

Devoir de Sciences Physiques n°6 du 27-01-2025

— Solutions —

Problème n° 1 – CO₂ et réchauffement climatique

X MPI 2023

A. Vibrations de la molécule de dioxyde de carbone

1. Les quantités x_i sont évaluées par rapport à la position d'équilibre. On en déduit immédiatement les allongements des ressorts. Il faut, de plus, faire attention au sens dans lequel on travaille avec le ressort pour ne pas faire d'erreurs de signe. On trouve $m_O \ddot{x}_1 = k(x_2 - x_1)$. Pour le second atome d'oxygène, on a une équation du même type $m_O \ddot{x}_3 = -k(x_3 - x_2)$. Pour l'atome de carbone, il faut prendre en compte les deux ressorts et les forces dans le bon sens. On a $m_C \ddot{x}_2 = -k(x_2 - x_1) + k(x_3 - x_2)$.

2. Le centre de masse des trois atomes est **immobile** ou en **mouvement rectiligne et uniforme**. En effet, les forces représentées par des ressorts sont des forces intérieures au système, elles n'interviennent pas dans le mouvement du centre de masse. Comme l'énoncé ne précise pas de force extérieure, on doit avoir la situation classique où au niveau des entités microscopiques, on néglige le poids. Il n'y a donc pas de forces extérieures à envisager. On a donc $m \vec{a}_{G/\mathcal{R}} = \vec{F}_{ext} = \vec{0}$ où \mathcal{R} est le référentiel du laboratoire supposé galiléen.

3. Si l'on fait $x_2(t) = 0$, alors on constate dans l'équation du mouvement de l'atome de carbone que $x_1 + x_3 = 0$. S'il existe une solution, elle est nécessairement telle que $x_3 = -x_1$. Mais quoi qu'il en soit, les deux équations sont identiques de la forme $m_O \ddot{x}_{1,3} + k x_{1,3} = 0$. La pulsation recherchée est donc $\omega_s = \sqrt{\frac{k}{m_O}}$.

4. Pour une solution telle que $x_1(t) = x_3(t)$, on obtient le système $m_O \ddot{x}_1 = k(x_2 - x_1)$ et $m_C \ddot{x}_2 = -2k(x_2 - x_1)$. En effectuant une combinaison linéaire de ces deux équations, on trouve que $2m_O \ddot{x}_1 + m_C \ddot{x}_2 = 0$. On peut intégrer cette équation différentielle avec l'hypothèse de vitesses initiales nulles par exemple $2m_O \dot{x}_1 + m_C \dot{x}_2 = 0$ puis encore par intégration $2m_O x_1 + m_C x_2 = A$ où A est une constante fonction des positions initiales de deux atomes. En utilisant cette expression dans l'équation différentielle du mouvement de l'atome d'oxygène, on arrive à l'équation différentielle $\ddot{x}_1 + k(\frac{1}{m_O} + \frac{2}{m_C})x_1 = \frac{kA}{m_O m_C}$. On peut déterminer la pulsation des oscillations :

$$\omega_a = \sqrt{k(\frac{1}{m_O} + \frac{2}{m_C})}.$$

5. Dans le vide, sans contrainte spatiale, le modèle onde plane est solution de l'équation de D'ALEMBERT et donc le vecteur d'onde vérifie la relation de dispersion¹ $k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$. On a donc $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$. La longueur d'onde est donnée par $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$.

6. D'après la question précédente, on a $n = \frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c}$. On peut calculer $(\frac{n_a}{n_s})^2$ pour analyser la situation. On trouve : $(\frac{n_a}{n_s})^2 = 1 + 2\frac{m_O}{m_C}$. Comme la masse de l'oxygène est plus grande que celle du carbone, on devrait trouver $(\frac{n_a}{n_s})^2 > 3$. Or, d'après les valeurs numériques fournies dans le sujet, on trouve seulement 2,8 ce qui fait douter de la modélisation proposée.

7. On a $E_m = \frac{1}{2}m_O(\dot{x}_1^2 + \dot{x}_3^2) + \frac{1}{2}m_C\dot{x}_2^2 + \frac{1}{2}k((x_2 - x_1)^2 + (x_3 - x_2)^2) + \frac{1}{2}k'(x_3 - x_1)^2$.

