

CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

Physique–Chimie^{MP}

4 heures

Calculatrices autorisées

Le LIDAR et la physico-chimie atmosphérique

Le 27 Septembre 2013 le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat) présentait son nouveau rapport : la température moyenne sur Terre qui a déjà augmenté de 0,8 °C depuis l'ère pré-industrielle devrait continuer à s'accroître, de 1,1 à 6,4 °C durant le siècle prochain. Les activités humaines semblent être la principale cause de ce réchauffement climatique (certitude à 95%) et notamment la production humaine de gaz à effet de serre, principalement le dioxyde de carbone. Le 17 Octobre 2013 l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) et le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) déclaraient l'air que nous respirons cancérigène à cause des polluants (particules fines essentiellement) qui le composaient. Dans ces circonstances, il apparaît essentiel de surveiller et de contrôler la qualité de notre atmosphère. Le LIDAR (LIght Detection And Ranging) atmosphérique répond parfaitement à ces attentes. En utilisant des sources laser il fournit en effet des informations sur la composition et la concentration des différents constituants de l'atmosphère, et permet également par effet Doppler de suivre le déplacement de nuages de particules.

Ce problème étudie le principe de fonctionnement du LIDAR atmosphérique et quelques propriétés de l'atmosphère.

I LIDARS atmosphériques

Le principe de fonctionnement du lidar est proche de celui du radar. C'est un instrument de sondage atmosphérique à distance, utilisant des ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde se situe dans le domaine de transparence de l'atmosphère, entre 0,3 μm et 10 μm environ. L'émetteur est un laser à impulsions. Le rayonnement émis interagit avec les particules et les molécules de l'atmosphère, dans la direction de la ligne de visée. Une partie du rayonnement est renvoyée dans la direction de l'émetteur : elle est rétrodiffusée. Le lidar mesure l'intensité rétrodiffusée au cours du temps pour la caractérisation des aérosols et des gaz. Certains lidars utilisent l'effet Doppler et mesurent la fréquence du signal rétrodiffusé pour étudier la vitesse des vents par exemple.

I.A – Équations simplifiées du lidar atmosphérique

Le laser, situé à l'altitude $z = 0$, émet un signal électromagnétique de puissance P_0 . La traversée de l'atmosphère atténue la puissance du faisceau. À l'altitude z , celle-ci est $P(z)$. Une couche d'atmosphère située entre z et $z + dz$ rayonne la puissance : $dP_{\text{ray}} = \alpha(z)P(z) dz$. L'axe des z est orienté suivant la verticale ascendante et $\alpha(z)$ est fonction de la nature et de la concentration des particules et molécules situées à l'altitude z .

On supposera pour simplifier que la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques est la même en tout point, on la note c .

I.A.1) a) L'aire de la section droite du faisceau laser est notée S . La durée de l'impulsion laser est t_i .

À quelle date est reçue par le laser l'impulsion émise à la date t_0 et diffusée par une molécule se situant à la distance z ?

Le signal reçu à la date t a été diffusé par des molécules se trouvant dans un cylindre de volume $S\Delta z$. Donner l'expression puis la valeur numérique de Δz sachant que le lidar émet des impulsions de durée $t_i = 7,0 \text{ ns}$.

b) Les impulsions sont émises à la fréquence $F_i = 20 \text{ Hz}$. Ce lidar permet-il de sonder l'atmosphère jusqu'à une altitude de 12 km ?

I.A.2) Établir l'équation différentielle vérifiée par la puissance $P(z)$. En déduire l'expression de $P(z)$ en fonction de P_0 et de l'intégrale

$$\int_0^z \alpha(u) du.$$

I.A.3) Seule la puissance diffusée dans la direction du laser est utile. On note k la fraction de la puissance diffusée qui retourne vers le laser. Le facteur k est un coefficient sans dimension dépendant uniquement de la nature de l'interaction entre l'onde électromagnétique et la molécule. On note $P_{\text{rd}}(z)$ la puissance rétrodiffusée par le volume $S\Delta z$ sondé par l'impulsion laser et situé à l'altitude z .

Montrer que, si on note $\beta(z) = k\alpha(z)$, $\mathcal{P}_{rd}(z) = \frac{1}{2}ct_\ell\beta(z)\mathcal{P}(z)$.

I.A.4) La lumière rétrodiffusée revient vers l'émetteur en traversant à nouveau l'atmosphère. Cette lumière est reçue par un détecteur d'aire A , situé en $z = 0$. La puissance reçue par le détecteur est égale à

$$\mathcal{P}_{\text{détecteur}} = K\mathcal{P}(0)\frac{ct_\ell}{2}\beta(z)\frac{A}{z^2}\exp\left(-2\int_0^z\alpha(u)du\right)$$

où K est un facteur numérique sans dimension.

Commenter soigneusement l'expression de la puissance reçue par le détecteur.

Cette puissance reçue est très faible (de l'ordre de quelques nanowatts pour une cible située à 3 kilomètres), le signal doit donc être amplifié. L'étude du signal permet de remonter à la fonction $\alpha(z)$ et donc à la composition du volume d'atmosphère sondé.

