

Sujet Centrale-Supélec 2010

Physique-Chimie

Option MP

I Mouvement de la sonde

I.A)

- $\vec{f} = -GM_s m \frac{\vec{OP}}{(OP)^3} = -\frac{GM_s m}{r^2} \vec{u}_r = -\frac{GM_s m}{z^2} \vec{u}_z$
- Par une simple intégration ($\vec{f} = -\text{grad } E_p$), on obtient l'énergie potentielle de gravitation :

$$E_p = -\frac{GM_s m}{r} = -\frac{GM_s m}{z}$$

I.B)

- hypothèse : La sonde est en mode balistique (pas de poussée propre). L'énergie mécanique du système est constante, et il n'a pour énergie potentielle que l'énergie potentielle de gravitation solaire. Soit :

$$E_m = Cste = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{GM_s m}{r}$$

et

$$v = \sqrt{2GM_s \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_A} \right) + v_A^2}$$

- Application numérique : voir tableau

II Mesure de l'accélération de la sonde

II A)

- Remarque : l'énoncé utilise ici une notation malheureuse. Elle suggère la similitude des signaux en utilisant la relation $s_M(t'') = s_P(t') = s_O(t)$. Cette dernière est exacte mais les variables t'' et t' ont la dimension d'un temps mais ne sont pas « le temps » $\frac{dt'}{dt} \neq 1$ et $\frac{dt''}{dt} \neq 1$. Bref les signaux diffèrent, ce que met en évidence plus tard l'analyse Doppler.
- Le signal émis par la terre au temps t atteint la sonde au temps t' . Elle se trouve alors à la distance $r(t')$ de la source.

$$t' = t + \frac{r(t')}{c}$$

$$\text{or } r(t') = r(t) + v * (t' - t)$$

Soit

$$r(t') = \frac{r(t)}{(1 - \frac{v}{c})}$$

donc

$$t' - t = \frac{r(t)}{(c - v)}$$

$$t'' - t' = t' - t = \frac{r(t)}{(c - v)}$$

et

$$t'' - t = \frac{2r(t)}{(c - v)} \simeq \frac{2r(t)}{c} \left(1 + \frac{v}{c} \right)$$

II B)

- Hypothèse : vitesse uniforme pendant T

$$r(t + T) - r(t) = vT$$

II C)

- Calcul Doppler classique :

Soit T' la période perçue par la sonde, nous avons entre deux instants séparés de T' , la relation simple suivante entre les longueurs d'onde :

$$\lambda' = \lambda + v T'$$

Soit en remplaçant $\lambda' = c T'$ et $\lambda = c T$

$$T' = \frac{T}{(1 - \frac{v}{c})}$$

Une analyse du même type du côté de la réception nous donne

$$\lambda_r + v T_r = \lambda'$$

Soit

$$T_r = \left(1 + \frac{v}{c} \right) T' = \frac{\left(1 + \frac{v}{c} \right)}{\left(1 - \frac{v}{c} \right)} T = \frac{(1 + \alpha)}{(1 - \alpha)} T \simeq (1 + 2\alpha) T$$

ou la démarche suggérée par l'énoncé $t''(t + T) - t''(t) = T + \frac{2(r(t+T) - r(t))}{c} \left(1 + \frac{v}{c} \right) \simeq (1 + 2\alpha) T$ où t'' est une fonction de la variable temps.

- Remarque : le décalage Doppler ne dépend que du différentiel de vitesse des mobiles et en aucun cas de leurs distances. L'approximation faite dans l'énoncé (confondre terre et soleil) est donc sans conséquences en terme de position, elle est par contre légère en ce qui concerne la vitesse. En effet la vitesse de la terre autour du soleil s'estime aisément :

$$v_T = \sqrt{\frac{GM_S}{R}} = 29.78 \text{ km.s}^{-1}$$

Le déplacement du Globe génère donc un effet Doppler bien plus important que les anomalies recherchées. On peut espérer qu'elles ont été prises en compte et compensées.

II D)

$$f_r \simeq \frac{1}{(1+2\alpha)} f \simeq (1 - 2\alpha) f \quad \frac{f_r - f}{f} \simeq -2\alpha$$

- Application numérique : voir tableau

II E)

- La fréquence reçue est plus faible que la fréquence émise, l'ensemble du spectre se décale donc vers les basses fréquences, on parle alors décalage vers le rouge (terme anglo-saxon : RedShift)
- Note : l'anomalie Pioneer est en fait responsable d'une décélération plus grande que prévue, elle est donc source d'un décalage relatif vers le bleu (et non le rouge).

