Banque « Agro-Véto »
AT – 0416

PHYSIQUE-CHIMIE
RÉSOLUTION DE PROBLÈME

Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.
Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.
Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.

L'année 2014 a été marquée par la mission Rosetta au cours de laquelle la sonde du même nom est entrée en orbite autour de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, surnommée Tchouri, après un voyage de 10 ans.
Une fois sur orbite la sonde Rosetta a largué l'atterrisseur Philae qui s'est posé sur la surface de la comète afin de l'étudier.

Ce problème étudie différents aspects de la mission Rosetta dans quatre parties indépendantes :
Partie A : Étude des moteurs de la sonde Rosetta
Partie B : Étude de l'atterrissage de Philae sur la comète
Partie C : Étude de l'alimentation électrique de Philae
Partie D : Étude des molécules organiques détectées sur la comète

Les données numériques utiles à chaque partie sont regroupées à la fin de chacune d'entre elles.

Partie A : Étude des moteurs de la sonde Rosetta

Document n°1

La propulsion de Rosetta est assurée par 24 petits moteurs-fusées à ergols liquides fournissant chacun 10 N de poussée qui disposent de 1720 kg de carburant (monométhylhydrazine/peroxyde d'azote) pour effectuer les corrections orbitales au cours du long périple de la sonde puis placer celle-ci en orbite autour de la comète. Les ergols sont stockés dans deux réservoirs de 1106 L, le premier contenant 660 kg de monométhylhydrazine (MMH), le second 1060 kg de peroxyde d'azote (N_2O_4).

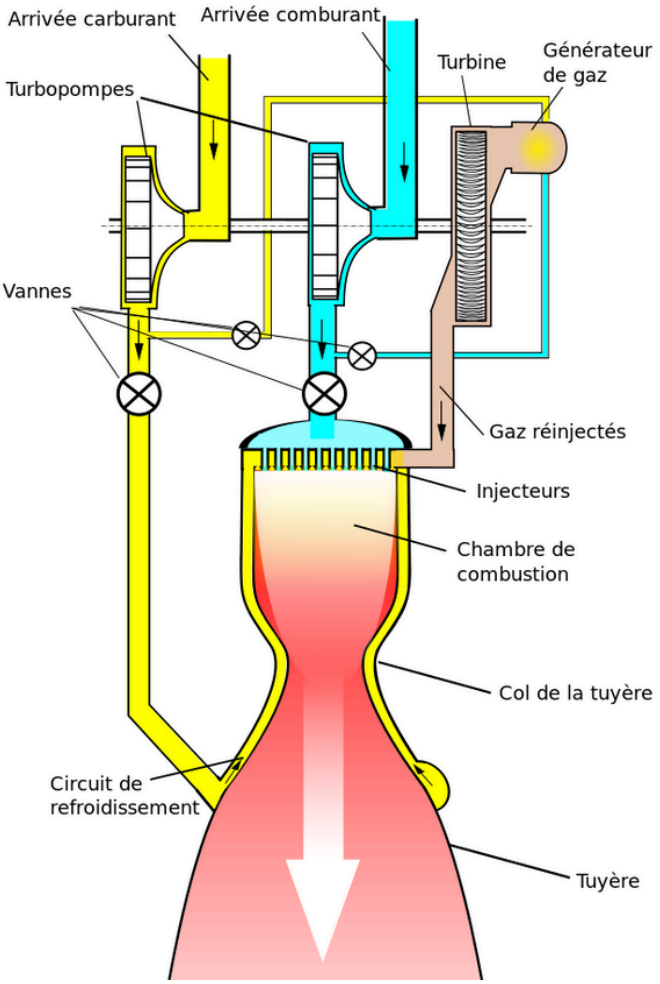
Extrait du site :
https://fr.wikipedia.org/wiki/Rosetta_%28sonde_spatiale%29#Caract.C3.A9ristiques_techniques_de_la_sonde_spatiale_Rosetta

Formule semi-développée de la monométhylhydrazine (MMH) : CH_3-NH-NH_2

Un ergol, dans le domaine de l'astronautique, est une substance homogène employée seule ou en association avec d'autres substances et destinée à fournir de l'énergie. Les ergols sont les produits initiaux, séparés, utilisés dans un système propulsif à réaction. Ils sont constitués d'éléments oxydants (comburant) et réducteurs (carburant ou combustible).

Extrait du site :
https://fr.wikipedia.org/wiki/Ergol

Le schéma de ce type de propulseurs est présenté ci-contre :



Extrait du site :
https://fr.wikipedia.org/wiki/Moteur-fus%C3%A9e

Un des avantages du couple monométhylhydrazine/peroxyde d'azote est son hypergolicité, c'est-à-dire que ses deux composants s'enflamment spontanément au contact l'un de l'autre.
Ces espèces chimiques réagissent entre elles à l'état gazeux. Les produits de cette réaction sont du diazote, de l'eau et du dioxyde de carbone, tous à l'état gazeux.

1. Écrire l'équation de la réaction entre la monométhylhydrazine et le peroxyde d'azote en affectant un coefficient stœchiométrique de 1 pour la monométhylhydrazine.