I.B – Dipôle rayonnant

Les molécules atmosphériques, excitées par l'onde électromagnétique du laser, de pulsation ω , vont se comporter comme des dipôles oscillants, diffusant l'onde reçue. Nous modéliserons, pour simplifier, la

molécule comme un dipôle de moment $\vec{p}(t) =$

situé en un point O . Un point de l'espace est

repéré par ses coordonnées sphériques d'origine O et d'axe Ox (cf figure 1).

On pose $p(t) = e I(t) = e I_0 \cos(\omega t)$.

La longueur d'onde du laser est de l'ordre de quelques micromètre.

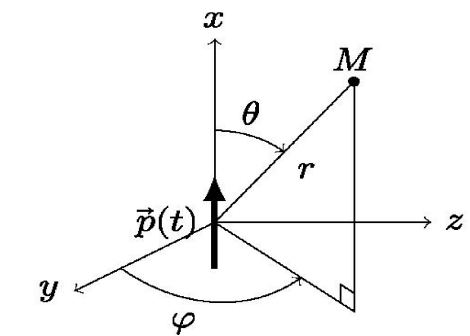


Figure 1

I.B.1) a) Quelle est la relation entre la pulsation ω de l'onde et sa longueur d'onde λ si on prend la relation de dispersion d'une OPPM dans le vide ?

b) Les échelles de longueur décrivant le système vérifient $l_0 \ll \lambda$ et $l_0 \ll r$.

Préciser la signification physique de ces deux inégalités.

c) Définir la zone de rayonnement. Est-il légitime d'étudier le champ rayonné par la molécule dans cette zone ?

I.B.2) L'observation montre que le champ magnétique rayonné par le dipôle décroît en $1/r$, qu'il est indépendant de ϕ , qu'il varie en $\sin\theta$ et que sa norme est proportionnelle à l'accélération des charges donc à la dérivée seconde de p , notée p'' . On peut donc écrire:

$$\vec{B}(M, t) = \alpha \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\sin\theta}{r} p'' \left(t - \frac{r}{c} \right) \vec{u}_\phi$$

où α est un coefficient q

a) Justifier par un argument de symétrie que le champ magnétique en M est dirigé

b) Quelle est la signification du terme $t - r/c$ dans l'expression $\vec{B}$? $\vec{u}_\phi$.

c) Justifier par une analyse dimensionnelle que l'expression $\alpha = \vec{B}$? cohérente.

d) Déterminer l'expression du champ électrique sachant que l'onde rayonnée a localement la structure d'une onde plane progressive.

I.C – Puissance rayonnée

I.C.1) a) Établir l'expression du vecteur de Poynting $\vec{R}$ de ce champ.

b) Établir que l'expression de la puissance moyenne rayonnée à travers la sphère de centre O et de rayon r s'écrit :

c)

$$\langle \mathcal{P}_m \rangle = \frac{\mu_0}{12\pi c} \omega^4 p_0^2$$

- d) Comment peut-on interpréter le fait que $\langle \mathcal{P}_m \rangle$ ne dépend pas de r ?

1.C.2) La molécule est excitée par l'onde électromagnétique du laser. Le moment dipolaire résultant de cette excitation s'écrit :

$$\vec{p}(t) = \frac{e^2}{m\omega_0^2} \vec{E}(0, t),$$

où e est la charge élémentaire, m la masse de l'électron, ω_0 une pulsation caractéristique de la molécule traduisant l'interaction entre l'électron et le reste de la molécule et $\vec{E}(0, t)$ le champ électrique émis par le laser au point O où se trouve la molécule.

Montrer que $\langle \mathcal{P}_m \rangle$ peut se mettre sous la forme

$$\langle \mathcal{P}_m \rangle = \sigma \mathcal{E}_0 \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^4$$

où $\mathcal{E}_0$ est l'éclairement de l'onde excitatrice, défini comme la puissance moyenne reçue par une surface orthogonale à la direction de propagation et σ une grandeur que l'on exprimera en fonction de e , μ_0 et m et dont on donnera la dimension.

1.C.3) On s'intéresse maintenant à des molécules situées au voisinage de l'altitude z .

Exprimer alors la grandeur $\alpha(z)$ utilisée précédemment en fonction de σ , des pulsations ω et ω_0 et de la densité moléculaire $n(z)$ à l'altitude z . Le traitement du signal reçu par le détecteur permet de remonter à la fonction $\alpha(z)$ donc à la concentration en molécules, comme les molécules d'eau, de diazote, de dioxyde de carbone...

1.D – Choix de la source laser - Étude d'une source laser à solide: le saphir dopé titane: Ti : saphir

Les progrès récents dans la réalisation de lasers à solides performants permettent dorénavant de les utiliser dans les lidars.

1.D.1) Cristal ionique de Corindon

Les saphirs incolores sont constitués d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) cristallisant en « Corindon » : structure hexagonale d'ions O^{2-} dans laquelle les ions Al^{3+} occupent le centre d'une partie des sites octaédriques. La figure 2 présente la maille à base losange d'une structure hexagonale de type Corindon et la position des sites octaédriques.

