

Devoir Surveillé 4

La calculatrice est autorisée

15 Janvier 2022 8h30-12h30

Étude thermodynamique d'une réaction de destruction des ions perchlorate



En 2008, la mission Mars phoenix de la NASA découvre dans les sols martiens la présence de sels de perchlorate ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, KClO_4 , ...), susceptibles de se décomposer sous l'effet de températures élevées ou d'une exposition aux rayons ultra-violetes solaires pour former des espèces chlorées capables de dégrader les acides aminés (constituants élémentaires des protéines) rendant l'habitabilité de Mars plus difficile que prévu.

On étudie ici la réaction pour les détruire modélisée par l'équation suivante



1. Énoncer la loi de Hess.
2. Calculer $\Delta_r H^\circ$, l'enthalpie standard de la réaction à la température $T_1 = 298$ K. La réaction est-elle endothermique ? exothermique ?
3. Énoncer la définition de l'enthalpie libre, puis celle de l'enthalpie libre de réaction, et expliquer en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.
4. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham redémontrer le résultat de la loi de Van't Hoff.
5. La constante d'équilibre de la réaction à la température $T_1 = 298$ K vaut $K^\circ(T_1) = 6,43 \cdot 10^{-2}$. On se placera toujours dans le cadre de l'approximation d'Ellingham par la suite, exprimer alors $K^\circ(T)$ en fonction des températures T et T_1 , de R , $K^\circ(T_1)$ et de $\Delta_r H^\circ$.
6. Calculer la constante d'équilibre $K^\circ(T_0)$ à la température $T_0 = 210$ K. Par la suite, nous prendrons comme valeur : $K^\circ(T_0) = 1,7 \cdot 10^{-4}$.

7. Sur Terre, la pression atmosphérique au sol est de l'ordre de la pression standard P° tandis que sur Mars, elle vaut environ $8 \cdot 10^2$ Pa. La valeur de la constante d'équilibre à $T_0 = 210$ K (température moyenne de surface sur Mars) est-elle influencée par les conditions de pression qui règnent sur Mars ?
8. Exprimer le quotient de réaction Q_r de la réaction en fonction des activités des constituants, puis en fonction de la pression partielle de dioxygène P_{O_2} et de P° .
9. Calculer la pression d'équilibre en dioxygène $P_{O_2,eq}$ associée à la réaction à la température T_0 .
10. En réalité, il existe sur Mars un ensemble de mécanismes fixant la pression partielle en dioxygène gazeux : à $T_0 = 210$ K, cette dernière vaut $P'_{O_2} = 0,80$ Pa. À $T_0 = 210$ K et pour une pression en dioxygène égale à $0,80$ Pa, dans quel sens la réaction est-elle thermodynamiquement possible ?

Enthalpies standard de formation (à $T_1 = 298$ K)

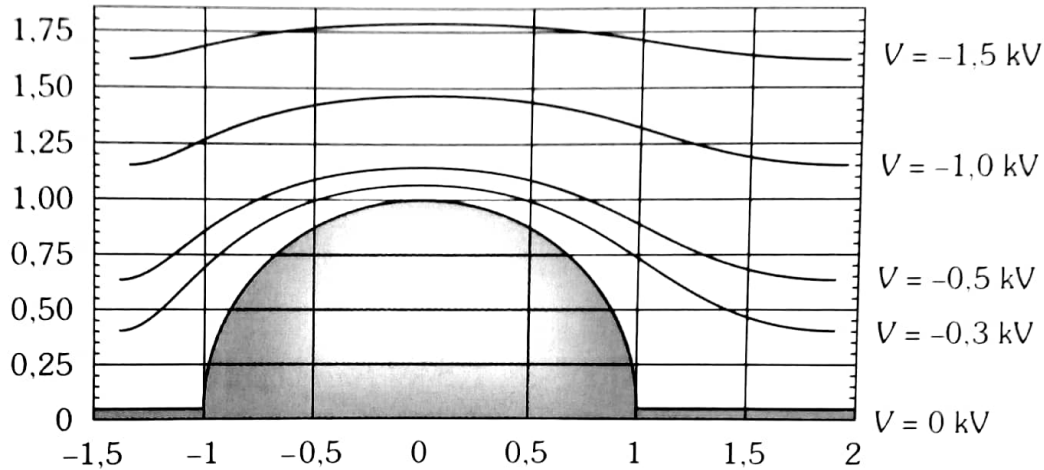
Perchlorate de potassium solide $\Delta_f H^\circ(\text{KClO}_{4(s)}) = -432,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Chlorate de potassium solide $\Delta_f H^\circ(\text{KClO}_{3(s)}) = -397,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Orage



