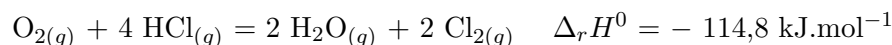


DS n°6bis (Centrale - Mines)
Samedi 13 février 2021 - Durée 4h

1 Production de dichlore. Pour les MP1 uniquement.

L'équilibre ci-dessous :



est utilisé dans la production de di-chlore.

On supposera que $\Delta_r H^0$ ne dépend pas de T dans l'intervalle de température étudié ici.

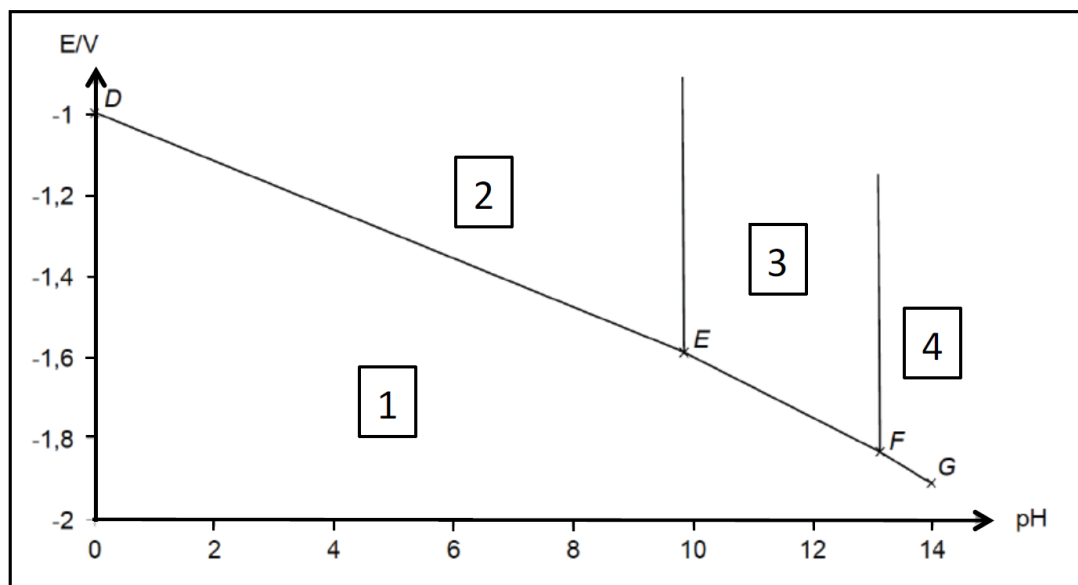
- 1) Calculer la variance v de cet équilibre d'abord dans le cas général, puis dans le cas particulier où on introduit seulement O_2 et HCl en proportions quelconques.
- 2) Quelle est l'influence d'une élévation isobare de température ? D'une augmentation isotherme de pression ? On justifiera les résultats en énonçant précisément les lois utilisées.
- 3) On réalise l'équilibre à partir de 2 moles de $\text{O}_{2(g)}$ et de 3 moles de $\text{HCl}_{(g)}$ introduites dans un réacteur porté à la température constante T et maintenu sous une pression constante P . À l'équilibre, le réacteur contient deux fois plus de moles de $\text{O}_{2(g)}$ que de $\text{HCl}_{(g)}$.
 - a) Déterminer la composition du système à l'équilibre.
 - b) Quelle est alors la chaleur échangée entre le milieu réactionnel et l'extérieur au cours de cette transformation ?
- 4) Partant de l'équilibre précédent on introduit une quantité n_0 de dioxygène gazeux, les température et pression étant maintenues constantes. Déterminer dans quel sens se déplace l'équilibre chimique.

2 Diagramme E-pH du Silicium. Pour les MP2 uniquement.

Le silicium (Si) est l'élément situé à la 3ème ligne et 14ème colonne de la classification périodique à 18 colonnes.