- À partir de la configuration électronique de l'atome d'aluminium dans son état fondamental, déduire quel cation très stable Al^{q+} peut se former à partir de l'aluminium.
- Compte tenu de l'électro-neutralité du cristal ionique déterminer la valeur de p .
- Déterminer la proportion (en pourcentage) de sites octaédriques occupée dans la structure du Corindon.
- Calculer la masse volumique d'un cristal de Corindon.
- Exprimer en fonction de a et c la plus courte distance, notée $d_{\text{Al-O}}$, entre le centre d'un atome d'hydrogène et d'un atome d'aluminium. En déduire dans le cas d'un contact anion-cation le rayon ionique de l'ion Al^{q+} .

1.D.2) Source laser à solide Ti : saphir

Lorsque 0,1% à 1% des ions Al^{3+} sont substitués par des ions Ti^{4+} , les saphirs incolores peuvent devenir colorés. Dans les lasers à solide saphir dopé titane 0,2% en masse, des ions aluminium sont remplacés par du titane. Le saphir dopé titane absorbe alors dans le visible entre 450 et 550 nm et ré-émet entre 650 et 950 nm.

- Commenter l'évolution des rayons ioniques pour les différents cations du titane.

b) La substitution d'un cation métallique par un autre n'est possible que si la variation de rayon ionique n'excède pas 15%. Commenter.

II Production anthropogénique de dioxyde de carbone

On appelle gaz à effet de serre les gaz présents dans l'atmosphère qui piègent une partie des radiations (notamment infrarouges) émises par le sol vers l'espace et peuvent ainsi provoquer un réchauffement des couches d'air proches de la terre. Les gaz à effet de serre « naturels » sont primordiaux puisqu'ils permettent d'élever la température moyenne sur Terre de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, permettant ainsi le développement de la vie. Mais depuis l'ère industrielle des gaz à effet de serre anthropogéniques (créés par l'homme) sont également produits, en quantité toujours plus importante, provoquant (source GIEC) un réchauffement climatique pouvant atteindre jusqu'à $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une élévation du niveau des océans, par dilatation et fonte des glaciers, pouvant atteindre près d'un mètre.

La production anthropogénique de dioxyde de carbone contribuerait à elle seule à plus de 50% à cet effet de serre additionnel. Le transport routier contribue à plus de 25% à la production de dioxyde de carbone anthropogénique. En effet la combustion de l'essence dans les moteurs à explosion des automobiles libère une quantité importante de dioxyde de carbone. Le **tableau 1** présente quelques données techniques sur un véhicule Renault Clio IV.

Cylindrée	$V_{\max} - V_{\min} = 900\text{ cm}^3$
Puissance	90 chevaux au régime de 5250 tours par minute (1 cheval = 735 W)
Émission de CO_2	$99\text{ g} \cdot \text{km}^{-1}$
Consommation moyenne	4,3 L pour 100 km

Tableau 1 Renault Clio IV, modèle essence, version 0.9 energy zen eco2 99g

L'octane liquide $\text{C}_8\text{H}_{18(l)}$ est un composant représentatif des constituants de l'essence.

On considérera dans la suite l'essence uniquement constituée d'octane.

L'essence alimente un moteur à combustion interne dont le fonctionnement peut être modélisé par un cycle de Beau de Rochas. Les gaz seront supposés parfaits et l'air constitué de 20% de dioxygène et de 80% de diazote. Le rapport $\gamma = c_p/c_v$ de l'air vaut $\gamma = 1,4$.

À chaque tour de cycle, des volumes V_1 d'air et V_{oct} d'octane liquide sont introduits dans un cylindre fermé par un piston mobile. Le cylindre subit les transformations suivantes, supposées réversibles:

- (a) $\rightarrow$ (b) compression adiabatique;
- (b) $\rightarrow$ (c) combustion isochore;
- (c) $\rightarrow$ (d) détente adiabatique;
- (d) $\rightarrow$ (a) transformation isochore.

L'état initial (a) est caractérisé par: $P_1 = 1,0\text{ bar}$, $V_1 = V_{\max} = 1000\text{ cm}^3$, $T_1 = 300\text{ K}$ et $V_{\text{oct}} = 9,2 \times 10^{-5}\text{ L}$.

II.A – Représenter ce cycle dans un diagramme de Clapeyron (P , V).

II.B – En tenant compte des données techniques, calculer $V_{\min} = V_2$ puis le coefficients $\alpha = V_1/V_2$.

II.C – Exprimer la température T_2 et la pression P_2 après la compression adiabatique réversible en fonction de α , de T_1 ou P_1 . En déduire les valeurs numériques de T_2 et P_2 .

II.D – État physique de l'octane pur

La réaction de combustion de l'octane a ensuite lieu, pour former de l'eau et du dioxyde de carbone gazeux. Cette question et la suivante permettent de déterminer l'état physique de l'octane et de l'eau sous la pression P_2 et à la température T_2 . On considérera dans cette question et la suivante que l'octane et l'eau sont des corps purs.