Lors d'un orage peut se développer au niveau du sol une zone chargée. On a tracé les équipotentielles au niveau d'une aspérité. Celle-ci est supposée conductrice si bien que sa surface est une équipotentielle.

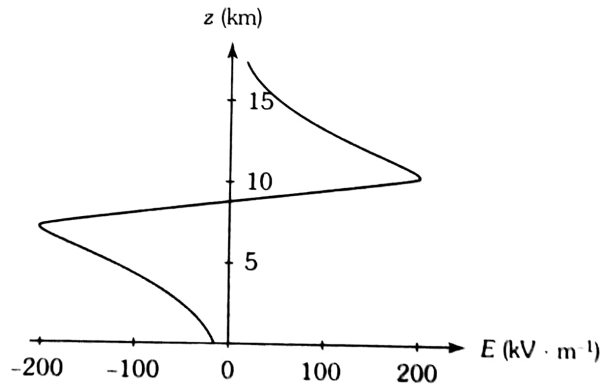


11. Donner la relation entre champ électrostatique et potentiel.
Que peut-on en déduire de l'orientation du champ électrique par rapport au potentiel? Justifier.
Et que peut-on du tracé des lignes de champ par rapport au potentiel? Justifier.
12. Représenter l'allure des lignes de champ.
13. Quel est le signe de la charge portée par l'aspérité? Justifier.
14. Dans quelles régions le champ est-il plus intense? Justifier.
15. Si on admet que loin de l'aspérité le champ est de 5 kV.m^{-1} , évaluer sa valeur au sommet de chaque aspérité.
16. La valeur du champ électrique maximal dans l'air (champ disruptif) est de 30 kV.cm^{-1} .
Peut-on observer l'apparition d'un éclair? Dans quel cas pourrait-on l'observer?

On étudie maintenant les nuages orageux. Lorsque l'on se trouve sous le nuage, on le modélise comme une distribution de charge infinie horizontalement et dont la densité volumique de charge ρ ne dépend que de l'altitude z .

17. Faire un schéma, puis déterminer la direction du champ électrostatique, ainsi que les variables dont il dépend.

Pour étudier le champ électrique dans les nuages on envoie des petites sondes accrochées à des ballons. La figure donne un exemple du profil de sa valeur algébrique, comptée positivement pour un champ ascendant.



18. Énoncer le théorème de Gauss.

19. En appliquant le théorème de Gauss à une couche d'épaisseur dz , relier la dérivée du champ électrique à la densité volumique de charge.

En déduire le signe des charges électriques dans un nuage en fonction de la zone du nuage.

On modélise maintenant le nuage comme un dipôle électrostatique vertical situé en son centre à $z = 10$ km.

20. Rappeler l'approximation dipolaire. Quelle hypothèse fait-on ici pour que cette approximation s'applique dans notre modélisation.