On donne ci-après le diagramme potentiel-pH du système silicium-eau à 298 K. Les espèces présentes sont $\text{Si}(s)$, H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- et $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Les coordonnées (pH; E/V) des points remarquables sont les suivantes:

D(0,0 ; -0,996 V) ; E(9,8 ; -1,584 V) ; F(13,1 ; -1,832 V) et G(14,0 ; -1,913 V)



1- En justifiant la réponse, affecter à chaque domaine numéroté de 1 à 4 du diagramme l'espèce correspondante.

La droite (DE) a pour équation $E = a + b \cdot \text{pH} + c \cdot \log(C_2)$, C_2 correspondant à la concentration de l'espèce 2.

2- Déterminer les valeurs de a, b et c.

3- Quelle est la concentration de trace utilisée pour établir ce diagramme ?

4- En justifiant la réponse, déterminer les pK des constantes d'acidité (qu'on notera pK_{a1} et pK_{a2}) des couples acido-basiques du système étudié.

5- Calculer les pentes des droites (EF) et (FG).

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

$M(\text{Si}) = 28 \text{ g/mol}$

$E^\circ(\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})/\text{Si}(s)) = -0,951 \text{ V à pH}=0$

Proxima du Centaure

Ce problème est une invitation à regarder vers les étoiles, et tout particulièrement l'étoile la plus proche de la planète Terre après le Soleil : Proxima du Centaure aussi appelée *Proxima Centauri*.

Il est constitué de 4 parties totalement indépendantes. La première partie étudie une caractéristique de l'atmosphère terrestre qui a permis le développement de la vie sur Terre et peut-être un jour sur une exoplanète. La deuxième partie est relative à l'observation de Proxima du Centaure et à la détermination de sa distance et de sa taille. La troisième partie s'intéresse à un vaisseau capable de rejoindre Proxima du Centaure et d'explorer une exoplanète dont la découverte fait l'objet de la dernière partie.

Certaines questions peu ou pas guidées, demandent de l'initiative de la part du candidat. Leur énoncé est repéré par une barre en marge. Il est alors demandé d'explicitier clairement la démarche, les choix et de les illustrer, le cas échéant, par un schéma. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions.

Certaines données numériques sont regroupées en fin d'énoncé ; d'autres relèvent de l'initiative du candidat.

I Ozone et atmosphère

I.A – De l'importance de l'ozone

La figure 1 présente la répartition de l'ozone (O_3) dans l'atmosphère terrestre. Sa concentration varie avec l'altitude, le maximum se situe entre 30 et 35 km d'altitude avec une moyenne de 8 molécules d'ozone pour un million de molécules d'atmosphère.

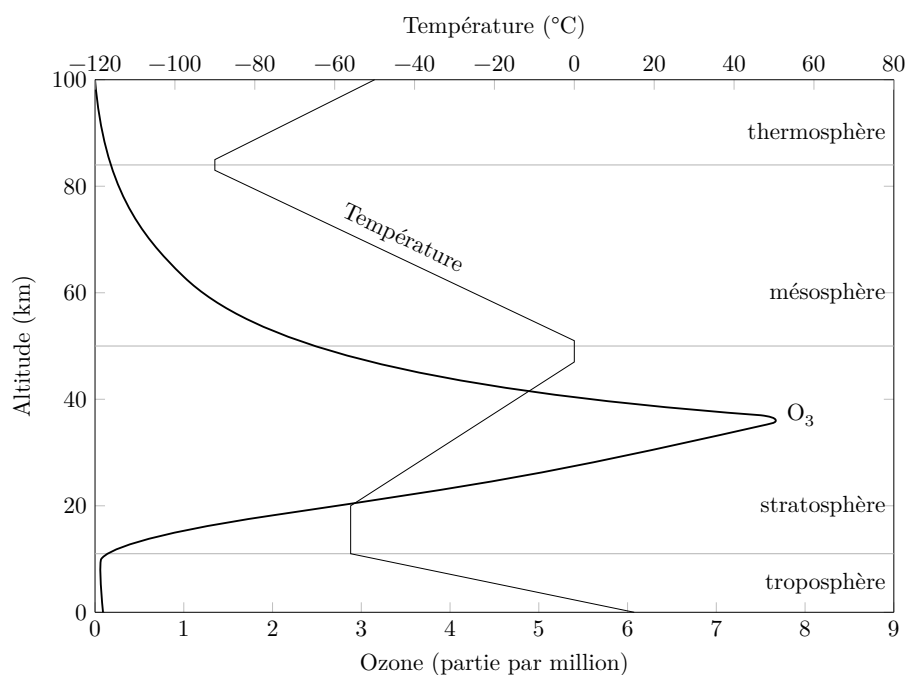


Figure 1 Répartition de l'ozone et température aux latitudes moyennes dans l'atmosphère terrestre