8. Il est toujours possible de modéliser un puits de potentiel par une parabole locale à condition de réserver l'étude à celles des petites oscillations au fond de ce puits de potentiel. En effet, autour d'une position d'équilibre x_{eq} , on peut effectuer un développement limité à l'ordre 2 du potentiel selon $E_{pot}(x) = E_{pot}(x_{eq}) + (x - x_{eq}) \frac{dE_{pot}}{dx} \Big|_{x_{eq}} + \frac{1}{2}(x - x_{eq})^2 \frac{d^2E_{pot}}{dx^2} \Big|_{x_{eq}} + \dots$. Mais la condition d'équilibre donne : $\frac{dE_{pot}}{dx} \Big|_{x_{eq}} = 0$. On ne conserve que le terme quadratique $E_{pot}(x) = E_{pot}(x_{eq}) + \frac{1}{2}(x - x_{eq})^2 \frac{d^2E_{pot}}{dx^2} \Big|_{x_{eq}}$. On en déduit que l'on peut toujours modéliser le système par un ressort de raideur $k = \frac{d^2E_{pot}}{dx^2} \Big|_{x_{eq}}$.

9. Le nouveau système d'équations différentielles est $m_O \ddot{x}_1 = k(x_2 - x_1) + k'(x_3 - x_1)$, $m_O \ddot{x}_3 = -k(x_3 - x_2) - k'(x_3 - x_1)$ alors que l'équation concernant l'atome de carbone est inchangée puisque cet atome n'est pas relié au nouveau ressort : $m_C \ddot{x}_2 = -k(x_2 - x_1) + k(x_3 - x_2)$. Si l'on envisage le calcul de ω_a , on doit avoir $\forall t$ $x_1(t) = x_3(t)$. Il n'y a jamais d'élongation du ressort de raideur k' qui reste toujours à sa longueur à vide. On peut donc en conclure que $\omega'_a = \omega_a$. Pour la recherche de l'autre pulsation, il faut considérer que $x_2 = 0$ ce qui

1. Qui n'en est pas vraiment une puisque la vitesse de phase $v_\varphi = c$ est indépendante de la pulsation ω .

provoque toujours $x_1 + x_3 = 0$. On peut utiliser cette relation dans la première équation ce qui permet d'écrire $m_0 \ddot{x}_1 = -(k + 2k')x_2$. La nouvelle pulsation est $\omega'_s = \sqrt{\frac{k+2k'}{m_0}}$. La présence du troisième ressort fait augmenter la pulsation du mode symétrique.

B. Interaction avec une onde électromagnétique

Approximation dipolaire

10. On va prendre une origine O quelque part au sein de la molécule pour toujours avoir une taille de la molécule petite devant la longueur d'onde. Si la molécule se déforme, alors il va apparaître une polarisation et un moment dipolaire. Appelons G_+ le barycentre de la charge q et G_- celui de la charge $-q$. Le moment dipolaire électrique est $\vec{p} = q\vec{G_-G_+}$. La force subie par la charge q est $\vec{F}_+ = q\vec{E}(G_+)$ en négligeant la force magnétique - ce qui revient à supposer les charges non relativistes ce qui est très raisonnable -, la force subie par l'autre charge est $\vec{F}_- = -q\vec{E}(G_-)$. Nous allons exprimer le champ électrique en G_+ par développement limité de celui évalué en O . L'onde en O est $\vec{E}(O) = \vec{u}E_0 \exp i\omega t$ où E_0 est l'amplitude du champ électrique de l'onde plane et \vec{u} un vecteur unitaire de sa direction de polarisation. L'onde en G_+ est $\vec{E}(G_+) = \vec{u}E_0 \exp i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{OG_+})$. On peut donc écrire que $\vec{E}(G_+) = \vec{E}(O) \exp -i\vec{k} \cdot \vec{OG_+}$. Mais avec $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, le terme $\vec{k} \cdot \vec{OG_+}$ est de l'ordre $\frac{OG_+}{\lambda}$. Or, l'énoncé nous invite à considérer que $\lambda \gg OG_+$. On peut donc effectuer un développement limité de l'exponentielle pour écrire que $\vec{E}(G_+) = \vec{E}(O)(1 - i\vec{k} \cdot \vec{OG_+})$. On peut faire exactement la même chose pour le champ électrique évalué au niveau du barycentre de la charge négative. On a $\vec{E}(G_-) = \vec{E}(O)(1 - i\vec{k} \cdot \vec{OG_-})$. Cela nous permet de trouver la force qui s'exerce sur le dipôle de la part de l'onde : $\vec{F} = -qi\vec{k} \cdot \vec{OG_+} \vec{E}(O) + qi\vec{k} \cdot \vec{OG_-} \vec{E}(O)$. On obtient donc : $\vec{F} = -i(\vec{k} \cdot \vec{p})\vec{E}(O)$. C'est bien ce qu'il nous était demandé de démontrer.

