnée en début d'énoncé et en prenant la valeur moyenne d'un $\cos^2$ qui vaut 1/2 on obtient :

$$\boxed{< P_{\text{ray}} > = \frac{\mu_0 e^4}{6\pi m^2 c}\,E_0^2\,\frac{\omega^4}{\left(\omega^2-\omega_0^2\right)^2 + \left(\dfrac{\omega}{\tau}\right)^2}}$$

b) Il s'agit plutôt du cas $\omega \ll \omega_0^2$. Le dénominateur peut être remplacé par ω_0^4.

c) Lorsque la lumière blanche vient du Soleil, chaque molécule de l'atmosphère est excitée par cette lumière et émet une onde (due à son rayonnement dipolaire électrique) dans toutes les directions. D'après la question précédente, la puissance de cette onde rayonnée varie en ω^4, ce qui montre que la puissance associée au bleu est beaucoup plus importante que celle associée au rouge.

III. Radar automobile : effet Doppler

i. *On s'intéresse tout d'abord à l'onde $s_e(x,t)$ émise par le radar et reçue par la voiture.*

a) *Déterminer l'expression de $s_e(x,t)$ pour $x > 0$.*

La célérité de l'onde émise étant c, on voit que :

$$s_e(x,t) = s_e(0, t-\tau) \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{x}{c}$$

τ étant le temps de propagation de O à x. On a donc :

$$\boxed{s_e(x,t) = A_m\cos\left(\omega_0 t - \frac{\omega_0}{c}x\right) = A_m\cos\left(\omega_0 t - k_0 x\right) \quad \text{avec} \quad k = \omega_0/c}$$

b) *Sachant que l'onde est reçue par une voiture initialement à une distance d_0 du radar et se rapprochant de celui-ci à la vitesse constante $\overrightarrow{v} = -\,v\,\overrightarrow{e_x}$, calculer la position $x_v(t)$ de la voiture au cours du temps et en déduire l'expression de l'onde reçue au niveau de la voiture.*

On a $x_v(t) = d_0 - vt$ et l'onde reçue par la voiture à l'instant t est :

$$f(t) = s_e(x_v(t),t) = A_m\cos\left(\omega_0 t - k_0 x_v(t)\right) = A_m\cos\left(\omega_0 t - k_0 d_0 + k_0 v t\right))$$

En remplaçant k_0 par ω_0/c on obtient :

$$\boxed{f(t) = s_e(x_v(t),t) = A_m\cos\left[\omega_0\,\left(1+\frac{v}{c}\right)t - k_0 d_0\right]}$$

c) *Quelle est finalement la fréquence f_r du signal reçu par la voiture ?*

On voit que le signal temporel reçu par la voiture à l'instant t oscille avec une pulsation :

$$\omega_r = \omega_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \implies \boxed{f_r = f_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) > f_0}$$

ii. *On suppose que la voiture réémet instantanément l'onde qu'elle reçoit sous forme d'onde réfléchie : $s_r(x_v(t), t) = s_e(x_v(t), t)$.*

a) *Déterminer l'expression de l'onde $s_r(0, t)$ reçue par le radar.*

Soit $f(t) = s_r(x_v(t), t) = s_e(x_v(t), t) = A_m \cos\left[\omega_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) t - k_0 d_0\right]$ le signal réémit (par réflexion métallique) par la voiture. L'onde reçue en O s'écrit donc :

$$s_r(0, t) = f(t - \tau') = A_m \cos\left[\omega_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) (t - \tau') - k_0 d_0\right] \quad \mathbf{(1)}$$

où τ' est le temps de propagation de la voiture jusqu'en O. Cependant à l'instant $t - \tau'$ la voiture est en $x_v(t - \tau')$, ce qui est la distance jusqu'à O. Le temps de propagation vérifie donc l'équation :

$$\tau' = \frac{x_v(t - \tau')}{c} \quad \text{d'où} \quad c\tau' = d_0 - v(t - \tau')$$

ce qui conduit à :

$$\boxed{\tau' = \frac{d_0}{c - v} - \frac{v}{c - v}\, t}$$

En remplaçant τ' dans **(1)** et en ré-ordonnant les termes on aboutit à :

$$\boxed{s(0, t) = A_m \cos\left[\omega_0 \frac{1 + v/c}{1 - v/c}\, t - \frac{k_0 d_0}{1 - v/c}\right]}$$

b) *Quelle est alors la fréquence $f_{\text{écho}}$ de l'onde reçue par le radar en fonction de f_0, v et c ? En déduire la vitesse v de la voiture en fonction de f_0, $f_{\text{écho}}$ et c.*

On voit que le signal reçu en O oscille temporellement à la fréquence :

$$\boxed{f_{\text{écho}} = f_0 \frac{1 + v/c}{1 - v/c}}$$

Comme $v \ll c$, on peut se contenter d'un développement limité de $f_{\text{écho}}$ à l'ordre 1 en v/c. Il vient :

$$f_{\text{écho}} \approx f_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \left(1 + \frac{v}{c} + \ldots\right) \approx f_0 \left(1 + 2\frac{v}{c} + \ldots\right)$$

ce qui conduit à :

$$\boxed{v = c\, \frac{f_{\text{écho}} - f_0}{2 f_0}}$$