La figure 2 montre le flux solaire ultra-violet reçu au sommet de l'atmosphère et le flux résiduel à la surface de la Terre. La différence est due à l'absorption du rayonnement ultra-violet par la couche d'ozone. Le graphique précise l'absorption moyenne pour chaque bande du rayonnement ultra-violet.

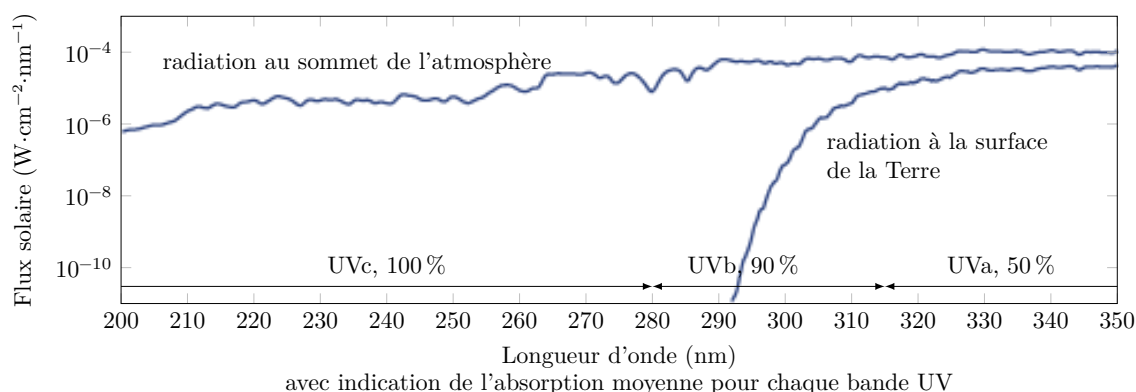


Figure 2 Absorption du rayonnement solaire par la couche d'ozone – d'après NASA Ozone Watch

Q 1. Justifier que les rayonnements présentés sur le graphique de la figure 2 correspondent à des rayonnements ultra-violet. Pourquoi les rayonnements ultra-violet sont-ils qualifiés de rayonnements ionisants ?

Q 2. Expliquer l'importance de la couche d'ozone dans la protection de la vie terrestre.

I.B – Atome et molécule de l'oxygène

Q 3. Donner la configuration électronique de l'oxygène dans son état fondamental.

Q 4. Proposer une représentation de Lewis pour la molécule de dioxygène.

Q 5. Proposer une représentation de Lewis de la molécule d'ozone sachant qu'elle n'est pas cyclique.

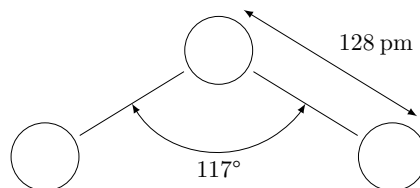
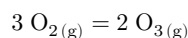


Figure 3 Schématisation d'une molécule d'ozone où chaque sphère représente un atome d'oxygène

Q 6. La molécule d'ozone a la structure spatiale présentée sur la figure 3. Justifier l'existence d'un moment dipolaire et le représenter sur un schéma de la molécule.

I.C – Thermodynamique de la formation de l'ozone

Nous étudions l'équilibre



Q 7. Calculer la constante de cet équilibre à 25 °C à l'aide des données fournies en fin d'énoncé.

Q 8. Calculer la pression partielle en ozone dans l'atmosphère terrestre au niveau du sol.

Q 9. Dans quel sens est déplacé cet équilibre lorsqu'on s'élève dans la troposphère ? Que peut-on en dire dans la stratosphère ? Un raisonnement qualitatif argumenté est attendu.