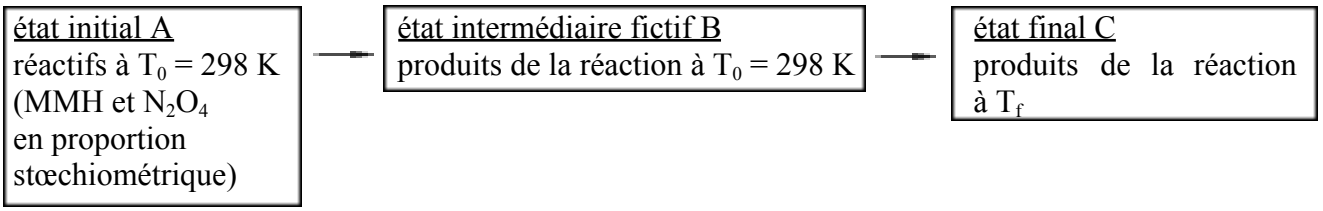
2. Indiquer dans quel rapport sont embarqués les réactifs (stœchiométrique ou excès de l'un des réactifs à préciser).

3. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K et interpréter son signe.

4. Calculer l'entropie standard de la réaction à 298 K.

5. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre à 298 K de la réaction puis commenter sa valeur.

On souhaite calculer la température atteinte par les espèces gazeuses en fin de combustion. Pour cela, on va modéliser la réaction de combustion ainsi :



On considère que les transformations sont monobares, et que la réaction chimique menant de A à B est totale.
La réaction de combustion menant des réactifs à T_0 aux produits à T_f est très rapide, ce qui ne permet pas d'échange d'énergie thermique avec le milieu extérieur.

6. Indiquer quelle variation de fonction d'état ΔX est adaptée pour évaluer les transferts thermiques des transformations étudiées.

7. Exprimer ΔX_{AB}, ΔX_{AC} et ΔX_{BC} où X est la fonction d'état choisie précédemment.

8. Estimer alors T_f, la température maximale théorique des gaz issus de la combustion du mélange MMH-N_2O_4. Commenter la valeur obtenue sachant qu'expérimentalement la température atteinte est de 3400 K.

9. Le principe général des moteurs thermiques repose sur des transferts thermiques et des transferts de travail. Montrer comment le premier et le second principe de la thermodynamique conduisent à l'impossibilité d'un moteur thermique fonctionnant avec une seule source thermique.

10. Sur un schéma de principe, identifier les différents transferts énergétiques, notés W, Q_c et Q_f à l'œuvre dans le moteur de fusée entre les différents éléments ci-dessous, les représenter au moyen d'une flèche et préciser le signe de chaque grandeur.

Source froide	Source chaude	Mélange de gaz	Véhicule solidaire du moteur

11. Indiquer à quel élément du schéma de principe on peut identifier la chambre de combustion présente sur le schéma du propulseur du document 1. Préciser l'élément qui fait office de source froide dans le propulseur et indiquer le rôle des turbopompes.

12. La force de poussée dépend du débit massique D_m et de la vitesse d'éjection V_e des gaz éjectés par la tuyère. Le débit massique est relié à la force de poussée F_p du moteur par une relation du type $D_m = F_p^{\alpha} . V_e^{\beta}$. Par une analyse dimensionnelle, déterminer les valeurs de α et β.

13. Calculer la valeur du débit massique pour une vitesse d'éjection $V_e = 5\ km \cdot s^{-1}$.

14. La réaction de combustion étudiée à la question 3 possède une enthalpie standard de réaction de $-1230\ kJ \cdot mol^{-1}$. On se place dans des proportions stœchiométriques et on suppose la réaction de combustion totale. En considérant la combustion d'une mole de MMH, calculer la masse totale des gaz éjectés. Déterminer ensuite la puissance P_c fournie par la réaction de combustion dans un moteur.

Document n°2

Avant son arrivée à proximité de la comète, Rosetta effectue huit manœuvres entre mai et juillet consistant à faire fonctionner sa propulsion, parfois durant plusieurs heures d'affilée, dans le but de faire passer le différentiel de vitesse de la sonde par rapport à la comète de 750 $m \cdot s^{-1}$ à moins de 1 $m \cdot s^{-1}$ tout en plaçant l'engin spatial à proximité immédiate de la comète (environ 200 km). Les moteurs-fusées utilisés ont chacun une poussée de 10 N. Du fait d'une légère fuite dans le système de propulsion détectée en 2006, les moteurs sont utilisés à une pression inférieure à celle prévue ce qui dégrade légèrement leurs performances (la poussée obtenue à partir d'une quantité donnée de carburant).
Extrait du site :
https://fr.wikipedia.org/wiki/Rosetta_%28sonde_spatiale%29

L'équation de Tsiolkovski permet de relier la variation de vitesse d'une fusée en fonction de sa variation de masse : $\Delta v = V_e . \ln \frac{m_i}{m_f}$.
Δv *est la variation de vitesse entre le début et la fin de la phase propulsée considérée ;*
V_e *est la vitesse d'éjection des gaz ;*
m_i *est la masse totale initiale de la fusée au début de la phase propulsée ;*
m_f *est la masse totale finale de la fusée à l'issue de la phase propulsée.*
Extrait du site :
https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89quation_de_Tsiolkovski

On peut estimer que dans la phase décrite dans le document 2 la masse initiale m_i de Rosetta est de 2900 kg dont 1720 kg d'ergols (monométhylhydrazine/peroxyde d'azote).

15. Calculer la perte de masse d'ergols Δm_{ergols} au cours de cette phase.

16. En déduire la durée de fonctionnement Δt des 24 moteurs à pleine puissance pour réaliser cette manœuvre.

17. En appliquant le théorème de l'énergie cinétique pour cette phase de freinage au système fermé constitué de la sonde Rosetta de masse m_f, montrer qu'il est possible d'en déduire la puissance motrice P_m d'un moteur.