On rappelle la formule de Clapeyron pour un équilibre liquide-vapeur où les indices m indiquent des grandeurs molaires

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{éb}}^0}{T(V_{m,\text{gaz}} - V_{m,\text{liq}})}$$

II.D.1) Justifier que cette formule se simplifie en

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{éb}}^0}{TV_{m,\text{gaz}}}$$

II.D.2) En supposant le gaz parfait, exprimer le volume molaire $V_{m,\text{gaz}}$ en fonction de la constante des gaz parfaits R , de la pression P et de la température T .

II.D.3) En déduire l'expression de la pression de vapeur saturante P en fonction de R , de $\Delta H_{\text{éb}}^0$, de la pression standard. P° , de T et de $T_{\text{éb}}$, température d'ébullition sous pression P° .

II.D.4) Faire l'application numérique de la pression de vapeur saturante pour l'octane à la température T_2 . Conclure sur l'état physique de l'octane pur dans les conditions (P_2 , T_2).

II.E – État physique de l'eau pure

La figure A du document réponse présente le diagramme d'état de l'eau.

II.E.1) Préciser les noms des états physiques associés aux domaines 1 à 4.

II.E.2) Préciser les noms donnés aux points A et C, et l'abscisse du point B.

II.E.3) Préciser l'état physique de l'eau pure dans les conditions (P_2 , T_2).

II.F – Écrire l'équation de la réaction de combustion de l'octane que l'on notera (1) (on équilibrera l'équation de la réaction avec une molécule d'octane et on considérera l'eau et l'octane à l'état gazeux).

II.G – Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction de combustion (1). Ces grandeurs seront supposées indépendantes de la température.

II.H – En déduire la valeur de la constante d'équilibre à la température T_2 . Commenter.

II.I – Quelles conditions de pression et de température favorisent la réaction de combustion d'un point de vue thermodynamique ? On justifiera brièvement.

II.J – Calculer pour un tour de cycle les quantités de matière initiales en réactifs et identifier le réactif limitant.

II.K – En considérant la réaction de combustion totale et la consommation moyenne de la voiture en essence, calculer la masse moyenne m_1 de CO_2 émis par kilomètre. Commenter.

III Acidité des eaux de pluie

Le pH des eaux de pluie est généralement compris entre 4 et 5,5. Cette acidité est due aux constituants et polluants de l'atmosphère. Une « sur-acidité » des eaux de pluie peut avoir des conséquences dramatiques:

– en décembre 1952 le smog londonien (brouillard très acide dû à des concentrations anormalement élevées de

dioxyde de soufre) provoqua une surmortalité de plus de 4000 personnes;

– dans les lacs de montagne l'acidification des eaux peut solubiliser les sels d'aluminium toxiques pour la faune aquatique;

– l'acidité des pluies peut endommager certains monuments, en solubilisant notamment le carbonate de calcium.

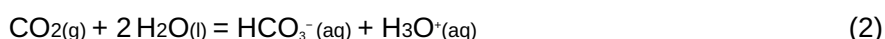
Cette partie propose de justifier cette acidité et d'étudier l'effet de quelques paramètres sur cette acidité. Dans toute cette partie l'autoprotolyse de l'eau sera négligée.

On notera de façon indifférente $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ ou $\text{CO}_2(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ ou $\text{SO}_2(\text{aq})$.

III.A – Acidité due au dioxyde de carbone gazeux

Le dioxyde de carbone gazeux se solubilise dans l'eau (équilibre (3) dans le tableau de données en fin d'énoncé) puis le dioxyde de carbone aqueux peut réagir avec l'eau pour libérer des ions hydronium (seule la première

acidité sera considérée). L'acidité due au dioxyde de carbone gazeux peut donc s'interpréter à partir de l'équation chimique (2) :



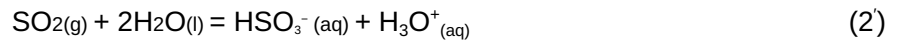
III.A.1) Exprimer la constante K_2 de l'équilibre (2) en fonction de K_3 et K_{a1} puis calculer sa valeur à 25 °C.

III.A.2) La pression partielle moyenne en CO_2 au sommet du Mauna Loa à Hawaï est actuellement de 39,5 Pa. En déduire, dans l'hypothèse où seul le dioxyde de carbone est responsable de l'acidité, le pH de l'eau de pluie se formant au sommet du Mauna Loa. Commenter.

III.A.3) En 2100 la pression partielle de CO_2 pourrait atteindre 50 Pa. Quelle variation de pH accompagnera cette évolution de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère ? Commenter.

III.B – Acidité due au dioxyde de soufre gazeux

De la même façon, le dioxyde de soufre gazeux se solubilise dans l'eau (équilibre (3')) des données) puis le dioxyde de soufre aqueux peut réagir avec l'eau pour libérer des ions hydronium (seule la première acidité sera considérée). L'acidité due au dioxyde de soufre gazeux peut donc s'interpréter à partir de l'équation (2')



On donne: $\Delta_r H_{2,2}^\circ = -43,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25 °C.