I.D – Cinétique de la formation de l'ozone

Le mécanisme de la production de l'ozone stratosphérique a été élucidé dès 1930 par le géophysicien britannique Sydney Chapman. Pour fabriquer cette molécule constituée de trois atomes d'oxygène, il faut des atomes d'oxygène libres. Aux longueurs d'onde inférieures à 240 nm, le rayonnement ultra-violet peut dissocier les molécules de dioxygène O_2 suivant la réaction (I.1).



Cette première partie du mécanisme est rapide sous l'effet du rayonnement ultra-violet et conduit à un équilibre de constante K_R° .

La seconde partie du mécanisme (I.2) est une réaction simple qui obéit à la loi de van't Hoff en cinétique : les ordres partiels dans l'expression de la vitesse de réaction sont les coefficients stoechiométriques de la réaction. On note k la constante cinétique de cette réaction.



Q 10. Expliquer qualitativement que la concentration en ozone dans l'atmosphère présente un maximum à une altitude particulière, comme le montre la figure 1.

Q 11. Exprimer la pression partielle en radical $O^\bullet$ en fonction de la pression partielle en dioxygène et de la constante K_R° .

Q 12. Quel est l'ordre de la vitesse de formation de O_3 par rapport à la pression partielle en dioxygène ?

II Découverte de Proxima du Centaure

II.A – Première observation de l'étoile

L'étoile *Proxima Centauri* a été découverte en 1915 par l'astronome britannique Robert Innes, alors directeur de l'observatoire de l'Union à Johannesburg en Afrique du Sud. C'est une étoile de type naine rouge, de masse $M_E = 2,44 \times 10^{29} \text{ kg}$ et de rayon $R_E = 9,81 \times 10^4 \text{ km}$. Elle est située à $D_E = 3,99 \times 10^{13} \text{ km}$ soit 4,22 années-lumière du Soleil.

Dans la suite du sujet, toutes les applications numériques seront faites à la longueur d'onde moyenne du visible $\lambda_{\text{obs}} = 600 \text{ nm}$.

Q 13. Justifier, par un argument d'ordre de grandeur, que la distance entre la Terre et Proxima du Centaure peut être approximée à 4,22 années-lumière.

Pour voir l'étoile *Proxima Centauri*, un instrument d'optique est utilisé. Il est modélisé dans la suite par deux lentilles :

- une lentille convergente L_1 objectif, de centre optique O_1 , de foyer principal objet F_1 , de foyer principal image F'_1 et de distance focale image $f'_1 = 8 \text{ m}$;
- une lentille divergente L_2 de projection, de centre optique O_2 , de foyer principal objet F_2 , de foyer principal image F'_2 et de distance focale image $f'_2 = -0,02 \text{ m}$.

Si le point objet A et le point image A' sont conjugués par la lentille L de focale f' et de centre O , d'après la Formule de Descartes on a

$$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f'}$$

et le grandissement transversal est

$$\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}}.$$

L'instrument d'optique est pointé vers l'étoile *Proxima Centauri*.

Q 14. Où est située l'image de l'étoile par la lentille L_1 , appelée image intermédiaire A_1B_1 ? Illustrer cette situation par un schéma.

Q 15. Déterminer l'expression de la taille de cette image intermédiaire A_1B_1 (non algébrique) en fonction du rayon R_E de l'étoile et des caractéristiques de la lentille objectif L_1 .

Q 16. La lentille de projection L_2 , divergente, sert à faire de l'image intermédiaire A_1B_1 une image définitive $A'B'$, réelle, non inversée et agrandie d'un facteur 4. Calculer la distance O_1O_2 pour respecter ces contraintes.

Q 17. Illustrer par un schéma la position de A_1B_1 , de $A'B'$ et de L_2 (sans représenter L_1).

Q 18. En 1915, l'image définitive $A'B'$ de l'étoile se formait sur une plaque photographique de dimension $24 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$, composée de cristaux de $10 \mu\text{m}$ de chlorure d'argent, précipité blanc qui noircit à la lumière. L'image définitive de l'étoile *Proxima Centauri* est-elle vue comme ponctuelle ou étendue sur la plaque photo ?