11. Cette approximation est [vérifiée] si la longueur d'onde appartient au spectre de la lumière visible puisque $\lambda \simeq 0,5 \mu\text{m} = 500 \text{ nm}$ alors que la taille des molécules est de l'ordre de $10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$. C'est encore plus valable en infrarouge puisque la longueur d'onde est $\lambda \simeq 5 \mu\text{m}$.

12. S'il n'y a pas vibration de la molécule de CO_2 , le moment dipolaire est $\vec{p} = \vec{0}$ par symétrie de la molécule puisque les deux côtés de l'atome de carbone sont équivalents du point de vue de l'électronégativité.

13. Le mode de vibration $x_2 = 0$ qui impose $x_3 = -x_1$ laisse toujours la molécule symétrique. On a toujours pas de moment dipolaire. Dans le cas de la solution du mode $x_1 = x_3$, on aura un moment dipolaire puisque $x_2 \neq x_1 = x_3$. L'atome de carbone ne sera plus au centre. Le moment dipolaire \vec{p} sera aligné avec la molécule. Dans le cas du mode transverse d'oscillation de l'atome de carbone, on aura un moment dipolaire \vec{p} perpendiculaire à la direction des deux atomes d'oxygène. En résumé, il y aura un moment dipolaire pour ω_a et le mode transverse.

Oscillations forcées et absorption du rayonnement

14. On travaille en complexes pour faciliter les choses. La force agissant que la charge q est $\underline{F} = qE \exp i\omega t$. La puissance est moyenne est $P_{\text{moy}} = \frac{1}{2} \Re(\underline{F} \dot{\underline{x}}^*)$ où $\dot{\underline{x}}^*$ est le complexe conjugué de la vitesse complexe $\dot{\underline{x}}$. On a $\underline{x} = \underline{C} \exp i\omega t$ d'où $\dot{\underline{x}} = i\omega \underline{C} \exp i\omega t$. On peut donc en déduire que $\dot{\underline{x}}^* = -i\omega \underline{C}^* \exp -i\omega t$. La puissance moyenne est $P_{\text{moy}} = \frac{1}{2} \Re(qE \exp i\omega t (-i\omega) \underline{C}^* \exp -i\omega t)$. On obtient $P_{\text{moy}} = \frac{qE\omega}{2} \Re(-i\underline{C}^*)$. Si on pose $\underline{C} = a + ib$ alors $-i\underline{C}^* = -b - ia$. Ainsi, on a $\Re(-i\underline{C}^*) = -b$ avec $b = \Im(\underline{C})$. On peut donc conclure que l'expression $P_{\text{moy}} = -\frac{qE\omega}{2} \Im(\underline{C})$. Le coefficient de proportionnalité demandé est : $-\frac{qE\omega}{2}$.

15. On peut réécrire l'équation différentielle selon $m\ddot{x} = -m\alpha\dot{x} - m\omega_0^2 x + qE \cos \omega t$. On voit donc que le terme $-m\alpha\dot{x}$ est une force de frottement fluide qui doit être opposé à la vitesse, on a donc $\alpha > 0$. Le terme $-m\omega_0^2 x = -kx$ est une force élastique de rappel et $qE \cos \omega t$ la force électrique subie par la charge q .

16. L'équation différentielle en notation complexe est $\ddot{\underline{x}} + \alpha\dot{\underline{x}} + \omega_0^2 \underline{x} = \frac{qE}{m} \exp i\omega t$. On teste une solution particulière sous la forme $\underline{x} = \underline{C} \exp i\omega t$. On trouve : $\underline{C} = \frac{\frac{qE}{m}}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\alpha\omega}$.

17. Pour obtenir la partie imaginaire de \underline{C} , il est préférable de multiplier haut et bas par le complexe conjugué. On arrive $\underline{C} = \frac{qE}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\alpha\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \alpha^2\omega^2}$. Cela permet d'exprimer facilement la puissance moyenne transférée par le champ électromagnétique à la charge q . On obtient : $P_{\text{moy}} = \frac{q^2 E^2}{2m\alpha} \frac{\alpha^2 \omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \alpha^2 \omega^2}$.

18. On constate que $P_{\text{moy}} > 0$, la charge q reçoit de l'énergie de la part de l'onde électromagnétique et donc nécessairement l'onde est absorbée par ce phénomène car elle perd de l'énergie.

19. On peut mettre la puissance trouvée sous la forme d'une fonction de transfert d'un filtre passe-bande d'ordre 2. En factorisant $\alpha^2 \omega^2$, on peut écrire que $P_{\text{moy}} = \frac{q^2 E^2}{2m\alpha} \frac{1}{1 + Q^2 (\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega})^2}$ à condition de poser le facteur de qualité $Q = \frac{\omega_0}{\alpha}$. L'amortissement est faible lorsque le facteur de qualité est élevé et donc lorsque $\alpha \ll \omega_0$.