18. Indiquer quel principe de la thermodynamique s'applique au moteur thermique et l'écrire en fonction des puissances, en précisant bien le sens de chaque terme.

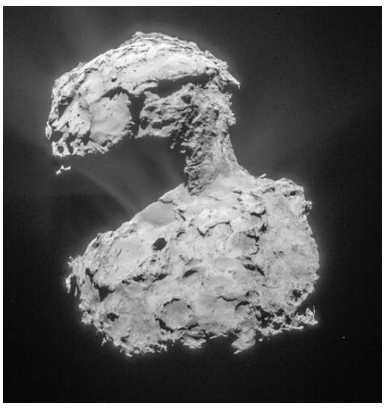
19. Le rendement d'un moteur thermique est de l'ordre de 30 %. Exprimer le rendement du moteur étudié en fonction des grandeurs physiques rencontrées dans les questions précédentes et commenter la valeur obtenue.

Données utiles à la partie A :

Espèce chimique	État physique	$\Delta_f H°$ ($kJ \cdot mol^{-1}$) à 298 K	$S_m°$ ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) à 298 K	C_{pm} ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) indépendant de la température
CH_3-NH-NH_2	gaz	95	279	71
N_2O_4	gaz	11	304	79
CO_2	gaz	-394	214	37
H_2O	gaz	-242	189	34
N_2	gaz	0	192	29

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$) : M(H) = 1 ; M(C) = 12 ; M(N) = 14 ; M(O) = 16.

Partie B : Étude de l'atterrissage de Philae sur la comète



Le 12 novembre 2014, un robot baptisé Philae s'est détaché de la sonde spatiale européenne Rosetta pour se poser à la surface de la comète 67P/Churymov-Gerasimenko.
Des clichés pris par le télescope spatial Hubble en mars 2003 ont permis d'estimer le diamètre de l'objet à environ 4 kilomètres.
En juillet 2014, de nouvelles images prises par Rosetta révèlent un noyau bilobé, la partie la plus importante oblongue faisant 4,1×3,2×1,3 km et la partie plus petite et plus ronde 2,5×2,5×2,0 km.

Cliché de la comète, le 14 mars 2014,
pris par l'instrument Navcam
de Rosetta à 85 km de distance.
ESA/NAVCAM

20. On modélise la comète par une boule de rayon R_c et de masse m_c. Calculer la valeur de R_c qu'il faudrait prendre pour obtenir le même volume que la comète réelle.

21. Le champ de pesanteur g à la surface d'une planète de masse M et de rayon R a pour expression : $g = G\frac{M}{R^2}$ où G est la constante universelle de gravitation. Par identification avec le champ de pesanteur à la surface de la Terre $g_T = 9{,}8\ m\cdot s^{-2}$, justifier la valeur de $g_{c,surface} = 1{,}1\times10^{-4}\ m\cdot s^{-2}$ pour le champ de pesanteur à la surface de la comète.

22. Certains médias ont alors commenté l'événement de la façon suivante « Philae pèse un gramme sur la comète ». Commenter et corriger cette phrase.

23. Le périple de Philae, de la sonde Rosetta vers la comète, est assimilable à une chute libre avec vitesse initiale v_0 dans un champ de pesanteur moyen $g_{c,moyen} = 1{,}2\times10^{-5}\ m\cdot s^{-2}$, valeur moyenne entre le champ de pesanteur à l'altitude h_0 de la sonde et le champ à la surface de la comète.
On se place dans le référentiel de la comète Tchouri, supposé galiléen.
Établir l'équation horaire h(t) de l'altitude de Philae par rapport à la comète en fonction des données du modèle.

24. Calculer la durée de chute à l'aide de ce modèle.

25. La descente de Philae dura 7 heures. Calculer l'écart relatif avec la valeur calculée et commenter la valeur obtenue ainsi que le modèle utilisé.

Données utiles à la partie B :

Volume d'une sphère de rayon R	$V = \frac{4}{3}\pi R^3$
Masse de la Terre	$M_T = 6{,}0\times10^{24}$ kg
Rayon de la Terre	$R_T = 6{,}4\times10^{3}$ km
Masse de la comète	$m_c = 6\times10^{12}$ kg
Masse de Philae	m = 100 kg
Vitesse initiale de Philae	$v_0 = 0{,}90\ m\cdot s^{-1}$
Altitude de la sonde Rosetta	$h_0 = 23$ km
Constante universelle de gravitation	$G = 6,\ 67\times10^{-11}\ m^3\cdot kg^{-1}\cdot s^{-2}$

Partie C : Étude de l'alimentation électrique de Philae

L'énergie électrique nécessaire à Philae est fournie par un accumulateur au lithium comprenant 32 cellules utilisant le couple lithium-chlorure de thionyle (Li-$SOCl_2$). L'ensemble doit fournir 1000 W·h au moment du déploiement de Philae.

On s'intéresse dans un premier temps au couple redox faisant intervenir le chlorure de thionyle, $SOCl_2$. C'est une espèce liquide qui joue aussi le rôle de solvant pour le soufre, S, et le dioxyde de soufre, SO_2.
Demi-équation redox incomplète : $SOCl_{2(\ell)} + ... = SO_{2(solvaté)} + S_{(solvaté)} + \ldots$

26. Donner la configuration électronique des atomes de soufre, d'oxygène et de chlore dans leur état fondamental.

27. En déduire le nombre d'électrons de valence des molécules de chlorure de thionyle, $SOCl_2$, et de dioxyde de soufre, SO_2, puis proposer une formule de Lewis pour ces molécules, le soufre étant l'atome central.