III.B.1) Donner les schémas de Lewis de CO_2 et SO_2 . En déduire pourquoi le dioxyde de soufre se solubilise nettement mieux que le dioxyde de carbone ($K_{3'} \gg K_3$).

III.B.2) Calculer $K_{2'}$ à 25 °C. En atmosphère « normalement » polluée la pression partielle en SO_2 est de 2×10^{-9} bar. Calculer le pH de l'eau de pluie en supposant qu'il n'est dû qu'à la solubilisation du SO_2 . Commenter.

III.B.3) On étudie dans cette question l'effet d'une hausse de température (due au réchauffement climatique) sur ce pH.

a) Rappeler la relation entre la dérivée de $\ln(K_{2'})$ par rapport à la température et l'enthalpie standard de la réaction (2').

b) Exprimer la dérivée du pH par rapport à la température en fonction de l'enthalpie standard de la réaction (2'), de la température et de la constante des gaz parfaits R .

c) Quelle variation de pH résulterait d'une augmentation de température de 5 °C à partir de 25 °C ? Commenter.

III.C – Acidité due à la formation « d'acide sulfurique »

L'acidité des pluies acides est en fait en grande partie expliquée par l'oxydation dans l'eau des ions hydrogénosulfites HSO_3^- . Cette oxydation peut se faire notamment grâce à l'eau oxygénée H_2O_2 dont on considérera dans cette partie que la concentration vaut $1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans les eaux de pluie. La figure B du document réponse donne le diagramme potentiel-pH de quelques espèces du soufre ($\text{SO}_{2(\text{aq})}$ et ses bases associées et l'ion sulfate SO_4^{2-}).

III.C.1) Attribuer à chaque espèce son domaine. Commenter les valeurs de pH correspondant aux segments

verticaux. Déduire du diagramme potentiel-pH le potentiel standard du couple $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_{2(\text{aq})}$.

III.C.2) Établir l'équation de la droite $E = f(\text{pH})$ associée au couple $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}$. La tracer sur le diagramme potentiel-pH partiel du soufre. En déduire l'équation bilan de la réaction d'oxydation se passant au sein des nuages (à pH entre 4 et 5,5).

III.C.3) Expliquer pourquoi le pH est alors plus faible que celui calculé à la **question III.B.2**. Deux raisons sont attendues.

IV Formation et suivi des nuages

Le lidar permet aussi de suivre la formation et le déplacement des nuages par effet Doppler, en étudiant l'onde diffusée par les particules portées par le vent. La seule différence avec le lidar étudié dans la partie I est dans le mode de détection. Au lieu d'une détection directe, on effectue une détection hétérodyne, dont le principe est décrit en IV.B.2.

IV.A – Stabilité de l'atmosphère

Dans un premier temps, nous allons étudier la stabilité de l'atmosphère et son rôle dans la forme des nuages.

L'échelle considérée permet de négliger la courbure de la Terre, on suppose donc que la surface de la Terre est plane. On introduit une base de coordonnées cartésien $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$, dont l'axe des z est vertical ascendant.

Le champ de pesanteur $\vec{g} = -g\vec{u}_z$ est supposé uniforme.

Les différentes grandeurs physiques qui caractérisent l'air ne dépendent que de l'altitude z .

L'air est assimilé à un gaz parfait de masse molaire M , constitué de 20% de dioxygène et de 80% de diazote.

IV.A.1) Équilibre de l'atmosphère isotherme

On suppose la température uniforme, égale à T_0 .

- a) En étudiant l'équilibre d'un petit cylindre de surface de base S , d'axe (Oz) , situé entre les plans de cote z et $z + dz$, établir l'équation différentielle vérifiée par la pression $P(z)$, en fonction de g , M , R et $T(z)$.
- b) Montrer que la pression varie en fonction de l'altitude selon la loi

$$P(z) = P(0) \exp\left(-\frac{z}{H}\right)$$

où H est à exprimer en fonction de M , g , R et T_0 .

- c) Quelle est la dimension de H ?
- d) Calculer la masse molaire de l'air.
- e) Calculer la valeur numérique de H pour une atmosphère à 0°C . Commenter la valeur obtenue.

IV.A.2) Équilibre de l'atmosphère adiabatique

On envisage maintenant l'air en évolution adiabatique réversible.

- a) Énoncer la loi de Laplace reliant la température et la pression pour un gaz parfait en évolution adiabatique réversible pour lequel le rapport $\gamma = c_p/c_v$ est constant.
- b) On définit le gradient de température adiabatique réversible dans l'atmosphère $\Gamma_a = -\frac{dT}{dz}$. Montrer que :

$$\Gamma_a = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{Mg}{R}$$

- Effectuer l'application numérique. Commenter.
- En déduire la loi d'évolution de la température de l'atmosphère en fonction de l'altitude z .
- En déduire l'expression de la pression en fonction de z .
- Ce modèle vous semble-t-il réaliste pour toute l'atmosphère ?

IV.A.3) Stabilité

Pour étudier la stabilité de l'équilibre, on suppose maintenant que l'atmosphère est en équilibre hydrostatique mais a priori non isotherme. On définit, comme précédemment, le gradient de température

- a) Qu'en dit-on ? un équilibre isotherme ? pour un équilibre adiabatique ?