Effet des collisions entre molécules

20. L'équation différentielle devient $\ddot{x} + \omega_0^2 x = \frac{qE}{m} \exp i\omega t$. Avec la forme proposée pour $\underline{x}(t)$, on trouve $\ddot{x} = -\omega^2 \underline{A} \exp i\omega t - \omega_0^2 \underline{B} \exp i\omega_0 t$. L'équation différentielle devient $\ddot{x} + \omega_0^2 x = (\omega_0^2 - \omega^2) \underline{A} \exp i\omega t = \frac{qE}{m} \exp i\omega t$. On en déduit que : $\underline{A} = \frac{qE}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}$.

21. La condition de LORENTZ est $\underline{A} \exp i\omega(t - \theta) + \underline{B} \exp i\omega_0(t - \theta) = 0$. On en déduit l'expression de $\underline{B} = -\underline{A} \exp i(\omega - \omega_0)(t - \theta)$. Si on remplace dans l'expression de \underline{x} de départ, on obtient $\underline{x} = \underline{A} \exp i\omega t - \underline{A} \exp i\omega_0 t \exp i(\omega - \omega_0)t(t - \theta)$. Après simplification, on arrive à $\underline{x} = \underline{A}(1 - \exp -i(\omega - \omega_0)\theta) \exp i\omega t$. Cela permet d'identifier à $\underline{x} = \underline{C} \exp i\omega t$. On en déduit que $\underline{C} = \frac{qE}{m} \frac{1 - \exp -i(\omega - \omega_0)\theta}{\omega_0^2 - \omega^2}$.

22. On se place à une date t où la durée écoulée depuis le dernier choc est θ . Pour que cette durée augmente de $d\theta = dt$, il faut qu'il n'y ait pas de choc entre t et $t + dt$. Or, la probabilité de non-choc est $1 - \frac{d\theta}{\tau}$. On multiplie la probabilité d'avoir la durée θ obtenue par cette probabilité de non-choc. On obtient $P(\theta + d\theta)d\theta = P(\theta)d\theta(1 - \frac{d\theta}{\tau})$. On obtient l'équation $\frac{P(\theta + d\theta) - P(\theta)}{d\theta} = -\frac{P(\theta)}{\tau}$. Cela donne l'équation différentielle du premier ordre $\frac{dP}{d\theta} + \frac{P(\theta)}{\tau} = 0$ qui a pour solution $P(\theta) = A \exp -\frac{\theta}{\tau}$. Pour déterminer la constante d'intégration A , on peut écrire la condition de normalisation de la probabilité $\int_0^\infty P(\theta)d\theta = 1$. On peut aussi dire que $P(\theta = 0) = \frac{1}{\tau}$ car pour que la durée écoulée depuis le dernier choc soit nulle, il faut que le choc se produise entre t et $t + dt$ où la probabilité est $P(\theta = 0)d\theta = \frac{dt}{\tau} = \frac{d\theta}{\tau}$. Dans les deux cas, on trouve la même expression pour la constante d'intégration. La loi est donc : $P(\theta) = \frac{1}{\tau} \exp -\frac{\theta}{\tau}$.

23. La moyenne est $\underline{C}_{moy} = \int_0^\infty \underline{C}(\theta)P(\theta)d\theta = \frac{qE}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} (\int_0^\infty P(\theta)d\theta - \int_0^\infty \exp -i(\omega_0 - \omega)\theta \exp -\frac{\theta}{\tau} d\theta)$. La première intégrale vaut 1 par la condition de normalisation. La seconde intégrale passe par la recherche aisée d'une primitive d'une exponentielle et des prises de valeur entre 0 et ∞ qui va conduire à -1 par l'effet de la partie réelle de l'argument de l'exponentielle. Après calcul, on trouve : $\underline{C}_{moy} = \frac{qE}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \left(1 - \frac{1}{1 + i(\omega - \omega_0)\tau}\right)$.

24. Pour rechercher la partie imaginaire de \underline{C}_{moy} , on multiplie dans la parenthèse haut et bas par le complexe conjugué pour obtenir $\underline{C}_{moy} = \frac{qE}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \left(1 - \frac{1 - i(\omega - \omega_0)\tau}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2}\right)$. Avec l'expression établie précédemment de la puissance moyenne, on arrive à : $P_{moy} = \frac{q^2 E^2}{2m} \frac{\omega \tau}{\omega + \omega_0} \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2}$. On constate que, comme précédemment, la puissance moyenne est positive $P_{moy} > 0$. Les molécules de l'atmosphère reçoivent de l'énergie de la part de l'onde électromagnétique qui est donc absorbée au moins en partie.