28. Déduire des configurations électroniques, la position relative dans la classification périodique des trois éléments S, O et Cl. Comparer alors l'électronégativité du soufre et de l'oxygène d'une part, du soufre et du chlore d'autre part.

29. À l'aide des deux questions précédentes, déterminer le nombre d'oxydation de l'élément soufre dans les trois espèces soufrées intervenant dans la demi-équation redox incomplète. En déduire le couple redox mis en jeu et équilibrer la demi-équation redox incomplète avec des ions chlorure Cl^- et des électrons.

30. Écrire la demi-équation redox qui se produit à l'autre électrode, puis donner l'équation de fonctionnement de la pile (sachant qu'il se forme du chlorure de lithium, LiCl, solide).

31. Compléter le document donné en annexe en indiquant :
- les différents porteurs de charges dans les flèches symbolisant leur sens de déplacement ;
- les termes anode et cathode ;
- les termes électrode $Li_{(s)}$, $SOCl_{2(\ell)}$, électrode collectrice, séparateur ;
- la demi-équation redox ayant lieu dans chaque compartiment.

32. Estimer qualitativement la force électromotrice, f.e.m., de la cellule. Pour la suite du problème, on prendra la valeur réelle qui est de 3 V.

33. Préciser quelle énergie (en J) est disponible dans chaque cellule. En déduire la quantité d'électricité, puis les masses minimales de chlorure de thionyle et de lithium contenues dans chaque cellule.

Données utiles à la partie C :

Charge élémentaire : $e = 1{,}6\times10^{-19}$ C
Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}02\times10^{23}$ mol^{-1}
Potentiels standard à 25°C : $E°(Li^+/Li) = -3{,}04$ V ; $E°(SOCl_2/S) = +0{,}65$ V
Numéro atomique : Z(Li) = 3 ; Z(O) = 8 ; Z(S) = 16 ; Z(Cl) = 17
Masse molaire ($g\cdot mol^{-1}$) : M(Li) = 6,94 ; M(O) = 16,0 ; M(S) = 32,1 ; M(Cl) = 35,5

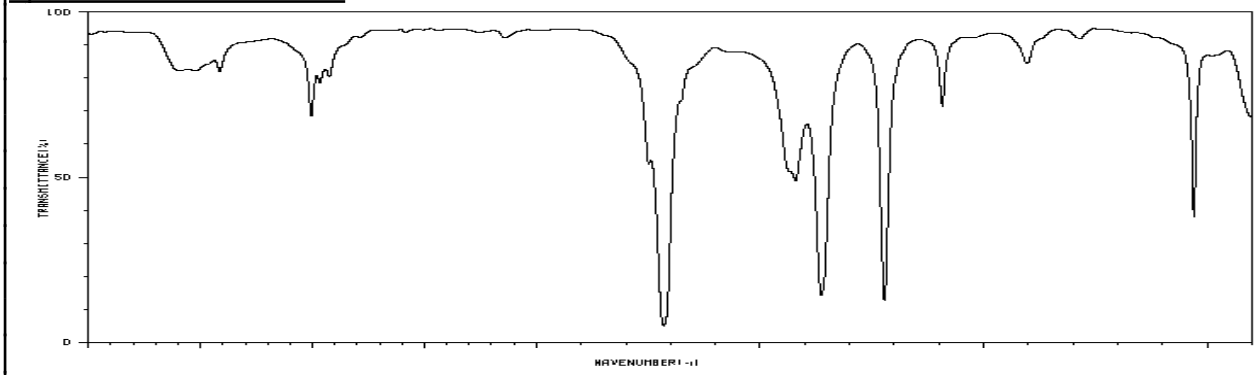
Partie D : Étude des molécules organiques détectées sur la comète

Document n°3

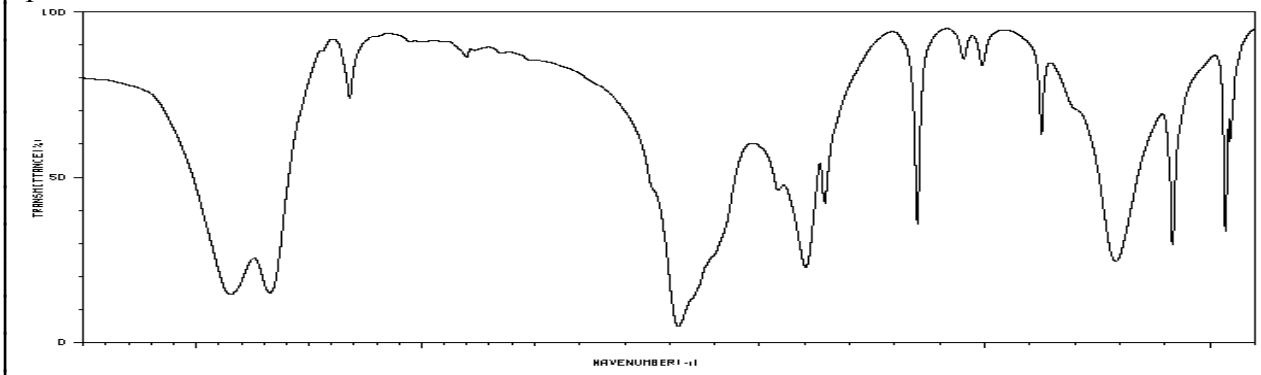
Le noyau de Tchouri est un concentré de molécules organiques. Les relevés effectués entre le 12 et le 14 novembre 2014, date de l'atterrissage, mettent ainsi en lumière 16 composés, répartis en six classes de molécules organiques : alcools, carbonyles, amines, amides, nitriles et isocyanates. Et quatre de ces composés sont pour la première fois détectés sur une comète : l'isocyanate de méthyle, l'acétone, le propionaldéhyde et l'acétamide.