21. Retrouver l'expression du potentiel électrostatique généré par un dipôle.

22. En déduire l'expression du champ électrique généré par un dipôle.

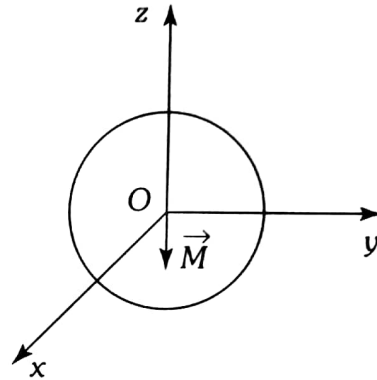
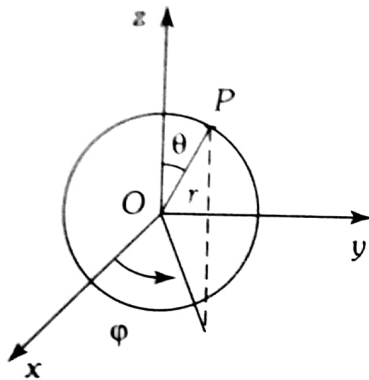
23. En admettant que le champ au sol ($5\text{kV}\cdot\text{m}^{-1}$) est créé par ce dipôle, donner un ordre de grandeur de ce moment dipolaire. Préciser l'orientation de ce dipôle.

24. A partir de la figure et en approximant la forme du champ électrique dans la zone considérée, estimer la différence de potentiel entre le bas du nuage (situé à une altitude de l'ordre de 5 km) et le sol. L'ordre de grandeur est voisin d'une de ces trois estimations : 400 kV, 4 MV ou 400 MV.

25. Lors de la décharge due à la foudre, l'intensité électrique associée est de l'ordre de 10^5 A et le phénomène dure environ 500 μs . Quelle charge Δq est alors échangée ? On admet que l'énergie dissipée est celle d'un condensateur de charge Δq sous la tension U. Évaluer l'énergie dissipée, ainsi que la capacité de ce condensateur.

Champ magnétique terrestre

Le repère terrestre est associé aux coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) d'axe Oz orienté sud-nord. Le champ magnétique terrestre est modélisé par le champ d'un dipôle permanent de moment $\vec{M} = -M\vec{u}_z$ situé au centre O de la Terre, assimilée à une sphère de rayon $R_T = 6400$ km. Le noyau terrestre est assimilé à une sphère concentrique, conductrice, fluide et homogène, de rayon $R_N < R_T$, avec $R_N = 500$ km. L'intensité du champ magnétique \vec{B} au pôle nord terrestre est notée $B_0 = 6.10^{-5}$ T.



Scanné avec CamScanner

26. Lister les analogies entre champ électrique et champ magnétique (source, champ, constante, flux, circulation, dipôle). En déduire par analogie avec la question 22, l'expression du champ magnétique terrestre.
27. Trouver la valeur de M à partir de celle de B_0 .
28. En admettant que ce moment magnétique soit produit par des courants volumiques de densité \vec{j} , avec $M \simeq jR_N^4$, estimer la valeur de j .
29. Donner la définition de la densité volumique de courant \vec{j} et en déduire les valeurs de densités de courant usuelles dans les circuits ordinaire (TP, électroménager ...). Comparer ces valeurs au résultat de la question précédente.
30. Expliquer pourquoi le champ magnétique terrestre est du même ordre de grandeur que les champs magnétiques à proximité de circuit ordinaire.
31. Vérifier l'homogénéité de la relation $M = jR_N^4$. Justifier à partir de la définition microscopique de \vec{j} que, en coordonnées sphériques, la direction dominante du vecteur densité de courant \vec{j} pour la Terre est \vec{u}_ϕ .
32. Calculer numériquement l'intensité B_A du champ magnétique en un point A du plan équatorial situé à la distance $r_A = 6R_T$ du point O.
33. Rappeler la définition d'une ligne de champ. En notant $\lambda = \frac{\pi}{2} - \theta$ la latitude du point d'observation établir l'équation de la ligne de champ C_A passant par A sous la forme $r = f(r_A, \lambda)$. Tracer la représentation graphique de la carte de champ.
34. Établir l'expression de la norme de \vec{B} sur C_A en fonction de λ et de B_0 . Tracer l'allure de la courbe $\|\vec{B}(\lambda)\|$. Cette représentation rend-elle compte de la limite de $\|\vec{B}(\lambda)\|$ lorsque λ tend vers $\frac{\pi}{2}$?