Q 19. À l'occasion du centenaire de la découverte de Proxima du Centaure, en 2015, la photo de l'étoile a été reprise avec l'instrument d'optique de l'époque mais la plaque photographique a été remplacée par un capteur CCD (Charge Coupled Device) de 100 millions de pixels, de taille identique à la plaque photo originelle. L'image définitive de l'étoile *Proxima Centauri* est-elle vue comme ponctuelle ou étendue sur le capteur photosensible ? L'efficacité quantique QE d'un capteur CCD donne le taux de transformation de la lumière en charge, soit la probabilité qu'un photon incident donne « naissance » à un électron dans le capteur. Pour la longueur d'onde étudiée, cette sensibilité quantique QE est de 30 %.

Q 20. Sachant que la puissance surfacique reçue sur Terre par le Soleil dans le visible est de $600 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ et que la lentille d'entrée de l'instrument est de diamètre $D_1 = 50 \text{ cm}$, de combien d'électrons sera composé le signal résultant de l'étoile pour une exposition de 12 minutes du capteur ? Quelle est la charge produite par le capteur ?

Q 21. La diffraction par la lentille d'entrée L_1 est-elle gênante pour les observations ?

II.B – Mesure de la distance entre la Terre et l'étoile

La parallaxe est l'effet du changement de position de l'observateur sur ce qu'il perçoit.

La parallaxe annuelle est, par définition, l'angle qui mesure le déplacement, au cours de l'année, de la position apparente, perçue depuis la Terre, d'une étoile proche par rapport aux étoiles lointaines (figure 4).

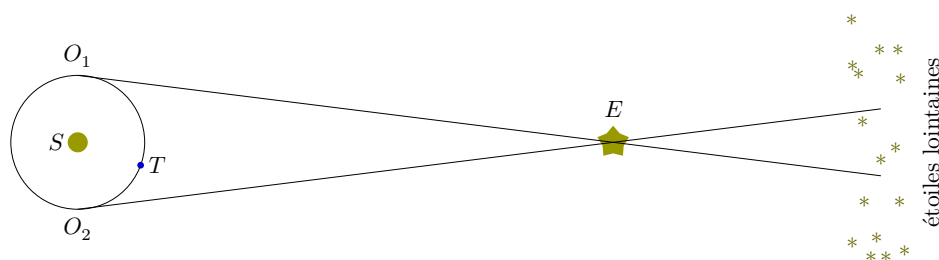


Figure 4 Schéma explicatif de la mesure de parallaxe solaire

Sur la figure 4, deux instants d'observation sont représentés par O_1 et O_2 .

Le satellite Hipparcos (High Precision Parallax Collection Satellite) a mesuré la parallaxe de $P_E = 1545$ millisecondes d'arc pour *Proxima Centauri*.

Q 22. Calculer, à partir de cette valeur de la parallaxe P_E , la distance séparant l'étoile *Proxima Centauri* du système solaire et comparer à la valeur donnée au début de cette partie.

Q 23. Pourquoi la distance entre la Terre et le Soleil varie-t-elle au cours de l'année ?

II.C – Mesure du rayon de l'étoile

En 2002, le VLT (Very Large Telescope) utilisa l'interférométrie pour mesurer le diamètre angulaire de *Proxima Centauri* : $\alpha \simeq 1,02 \pm 0,08$ milliseconde d'arc. Connaissant sa distance, obtenue par la méthode de la parallaxe, il est alors possible de déterminer son rayon.

II.C.1) L'étoile est d'abord supposée ponctuelle et l'instrument d'optique est pointée sur elle. L'étoile se situe à l'infini sur l'axe optique de l'instrument, elle est repérée par son centre S . Le dispositif d'interférométrie est modélisé par deux trous d'Young de taille identique, respectivement en T_1 et T_2 , séparés d'une distance a réglable. Ce dispositif est placé devant la lentille convergente L_1 de l'instrument d'optique. Pour simplifier, on ne tiendra pas compte dans cette partie de la seconde lentille L_2 et les observations sont donc effectuées dans le plan de l'image intermédiaire. Un point M dans ce plan est repéré par son abscisse x (figure 5).