25. Si on a $\omega \simeq \omega_0$ alors on voit que $P_{moy} \simeq \frac{q^2 E^2}{2m} \frac{\tau}{2}$. Nous avons montré précédemment que $P_{moy} = \frac{q^2 E^2}{2m} \frac{1}{\alpha}$ toujours pour $\omega \simeq \omega_0$. Cela permet d'identifier le temps caractéristique τ et la constante α introduite pour représenter le frottement fluide dans le modèle mécanique. On a donc : $\alpha = \frac{2}{\tau}$.

26. L'équation différentielle est $\ddot{x} + \omega_0^2 x = \frac{qE}{m} \exp i\omega t$. La solution générale de l'équation est celle pour l'équation $\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$ qui possède l'équation caractéristique $r^2 = -\omega_0^2$. Cette équation possède les deux solutions imaginaires $r = \pm i\omega_0$. Dans la solution proposée au départ, il manque un terme du type $\underline{D} \exp -i\omega_0 t$.

27. On a donc $\underline{x}(t) = \underline{A} \exp i\omega t + \underline{B} \exp i\omega_0 t + \underline{D} \exp -i\omega_0 t$ et donc $\dot{\underline{x}} = i\omega \underline{A} \exp i\omega t + i\omega_0 \underline{B} \exp i\omega_0 t - i\omega_0 \underline{D} \exp -i\omega_0 t$. On applique maintenant les conditions initiales de LORENTZ pour obtenir le système des deux équations suivantes : $\underline{A} \exp i\omega(t - \theta) + \underline{B} \exp i\omega_0(t - \theta) = -\underline{D} \exp -i\omega_0(t - \theta)$ et $\omega \underline{A} \exp i\omega(t - \theta) + \omega_0 \underline{B} \exp i\omega_0(t - \theta) = \omega_0 \underline{D} \exp -i\omega_0(t - \theta)$. On peut éliminer \underline{D} et établir une relation entre \underline{A} et \underline{B} . Cela donne : $\omega \underline{A} \exp i\omega(t - \theta) + \omega_0 \underline{B} \exp i\omega_0(t - \theta) = -\omega_0 (\underline{A} \exp i\omega(t - \theta) + \underline{B} \exp i\omega_0(t - \theta))$. On peut exprimer \underline{B} en fonction de \underline{A} selon l'expression $\underline{B} = -\frac{\omega + \omega_0}{2\omega_0} \underline{A} \exp i(\omega - \omega_0)(t - \theta)$. On revient sur la première condition initiale de LORENTZ pour écrire $\underline{D} = -\underline{A} \exp i(\omega + \omega_0)(t - \theta) - \underline{B} \exp i2\omega_0(t - \theta)$. Si on remplace dans cette dernière expression, la formule obtenue pour \underline{B} , on pourra exprimer \underline{D} en fonction de \underline{A} : $\underline{D} = \underline{A} \frac{\omega - \omega_0}{2\omega_0} \exp i(\omega + \omega_0)(t - \theta)$. On constate bien que si $\omega \simeq \omega_0$ alors $|\underline{A}| \gg |\underline{D}|$. Il était donc justifier de négliger la contribution du terme en $\exp -i\omega_0 t$ pour la recherche de $\underline{x}(t)$.

28. On pose $u = \frac{\omega}{\omega_0}$. Dans la première étude, on peut exprimer la puissance moyenne selon $P_{moy,1} = \frac{q^2 E^2}{2m} \frac{\tau}{2} \frac{1}{1 + \frac{\omega_0^2 \tau^2}{4} (u - \frac{1}{u})^2}$. Dans le second cas, on obtient $P_{moy,2} = \frac{q^2 E^2}{2m} \frac{\tau}{2} \frac{2u}{1 + \omega_0^2 \tau^2 (u - 1)^2}$. Comparer les spectres dans

les deux cas revient à comparer les fonctions $f(u) = \frac{1}{1 + \frac{\omega_0^2 \tau^2}{4} (u - \frac{1}{u})^2}$ et $g(u) = \frac{2u}{1 + \omega_0^2 \tau^2 (u - 1)^2}$. Les graphes sont tracés à la figure 1. On peut constater que les deux spectres sont assez proches.