Extrait du site :
http://www.meltydiscovery.fr/philae-a-detecte-molecules-organiques-sur-comete-tchouri-a436561.html

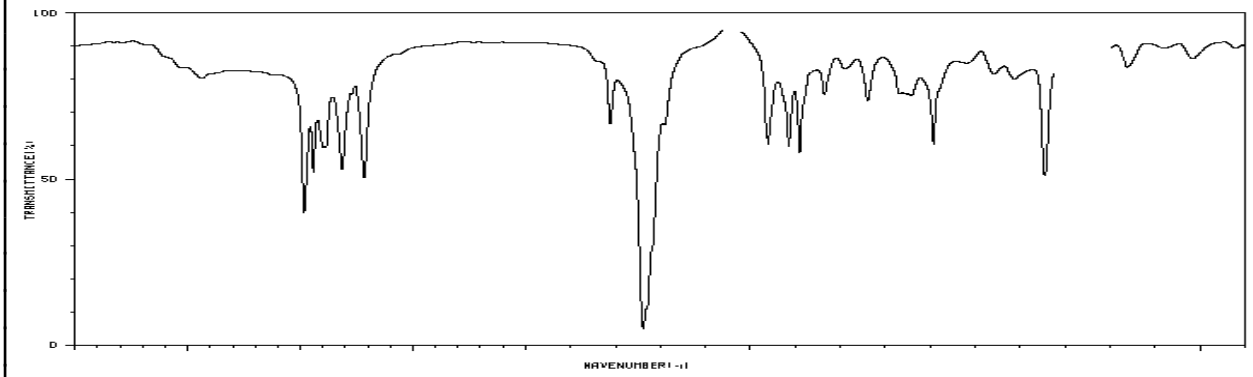
Spectre de la molécule A :



Spectre de la molécule B :



Spectre de la molécule C :



Pour chaque spectre, l'abscisse correspond au nombre d'onde (en cm^{-1}), l'ordonnée à la transmittance (en %).

Spectres extraits de la base de données :
http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

34. Donner un exemple de molécule (en écrivant sa formule semi-développée et en la nommant) pour chacune des quatre premières classes citées dans l'extrait du document 3.

L'atterrisseur Philae possède un spectromètre infrarouge (VIRTIS) capable de détecter les molécules organiques.

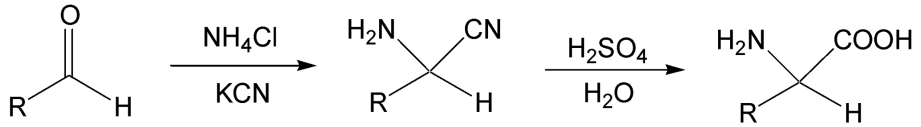
35. En le justifiant, associer les trois composés détectés pour la première fois sur une comète que sont l'acétone (propanone), le propionaldéhyde (propanal) et l'acétamide (éthanamide) à leur spectre infra-rouge donné dans le document n°3.

L'isocyanate de méthyle a pour formule semi-développée CH_3-NCO.

36. Calculer le nombre d'électrons de valence de la molécule d'isocyanate de méthyle, puis proposer une formule de Lewis pour cette molécule. Indiquer la géométrie de l'environnement autour de chaque atome de carbone ainsi qu'autour de l'atome d'azote.

Un des enjeux de cette mission est d'essayer de comprendre comment des molécules organiques ont pu se former au sein de la comète.
Le méthanal est une molécule présente sur les comètes. Elle est le point de départ pour la synthèse d'acides aminés et de sucres.

La synthèse de Strecker est la voie communément admise pour la formation des acides aminés. Cette suite réactionnelle a été découverte par Adolph Strecker en 1850.

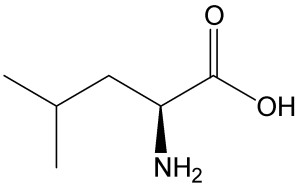


nitrile intermédiaire

Deux mécanismes de formation du nitrile intermédiaire ont été trouvés sur deux sites différents. Les deux mécanismes ont été recopiés tels quels, sans aucune modification, dans le document n°4.