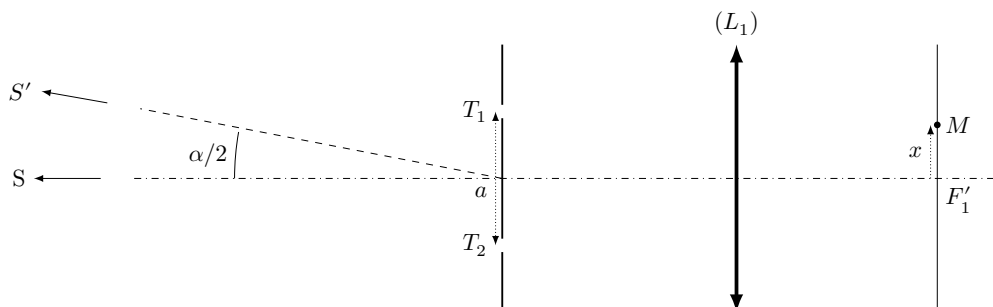


Figure 5 Schéma du dispositif d'interférométrie pour la mesure du rayon de l'étoile *Proxima Centauri*

Q 24. Faire un schéma des deux rayons lumineux passant par T_1 et T_2 qui convergent vers le point M . Représenter la différence de marche entre ces deux rayons sur ce schéma.

Q 25. Établir l'expression de l'ordre d'interférence $p_S(M)$, produit par la source S au point M .

Q 26. Décrire alors la figure d'interférences.

Q 27. En notant I_0 l'intensité moyenne, donner, sans démonstration, l'expression de l'intensité lumineuse $I(M)$ dans le plan d'observation.

II.C.2) L'étoile est à présent modélisée comme une source étendue vue sous un diamètre angulaire α . On considère un autre point source S' à la périphérie de l'étoile (figure 5).

Q 28. Faire un schéma des deux rayons lumineux issus de S' , passant par T_1 et T_2 et qui convergent vers le point M . Représenter la différence de marche entre ces deux rayons sur ce schéma.

Q 29. Établir l'expression de l'ordre d'interférence $p_{S'}(M)$ produit par la source S' au point M .

Q 30. En déduire l'expression de la plus petite valeur de a qui conduit au brouillage de la figure d'interférence produite par les deux sources incohérentes S et S' .

Q 31. Faire l'application numérique et commenter.

Q 32. Expliquer qualitativement pourquoi le raisonnement précédent, utilisant deux sources ponctuelles l'une située au centre et l'autre sur le bord apparent de l'étoile, rend compte des observations obtenues avec l'objet étendu qu'est la véritable étoile.

III Voyager vers Proxima du Centaure

Pour accomplir un voyage hypothétique vers Proxima du Centaure, on envisage un vaisseau à voile solaire, propulsé grâce à la réflexion du rayonnement électromagnétique du Soleil sur la voile. Plus la voile est grande et réfléchissante, plus grande est la force de propulsion.

Une onde plane progressive monochromatique, se propageant selon $\vec{u}_x$ depuis les $x < 0$, arrive sur la voile solaire, métal de conductivité réelle γ , assimilée dans un premier temps à un demi espace infini $x > 0$ (dénomé dans la suite approximation espace infini).

L'onde incidente dans le demi espace vide des $x < 0$ s'écrit, en notation complexe,

$$\vec{E}_i = \underline{E}_0 \exp(j(\omega t - kx)) \vec{u}_y$$

et arrive en $x = 0$ sur un métal de conductivité γ .

Q 33. Rappeler sans démonstration l'équation dont le champ électrique est solution dans le vide. En déduire la relation de dispersion liant k et ω en fonction de la célérité c de l'onde. Comment qualifier la propagation de cette onde ?

Q 34. Établir l'expression du champ magnétique associé à cette onde incidente.

Q 35. Déterminer l'expression de la valeur moyenne temporelle du vecteur de Poynting associé à cette onde incidente.