C. Effet de serre

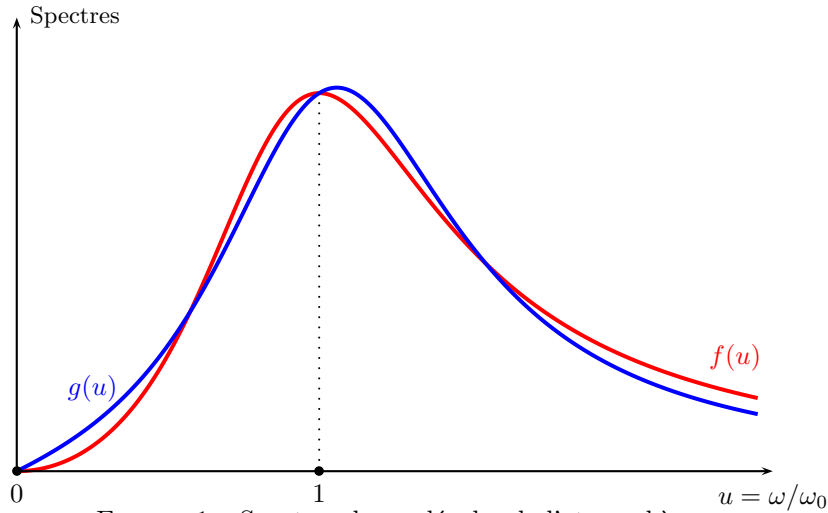


FIGURE 1 – Spectres des molécules de l'atmosphère

29. La loi des gaz parfaits est $PV = nRT$. $N(z)$ est définie comme la concentration molaire, on en déduit que $N(z) = \frac{n}{V} = \frac{P(z)}{RT(z)}$. La loi de la Statique des fluides proposée devient $\frac{dP}{dz} = -\frac{MgP(z)}{RT(z)}$. La loi d'évolution de la température est $\frac{dT}{dz} = -\Gamma$. En formant le rapport de ces deux dérivées, on arrive à $\frac{dP}{dT} = \frac{Mg}{R\Gamma} \frac{P(z)}{T(z)}$. En séparant les variables, on écrit $\frac{dP}{P} \frac{R\Gamma}{Mg} = \frac{dT}{T}$ qui s'intègre selon $\beta \ln P(z) = \ln T(z) + \text{Cte}$ avec $\boxed{\beta = \frac{R\Gamma}{Mg}}$. En se référant à l'altitude $z = 0$, on obtient bien loi attendue à savoir $\frac{T(z)}{T(0)} = \left(\frac{P(z)}{P(0)}\right)^\beta$.

30. On trouve $\boxed{\beta = 0,16}$. L'évolution de la température est fournie sur le graphique de la figure 2. La température est une fonction croissante de la pression.

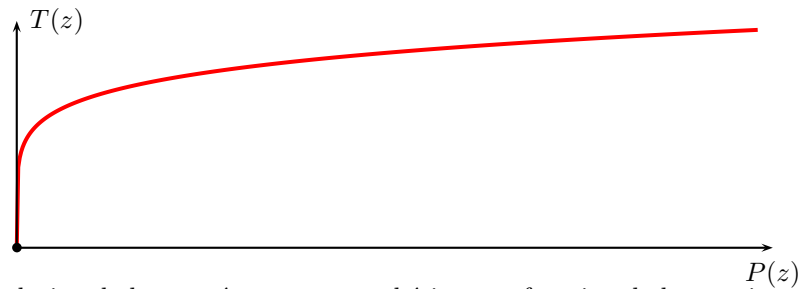


FIGURE 2 – Évolution de la température atmosphérique en fonction de la pression atmosphérique

31. On a, d'après de la loi de STEFAN, $\sigma T_E^4 = (1 - \alpha)\phi$. On peut en déduire la température d'équilibre :

$$\boxed{T_E = \left((1 - \alpha)\frac{\phi}{\sigma}\right)^{1/4}}.$$

32. On raisonne sur une surface S . À l'équilibre mécanique, la pression qui s'exerce sur S à l'altitude z génère une force $P(z)S$ qui est équivalente au poids de la colonne d'air situé entre z et $+\infty$. Si on note $\rho(z)$ la masse volumique de l'atmosphère on a $\rho(z) = N(z)M$. Ainsi $P(z)S = \int_z^\infty N(z')MgSdz'$. En simplifiant par S , on obtient $P(z) = Mg \int_z^\infty N(z')dz'$. Cette expression montre le terme $\int_z^\infty N(z')dz' = \frac{P(z)}{Mg}$ qui représente le nombre totale de moles de l'atmosphère situées au-delà de l'altitude z . Maintenant, il faut considérer la pression partielle en CO_2 qui est donnée par $P_{\text{CO}_2} = xP(z)$. Le nombre de moles de CO_2 situées au-delà de l'altitude z est donc la fraction molaire x du résultat précédent. On a donc $\mu(z) = x \int_z^\infty N(z')dz'$. On a donc : $\boxed{\mu(z) = \frac{xP(z)}{Mg}}$. La pression en h est donc $P(h) = \mu_c \frac{Mg}{x}$.