37. En une quinzaine de lignes, commenter et exercer un regard critique sur les deux mécanismes relevés.

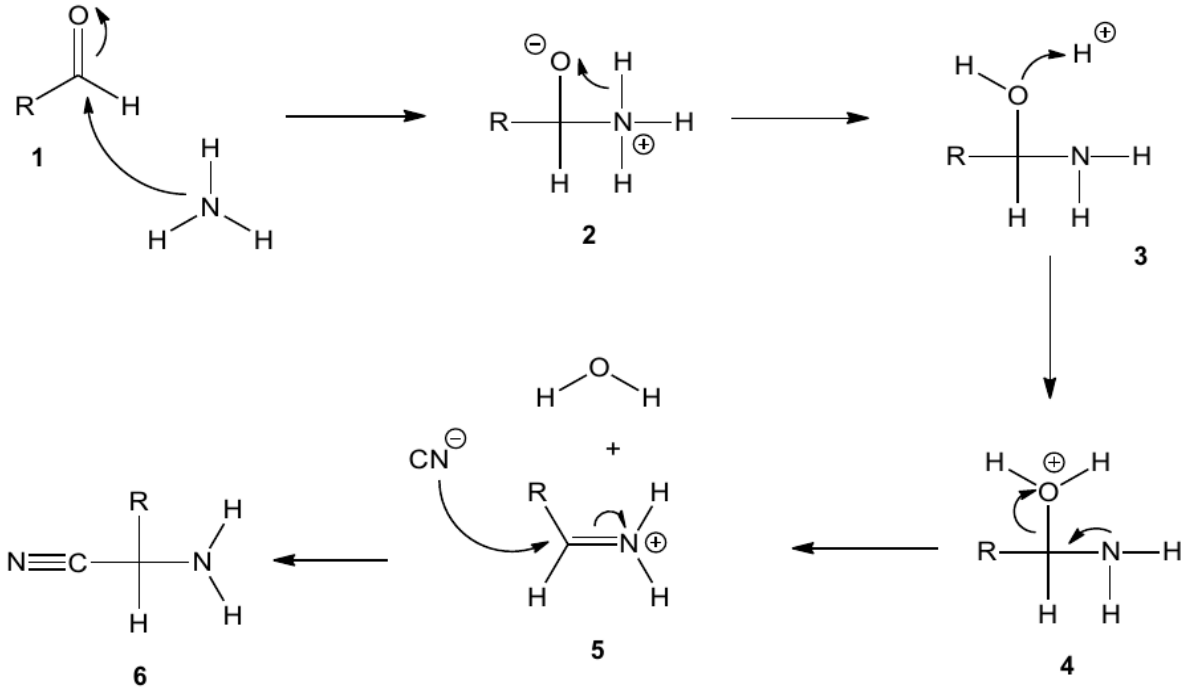
38. Représenter et nommer l'acide aminé obtenu à partir du méthanal. Représenter le dérivé carbonylé qui permet d'obtenir la leucine.



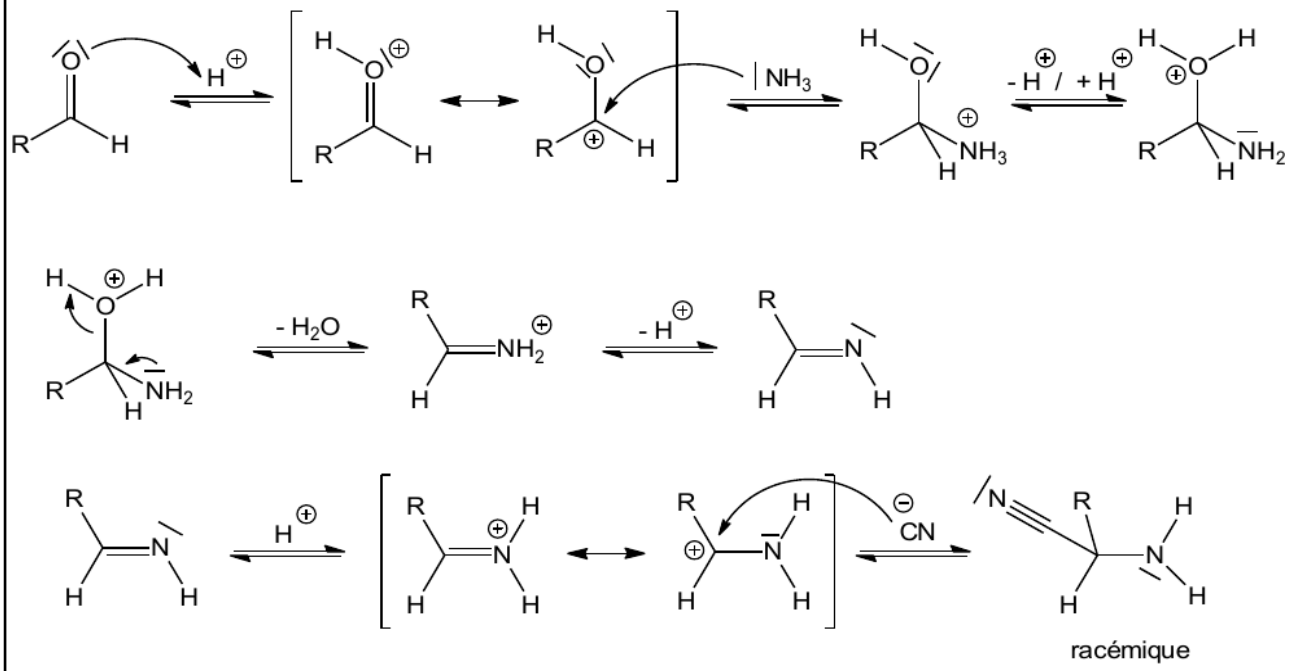
leucine

Document n°4

Mécanisme extrait du site wikipédia article « synthèse de Strecker ».
https://fr.wikipedia.org/wiki/Synth%C3%A8se_de_Strecker



Mécanisme extrait du site Organic Chemistry.
http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/strecker-synthesis.shtm