Cette onde incidente donne naissance à l'interface avec la voile solaire à :

— une onde réfléchi (se propageant selon $-\vec{u}_x$ dans l'espace $x < 0$) de la forme

$$\vec{E}_r = r \underline{E}_0 \exp(j(\omega t + kx)) \vec{u}_y ;$$

— une onde transmise (se propageant selon $+\vec{u}_x$ dans l'espace $x > 0$) de la forme

$$\vec{E}_t = t \underline{E}_0 \exp(j(\omega t - \underline{k}_m x)) \vec{u}_y.$$

Dans le métal (demi espace $x > 0$), le champ électrique de l'onde transmise vérifie l'équation différentielle

$$\Delta \vec{E}_t = \mu_0 \gamma \frac{\partial \vec{E}_t}{\partial t} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}_t}{\partial t^2}. \quad (\text{III.1})$$

Q 36. Proposer une simplification de l'équation (III.1) pour une onde, dans le domaine du visible ou de l'infrarouge, se propageant dans l'or de conductivité $\gamma = 45 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

Q 37. Exprimer le vecteur d'onde complexe $\underline{k}_m$ en fonction d'une longueur δ dont on donnera l'expression et la signification.

Q 38. Proposer une épaisseur raisonnable pour la voile solaire afin que l'approximation espace infini puisse être conservée. Sachant que la masse volumique de l'or est $\rho = 19,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, estimer la masse d'une voile solaire de surface 100 m^2 .

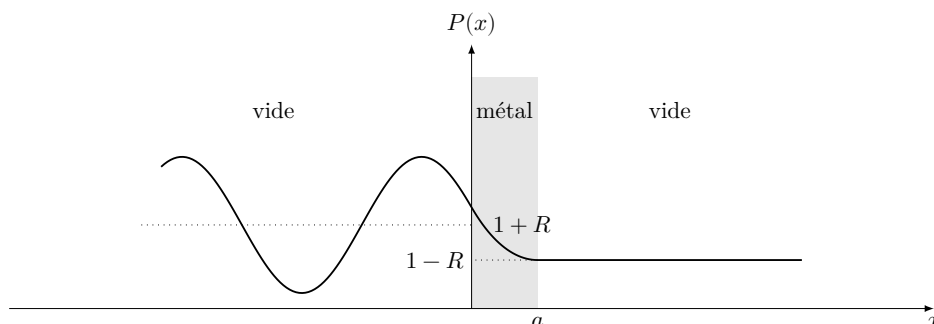


Figure 6

La figure 6 représente l'évolution spatiale de la norme du vecteur de Poynting moyen pour une voile pour laquelle l'approximation espace infini n'est plus vérifiée. R est le coefficient de réflexion en énergie de la voile.

Q 39. Commenter cette figure. À quel phénomène la situation étudiée est-elle analogue ?

Q 40. En utilisant le modèle corpusculaire de la lumière, proposer une expression de la force qui s'exerce sur la voile en fonction, entre autres paramètres, de la puissance électromagnétique moyenne incidente par unité de surface et de R , coefficient de réflexion en énergie de la voile. Évaluer l'ordre de grandeur de cette force à proximité de la Terre où la puissance surfacique du rayonnement solaire est d'environ $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

Données

Perméabilité magnétique du vide	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H}\cdot\text{m}^{-1}$
Permittivité diélectrique du vide	$\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Constante universelle de la gravitation	$\mathcal{G} = 6,674 \times 10^{-11} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$
Masse de l'électron	$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Masse du proton	$m_p = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Rayon moyen de la Terre	$R_T = 6,38 \times 10^6 \text{ m}$
Distance Terre-Soleil	$D_{TS} = 1,50 \times 10^8 \text{ km}$
Masse de la Terre	$M_T = 5,97 \times 10^{24} \text{ kg}$
Rayon du Soleil	$R_S = 6,96 \times 10^8 \text{ m}$
Masse du Soleil	$M_S = 1,99 \times 10^{30} \text{ kg}$
Masse volumique de l'eau pure à 10 °C	$\rho = 1,00 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Énergie de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental	$-13,6 \text{ eV}$
Numéro atomique de l'oxygène	8
Masse molaire atomique de l'oxygène	$16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Enthalpie molaire standard de formation de O_3	$141,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (à 298 K)
Entropie molaire standard de O_2	$205 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (à 298 K)
Entropie molaire standard de O_3	$239 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (à 298 K)

• • • FIN • • •