33. On applique la relation entre température et pression en considérant $T(h) = T_E$. On a donc $T(0) = T_E \left(\frac{P(0)}{P(h)}\right)^\beta$. En remplaçant la pression $P(h)$ par l'expression que nous venons d'établir, on trouve finalement que $\boxed{T(0) = T_E \left(\frac{P(0)x}{\mu_c Mg}\right)^\beta}$. La température au sol évolue en fonction de x^β avec $\beta > 0$. Plus la fraction x de CO_2 dans l'atmosphère augmente, plus la température au sol augmente.

34. C'est la loi de STEFAN-BOLTZMANN qui est évoquée ici. On a $\boxed{j_{\text{ray}} = \sigma T^4}$ en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$.

35. La loi de WIEN donne la position du maximum n_{max} du spectre de corps noir en fonction de T puisque

l'on a $\lambda_{\max} T = 2900 \mu\text{m} \cdot \text{K}$. Cela revient bien à situer n_{\max} puisque $n = \frac{1}{\lambda}$. On a $\frac{T}{n_{\max}} = 2900 \mu\text{m} \cdot \text{K}$.

36. Pour la partie gauche du graphique, on peut proposer de modéliser la surface par celle d'un triangle de base 600 cm^{-1} . Ensuite, on modélise plus simplement par des rectangles. On peut proposer $j_{\text{ray}} = \frac{1}{2}(0,35 \times 600) + 200 \times 0,15 + 200 \times 0,30 + 200 \times 0,15$. Après calcul, on trouve $j_{\text{ray}} = 225 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. Avec la méthode retenue, on a sans doute un peu sous-évalué le rayonnement émis par la Terre.

37. Si on augmente la teneur de l'atmosphère en CO_2 , on verra le creux dans l'émission entre 600 cm^{-1} et 800 cm^{-1} être encore plus profond. On émettra aussi un peu plus dans l'infrarouge proche puisque la température de la surface de la Terre va augmenter.

Problème n° 2 – Chimie et alimentation

Centrale TSI 2020

A. Utilisation d'un anti-oxydant

1. Les agrumes contiennent naturellement des antioxydants.

Diagramme $E - pH$ de l'iode et de la vitamine C

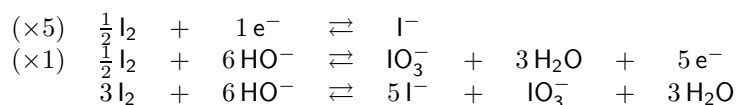
2. Les espèces prises en compte pour l'iode sont I^- , I_2 et IO_3^- . Le couple I_2/I^- a pour équation de transfert électronique $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$. La loi de NERNST s'écrit $E = E^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{I}_2]C^\circ}{[\text{I}^-]^2}$. On voit tout de suite que le potentiel E ne dépend pas du pH puisque les ions H^+ ou les ions HO^- n'y figurent pas. Leur frontière est donc horizontale dans le diagramme $E - pH$. Comme le nombre d'oxydation de l'iode dans I_2 est 0 et qu'il est de $-I$ dans I^- , on en déduit que $B = \text{I}_2$, $C = \text{I}^-$ et $A = \text{IO}_3^-$.

3. L'équation de transfert électronique est $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. La loi de NERNST qui en découle est $E = E^\circ + 0,006 \log \frac{[\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}}{[\text{I}_2]C^\circ}$. On peut écrire le potentiel comme $E = E^\circ + a - 0,006 \times 12pH$. La pente de la droite frontière est donc : $-0,072 \text{ V}$.

4. Le couple $\text{AscH}_2/\text{AscH}^-$ est un couple acido-basique qui ne fait pas intervenir de phénomène d'oxydo-réduction. La frontière entre les deux espèces est une verticale à une position telle que $[\text{AscH}_2] = [\text{AscH}^-]$. La constante d'acidité est, par définition, $K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{AscH}^-]}{[\text{AscH}_2]C^\circ}$. Avec la condition d'égalité des concentrations à la frontière, on obtient $K_{a1} = \frac{[\text{H}^+]}{C^\circ}$. On a donc $pH = pK_{a1}$. En lisant le graphique, on constate que $pK_{a1} = 4,1$.

Analyse des différentes étapes

5. Si l'on ne se met pas dans un milieu acide avec $pH \leq 6,5$, le diiode n'est pas stable. Il se dismute. On écrit les équations des transferts électroniques de chaque couple en milieu basique. On en déduit le bilan réactionnel de dismutation :



6. Il faut prélever un volume précis de jus d'orange, on utilisera une pipette jaugée. Pour l'acide phosphorique et le diiode, une volume approché suffit amplement. On utilisera plutôt une éprouvette graduée.