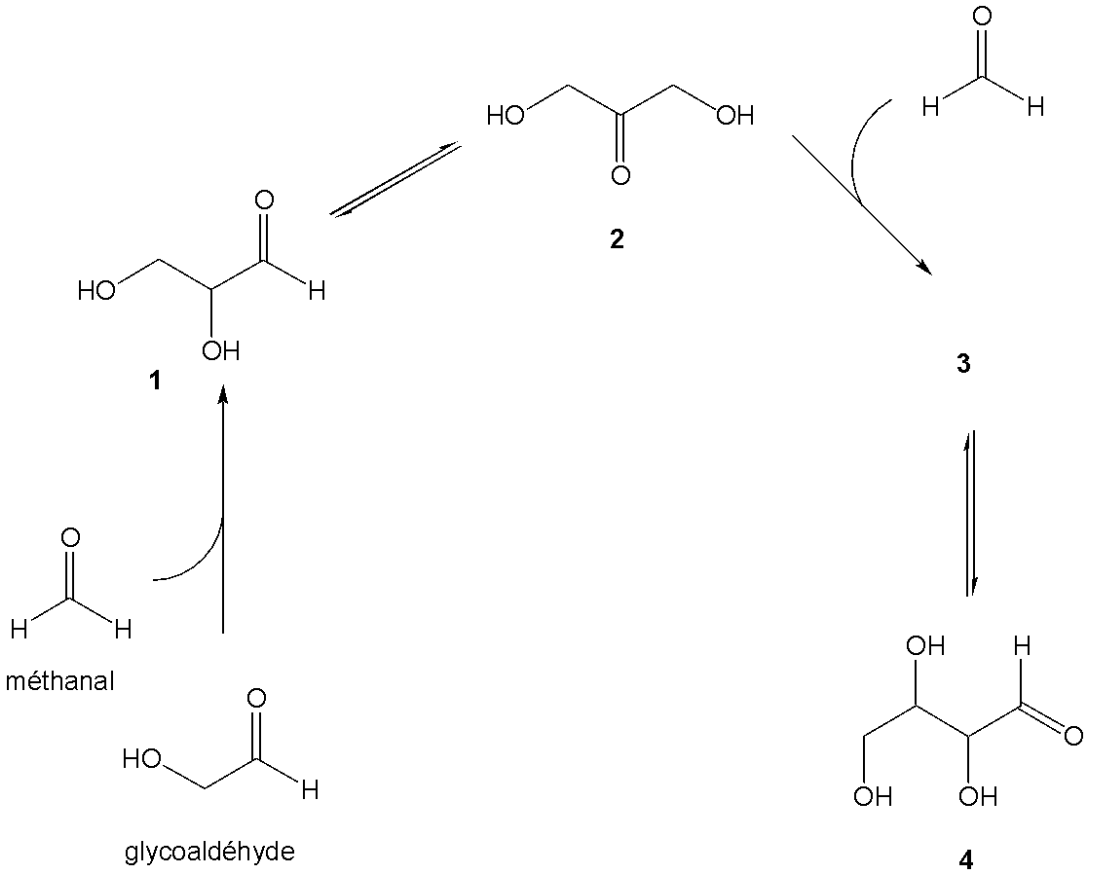


La réaction de formose, découverte par Alexandre Boutlerov en 1861, est une voie pour la synthèse des oses à partir du méthanal et du glycoaldéhyde (hydroxyéthanal). Cette dernière molécule a été formellement identifiée sur la comète Tchouri.

On se propose d'étudier le mécanisme réactionnel de la réaction de formose donnée dans le document n°5.

Document n°5

Extrait du site :
https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9action_de_formose



39. Indiquer le catalyseur nécessaire à la première étape, le nom de la réaction mise en jeu, puis donner le mécanisme de formation de **1**.

40. Le passage de **1** à **2** est une isomérisation. En donner une explication en faisant intervenir des équilibres de tautomérie céto-énolique.

41. Représenter la molécule **3** formée lors de la troisième étape toujours en présence du même catalyseur que celui proposé lors de la première étape.

La molécule **3** s'isomérise pour donner l'aldotétrose **4**. Parmi les quatre stéréoisomères de l'espèce **4**, on trouve le D-thréose (stéréoisomère 2S,3R) et le L-thréose (stéréoisomère 2R,3S) ainsi que le D-érythrose et le L-érythrose.

42. Représenter les deux érythroses en perspective et en projection de Fischer, préciser la relation de stéréochimie qui les lient, puis indiquer si ces deux molécules sont naturellement présentes sur la Terre.

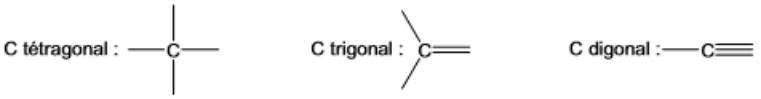
Données utiles à la partie D :

Numéro atomique : Z(H) = 1 ; Z(C) = 6 ; Z(N) = 7 ; Z(O) = 8

Spectroscopie IR

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation.