On isole par la pensée un petit volume d'air que l'on appellera *particule de fluide*. On note $T_p(z)$ sa température, $\rho_p(z)$ sa masse volumique et $\delta V_p(z)$ son volume à l'altitude z .

À l'altitude z_0 , il est à la même température $T(z_0)$ et sous la même pression $P(z_0)$ que l'air environnant.

À la suite d'une perturbation, la particule de fluide se trouve à l'altitude $z_0 + \delta z$. L'évolution est suffisamment rapide pour qu'elle puisse être supposée adiabatique réversible. La particule de fluide se retrouve donc à l'altitude $z_0 + \delta z$ à la température $T_p(z_0 + \delta z)$, différente de la température $T(z_0 + \delta z)$ de l'air environnant. En revanche, sa pression est la même que celle de l'air environnant.

- b) Justifier cette dernière hypothèse.
- Montrer que la résultante des forces qui agissent sur la particule de fluide située à l'altitude z peut se mettre sous la forme :

$$\vec{F} = \delta V_p(z) (\rho(z) - \rho_p(z)) g \vec{u}_z$$

où $\rho(z)$ est la masse volumique de l'air.

- c) En déduire l'équation du mouvement de la particule de fluide,

que l'on mettra sous la forme

$$\frac{d^2(\delta z)}{dz^2} + \kappa \delta z = 0$$

où κ est à exprimer en fonction de

$$\Gamma(z_0), \Gamma_a(z_0), g \text{ et } T(z_0).$$

- d) À quelle condition l'atmosphère est-elle stable ?
- e) Montrer qu'une atmosphère isotherme est stable.
- f) Quelle est la forme des nuages dans une atmosphère stable ? dans une atmosphère instable ?

IV.B – Le LIDAR pour les mesures de vents

IV.B.1) Effet Doppler

Une onde électromagnétique plane, progressive, harmonique, polarisée rectilignement, est décrite par son champ électrique

$$\vec{E}(M, t) = E_0 \cos(2\pi f t - kx + \varphi) \vec{u}_z = E_0 \cos\left(2\pi f \left(t - \frac{x}{c}\right) + \varphi\right) \vec{u}_z$$

Cette onde se réfléchit sur une surface métallique parfaite, plane, parallèle au plan $(\vec{u}_y, \vec{u}_z)$, située en $x = 0$ à $t = 0$, animée d'un mouvement de translation rectiligne et uniforme à la vitesse $\vec{v} = v\vec{u}_x$, avec $v \ll c$.

- a) On cherche l'onde réfléchie sous la forme d'une onde plane, progressive, harmonique, de fréquence f' , d'amplitude E_{0r} , de phase à l'origine φ_r , et polarisée elle aussi selon $\vec{u}_z$. Écrire le champ électrique $\vec{E}_r(M, t)$ de l'onde réfléchie.
- b) Justifier la continuité du champ électrique au niveau du conducteur et montrer que

$$\begin{cases} E_{0r} = E_0 \\ \varphi_r = \varphi + \pi \\ f' = f \frac{1 - v/c}{1 + v/c} \end{cases}$$

IV.B.2) Application à la mesure de la vitesse du vent

On admettra que la relation entre f' et f est valable dans le cas de l'étude de la question I.B, l'onde étant

maintenant rayonnée par une molécule animée de la vitesse $\vec{v}$. Si $\vec{v}$ n'est pas dans la direction $\vec{u}_x$ on remplace v par $\vec{v} \cdot \vec{u}_x$ dans la formule.

- a) Simplifier l'expression de la fréquence f' de l'onde rayonnée compte tenu du fait que $v \ll c$. On exprimera $f' - f$ en fonction de f , v et c .
- b) L'impulsion laser excitatrice a pour longueur d'onde $\lambda = 10 \text{ pm}$. Quelle variation relative de fréquence cela représente-t-il ? On supposera que la vitesse du vent vaut 60 km.h^{-1} .
- c) Pour détecter l'onde diffusée et mesurer sa fréquence, on utilise une détection « hétérodyne ». On superpose sur un détecteur deux signaux: l'onde rétrodiffusée et l'onde du laser d'émission. La réponse du détecteur est proportionnelle à la valeur moyenne du carré de la somme des amplitudes de ces deux signaux, cette valeur moyenne étant prise sur une durée égale au temps de réponse du détecteur, qui est de l'ordre de la nanoseconde. Le signal électronique, copie fidèle en amplitude et en phase du signal optique, est numérisé et traité pour mesurer le décalage en fréquence induit par les mouvements des particules.