7. Les domaines de l'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ et du diiode $\text{I}_{2\text{aq}}$ sont séparés sur le diagramme $E - pH$. L'écart de potentiel rédox entre les deux zones étant déjà conséquent, la réaction proposée sera quantitative.

8. On demande dans le protocole d'attendre 20 minutes, pour des raisons cinétiques. La réaction n'est pas instantanée...

9. Pour $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$, le potentiel est donné par $E_1 = E_1^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{I}_2]C^\circ}{[\text{I}^-]^2}$. Pour l'autre couple rédox, on a $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de loi de NERNST $E_2 = E_2^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]C^\circ}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$. L'unicité du potentiel à l'équilibre impose $E_1 = E_2$. Comme la constante d'équilibre est $K^\circ(T) = \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}][\text{I}^-]^2}{[\text{I}_2][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$, on peut en déduire que $E_1^\circ - E_2^\circ =$

$0,03 \log K^\circ(T)$. On peut donc calculer la constante d'équilibre : $K^\circ(T) = 10^{\frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{0,03}} = 10^{18}$. Cette constante est grande devant 1, la réaction est quantitative. On peut l'utiliser pour effectuer un dosage.

Détermination du titre massique d'acide ascorbique dans un jus d'orange

10. On a $n_{I_2,0} = c_{I_2} V_2 = 10^{-4} \text{ mol}$.

11. La quantité de diiode qui a réagi lors du titrage est donnée par l'étude des coefficients stœchiométriques de la réaction. On a $n_{I_2,e} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = \frac{c_s V_e}{2}$. L'application numérique donne : $n_{I_2,e} = 0,62 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

12. Par soustraction entre les deux quantités de diiode calculées avant, on en déduit que $0,38 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de diiode a réagi avec l'acide ascorbique. Comme la stœchiométrie de la réaction entre ces deux entités est de 1 pour 1, on a $n_{\text{AscH}_2} = 3,8 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

13. Pour déterminer la concentration massique $C_m(\text{AscH}_2)$ en acide ascorbique du jus d'orange, il faut se souvenir que l'on a fait une prise de 10 mL au départ. On obtient la concentration molaire de $\frac{3,8 \times 10^{-5}}{10 \times 10^{-3}} = 3,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il ne reste plus qu'à multiplier par la masse molaire $M_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}$ pour aboutir à $C_m(\text{AscH}_2) = 0,67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

B. Étude d'un conservateur agroalimentaire, l'acide benzoïque

14. On a $K = \frac{a_{\text{Ph-COOH}_{aq}}}{a_{\text{Ph-COOH}_s}}$. L'activité d'un solide vaut 1 : $a_{\text{Ph-COOH}_s} = 1$, pour un soluté dans un solvant (souvent l'eau), on a $a_{\text{Ph-COOH}_{aq}} = \frac{[\text{Ph-COOH}]}{C^\circ}$.

15. Sur le graphique, on voit que $\forall T$, on a toujours $s \geq 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cela correspond à une concentration massique $C'_m = 2 \times 10^{-2} \times 122 = 2,44 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette valeur est largement supérieure aux $0,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ préconisés dans l'industrie alimentaire. Les industriels ne rencontrent pas de difficulté.

16. En effectuant un tableau d'avancement sur la réaction de dissolution, on arrive à $[\text{Ph-COOH}]_{aq} = s$ où s est la solubilité. On voit que la solubilité augmente avec la température. Compte tenu de l'expression de la constante de réaction, on a dans le même temps $K = \frac{s}{C^\circ}$. La constante d'équilibre augmente avec la température. On utilise la loi de VAN'T HOFF $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ pour voir que la dérivée de $\ln K$ est positive et donc que : $\Delta_r H^\circ > 0$. La réaction est endothermique.

17. On intègre la loi de VAN'T HOFF entre une température T_1 et une température T . On obtient $\ln \frac{K^\circ(T)}{K^\circ(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$. On a donc l'équation $\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \frac{1}{T} + b$ où b est une constante. La pente du graphique $\ln K^\circ = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est donc $-\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$. On a donc $\frac{\Delta_r H^\circ}{R} = 3,08 \times 10^3$. On en déduit que : $\Delta_r H^\circ = 25,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

18. Si l'on ajoute des ions HO^- , ces derniers réagissent avec de l'acide benzoïque dissout. Cela oblige la réaction de dissolution à se dérouler dans le sens direct pour rétablir l'équilibre.