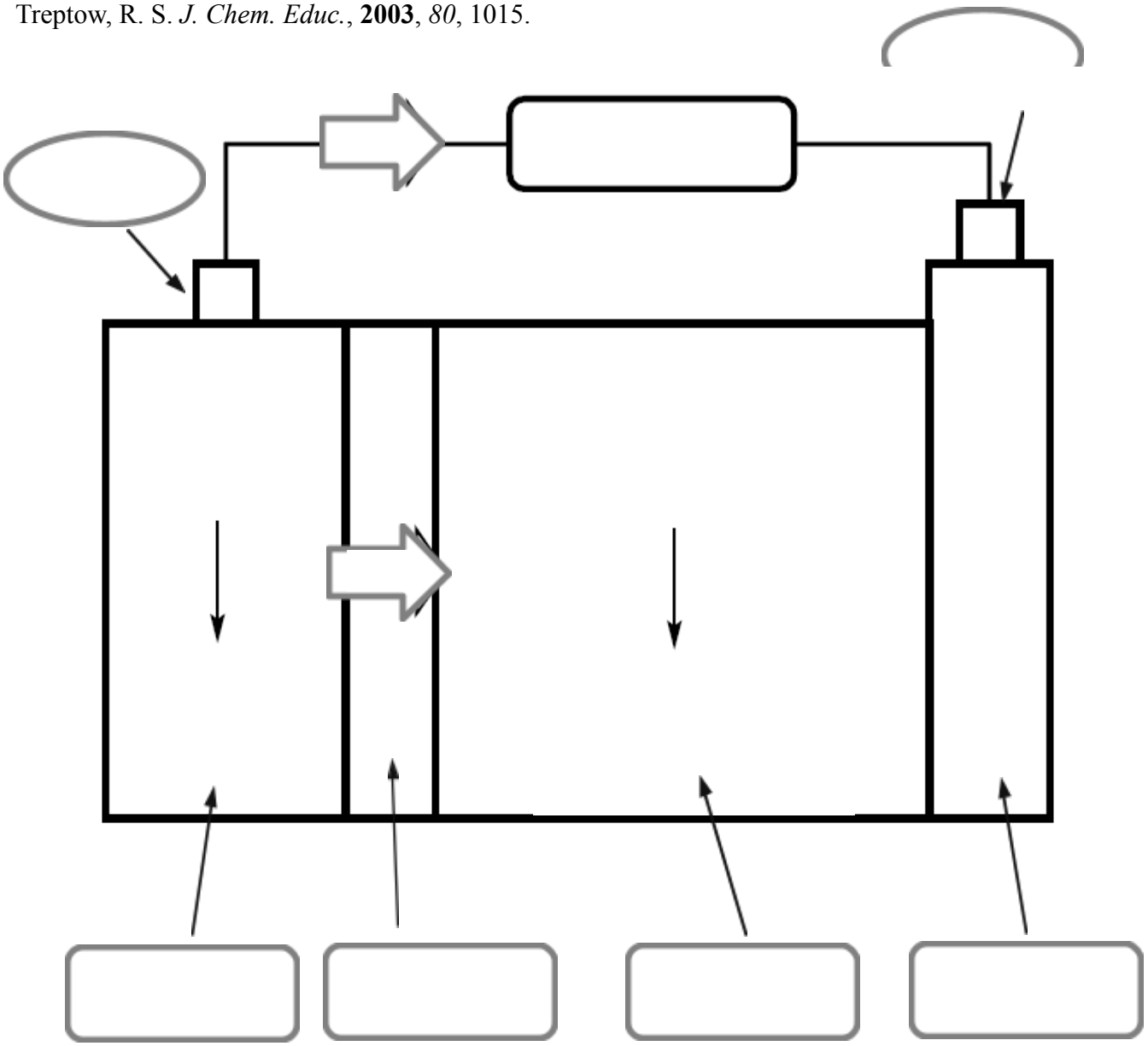
Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	m
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C_{di}-H	Élongation	~ 3300	m ou f
C_{tri}-H	Élongation	3030-3100	m
C_{tri}-H aromatique	Élongation	3000-3100	m
C_{tet}-H	Élongation	2850-2970	F
C_{tri}-H aldéhyde	Élongation	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	f
C≡N nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	m
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de $-NO_2$) conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
N=N	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	*Déformation*	1560-1640	F ou m
C_{tet}-H	*Déformation*	1430-1470	F
C_{tet}-H (CH_3)	*Déformation*	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	*Déformation*	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C_{tet}-O-C_{tet} (éthéroxydes)	Élongation	1070-1150	F
C_{tet}-OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C_{tet}-O-C_{tri} (esters) C_{tri}-O-C_{tri} (anhydrides)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Élongation	1020-1220	m
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C_{tri}-H de -HC=CH- (*E*)	*Déformation*	960-970	F
(*Z*)	*Déformation*	670-730	m
C_{tri}-H aromatique monosubstitué	*Déformation*	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C_{tri}-H aromatique			
o-disubstitué	*Déformation*	735-770	F
m-disubstitué	*Déformation*	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	*Déformation*	800-860	F
C_{tri}-H aromatique			
1,2,3 trisubstitué	*Déformation*	770-800 et 685-720	F et m ; 2 bandes
1,2,4 trisubstitué	*Déformation*	860-900 et 800-860	F et m ; 2 bandes
1,3,5 trisubstitué	*Déformation*	810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes
C_{tet}-Cl	Élongation	600-800	F
C_{tet}-Br	Élongation	500-750	F
C_{tet}-I	Élongation	≈ 500	F
			F : fort ; m : moyen ; f : faible



FIN DE L'ÉPREUVE

Document annexe (à rendre avec la copie)

Figure extraite de la publication :
Treptow, R. S. *J. Chem. Educ.*, **2003**, *80*, 1015.





à compléter avec les termes anode et cathode



à compléter avec les termes électrode $Li_{(s)}$, $SOCl_{2(\ell)}$, électrode collectrice, séparateur ;



à compléter avec les porteurs de charges

à compléter avec les demi-équations redox