On écrit l'onde du laser d'émission sous la forme: $E_{OL}(M, t) = E_0 \cos(2\pi f t - \phi(M))$ et l'onde diffusée : $E_D(M, t) = E_{0D} \cos(2\pi f' t - \phi'(M))$.

$$\tau_D \quad \tau = \frac{1}{f - f'}$$

Comparer le temps de réponse du détecteur et

d) En déduire que le signal obtenu s'écrit

$$s_H(t) = s_0 (E_0^2 + E_{0D}^2 + 2E_0 E_{0D} \cos(2\pi(f - f')t - (\phi(M) - \phi'(M))))$$

e) Quelle est la principale

Formulaire

$$\int_0^\pi \sin^3(\theta) d\theta = \frac{4}{3}$$

Célérité de la lumière dans le vide

$$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

Masse de l'électron

$$m = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

Charge élémentaire

$$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Perméabilité magnétique du vide

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H}\cdot\text{m}^{-1}$$

Permittivité diélectrique du vide

$$\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$$

Constante des gaz parfaits

$$R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Constante d'Avogadro

$$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Constante de Boltzmann

$$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Constante de Planck

$$h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

Champ de pesanteur à la surface de la Terre

$$g = 9,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$$

À 25 °C, on prendra: $RT / F \ln(10) \approx 0,06 \text{ V}$, potentiel standard $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$.

	H	C	N	O	Al	S	Ti
Numéro atomique	1	6	7	8	13	16	22
Masse molaire atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1,01	12,0	14,0	16,0	27,0	32,1	47,8

	CO_2	octane
Masse molaire moléculaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	44,0	114
Masse volumique du liquide ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)		700
Température d'ébullition à $P^\circ = 1,013 \text{ bar}$ (°C)	-56,6	126
$\Delta H^\circ_{\text{éb}}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)		34,88

	O_2 (g)	CO_2 (g)	eau (g)	octane (g)
Enthalpie standard de formation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0	-393,5	-241,8	-227,4
Entropie molaire standard ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	205,1	213,8	188,7	436,4

Les enthalpies standard de formation et les entropies molaires standard sont supposées indépendantes de la température.

	O^{2-}	Ti^{2+}	Ti^{3+}	Ti^{4+}
Rayon ionique (pm)	126	94	75	69

	$\text{CO}_{2(\text{aq})}$	$\text{SO}_{2(\text{aq})}$
Couples acido-basiques à 25 °C	$\text{pK}_{a1} = 6,4$	$\text{pK}_{a1'} = 1,9$
	$\text{pK}_{a2} = 10,3$	$\text{pK}_{a2'} = 7,2$

- (3) $\text{CO}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{aq})}$ $K_3 = 3,6 \times 10^{-2}$ à 25 °C
 (3') $\text{SO}_{2(\text{g})} = \text{SO}_{2(\text{aq})}$ $K_{3'} = 1,62$ à 25°C

Structure cristalline octaédrique type Corindon

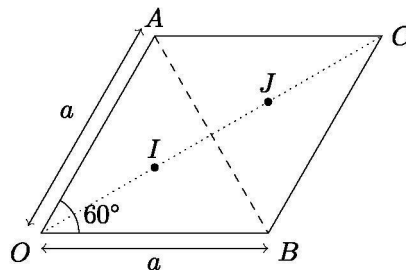
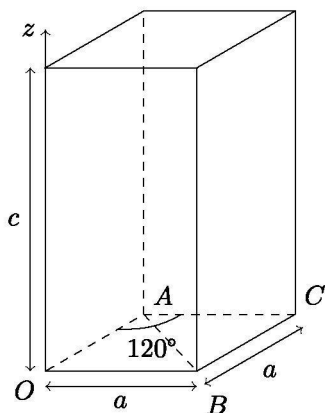
Positions des centres des ions O^{2-}

- à la verticale de O , de A , de B et de C aux altitudes $z = 0$ et $z = c$;
- à la verticale de J , à l'altitude $z = c/2$.

Positions des centres des sites octaédriques

- à la verticale de I , aux altitudes $z = c/4$ et $z = 3c/4$.

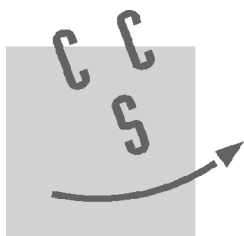
Valeurs des paramètres de maille: $a = 276 \text{ pm}$ et $c = 432 \text{ pm}$.



Maille à base
losange

Base
losange

Figure 2 Maille à base de losange d'une structure cristalline octaédrique type Corindon

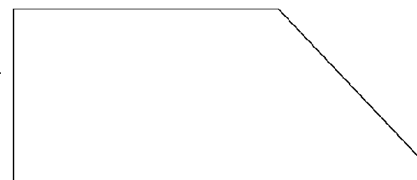


NOM :
Prénom:

Épreuve de **Physique-chimie** Filière **MP**

NUMÉRO DE
PLACE

CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC



Ne rien porter sur cette feuille avant d'avoir rempli complètement l'en-tête

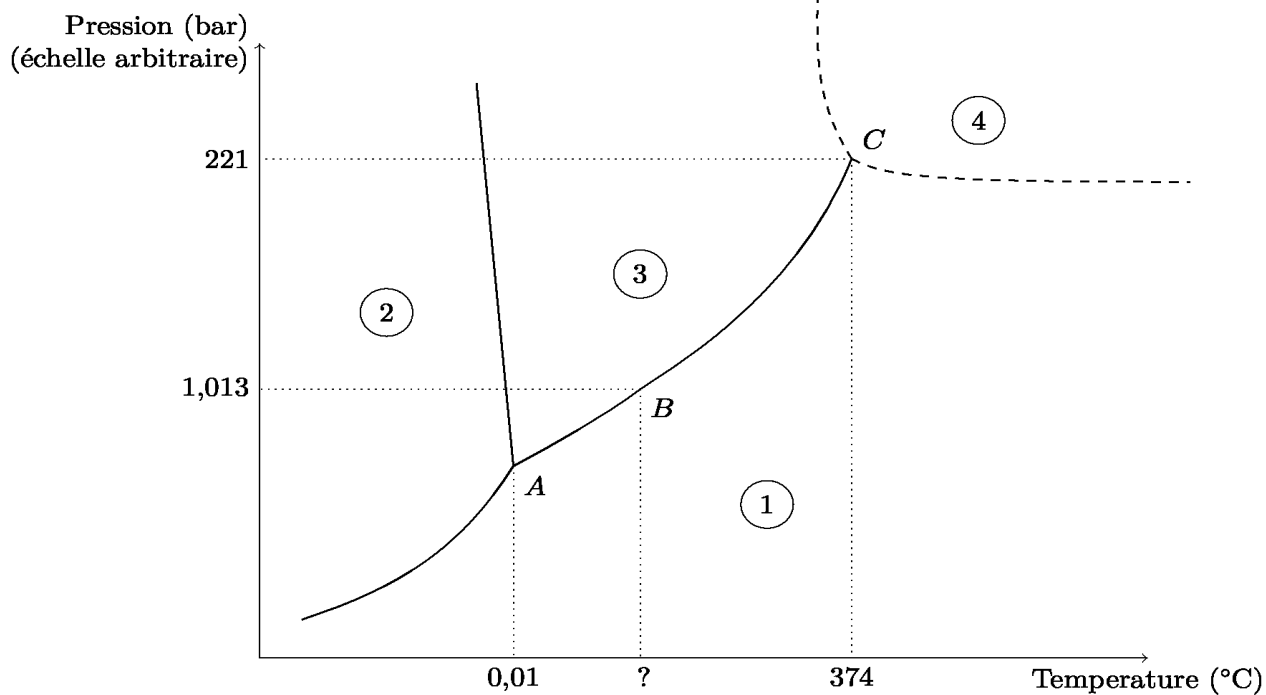


Figure A Diagramme d'état de l'eau

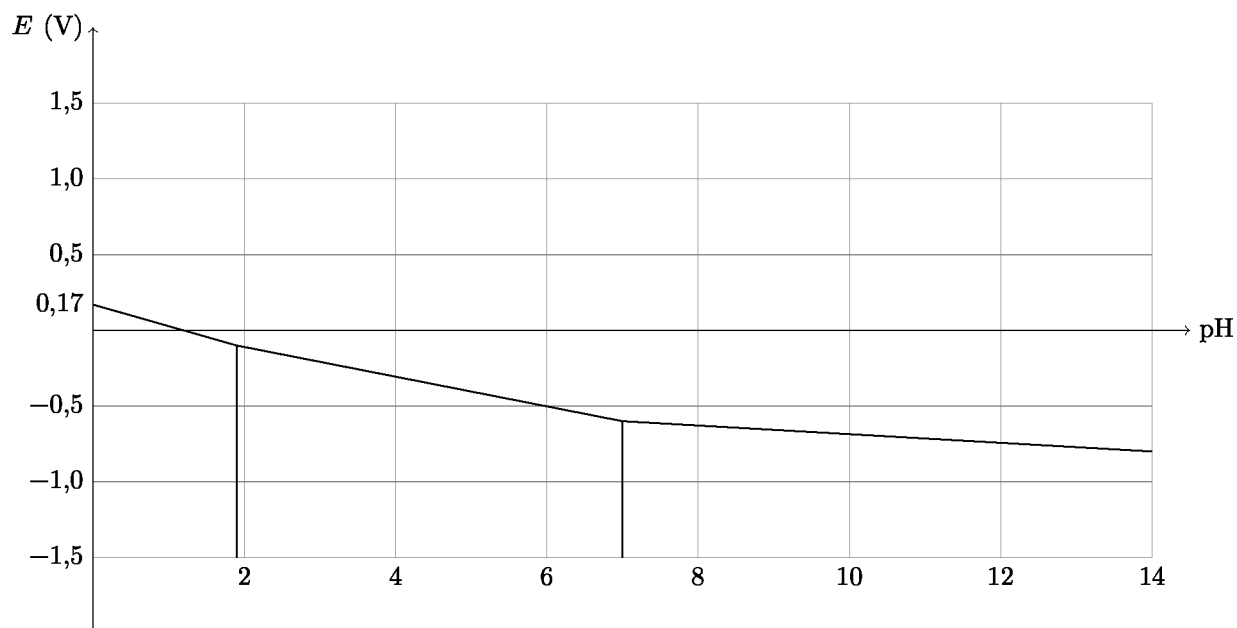


Figure B Diagramme potentiel-pH de quelques espèces du soufre