II F)

- On dérive la relation obtenue au II.D :

$\frac{d\alpha}{dt}$ s'obtient en exploitant le principe fondamental de la dynamique :

Soit

$$\frac{df_r}{dt} = \frac{2GM_S}{r^2 c} f$$

$$\frac{df_r}{dt} = -2 \frac{d\alpha}{dt} f \quad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dv}{dt} = -\frac{GM_S}{r^2 c}$$

- Application numérique : voir tableau

II G)

- On ajoute la décélération à l'accélération gravitationnelle

Soit

$$\frac{df_r}{dt} = \frac{2f}{c} \left[\frac{GM_S}{r^2} + a_p \right]$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dv}{dt} = -\frac{1}{c} \left(\frac{GM_S}{r^2} + a_p \right)$$

- Numériquement, la quantité $\frac{GM_S}{r^2}$ vaut au minimum $1.646 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-2}$ (valeur pour 60 UA). Sa détermination numérique est aux mieux de 4 chiffres significatifs (affichage implicite des valeurs numériques fournies par l'énoncé). Cette accélération est donc calculée avec une précision qui est de l'ordre de $\pm 10^{-9} \text{ m.s}^{-2}$ dans le meilleur des cas ($\pm 2 \cdot 10^{-9} \text{ m.s}^{-2}$ en fait). La modification a_p étant inférieure, elle ne peut être identifiée par ce biais. On s'interroge sur la volonté du concepteur de l'énoncé vu la question II H et son insistance à identifier un écart.

- Tableau de valeurs numériques :

Distance au soleil (en UA)	Vitesse de la sonde en km/s	valeur de α (10^{-5})	$\Delta f_r/f$ attendue (10^{-5})	df_r/dt attendue (en 10^{-5} Hz/s)	df_r/dt mesurée (en Hz/s)
20	14,77	4,926	-9,852	22,69	IDEM
40	13,18	4,397	-8,794	5,672	
60	12,61	4,206	-8,412	2,521	

Note : quatre chiffres significatifs au plus vu la précision implicite des valeurs numériques fournies.

II H)

- Le commentaire pertinent est : il n'y a pas d'écart. J'ignore celui qui était espéré par contre....
- Les mesures en l'état sont impossibles à effectuer.

II I.1)

- $s'(t) = s_r(t) * s(t) = s_0^2 \cos(2\pi f t) \cos(2\pi f_r t + \varphi) = \frac{s_0^2}{2} [\cos(2\pi(f_r - f)t + \varphi) + \cos(2\pi(f_r + f)t + \varphi)]$
Le signal $s'(t)$ est donc somme de deux signaux « sinusoïdaux » de deux fréquences distinctes (f_r n'étant pas constante, le signal n'est pas réellement sinusoïdal).

II I.2)

- Première opération : il faut éliminer la composante $f_r + f$, cela se fait aisément avec un filtre passe-bas.

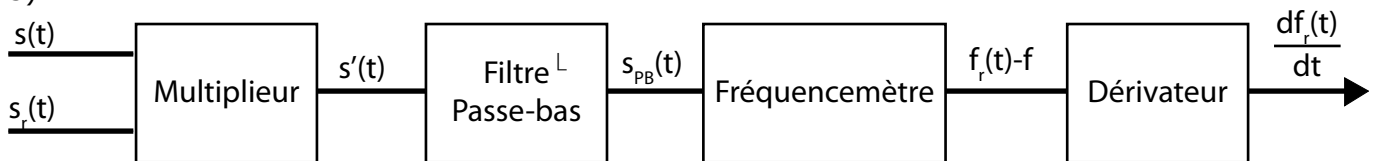
Nous nous retrouvons alors avec $s_{pb}(t) = \frac{s_0^2}{2} \cos(2\pi(f_r - f)t + \varphi)$

Deuxième opération : Il nous faut maintenant extraire une mesure fréquentielle de s_{pb} , il existe de multiples solutions (PLL : boucle à verrouillage de phase, ampli de tension contrôlé en fréquence, FFT etc.). Inconvénient, elles sont toutes HORS PROGRAMME.

Nous choisirons donc arbitrairement de disposer d'une boîte à outils que nous appellerons fréquencesmètre. Bien entendu il s'agit d'une black box, autrement dit on ne sait pas ce qui s'y trouve.

Troisième opération : il nous faut un opérateur de dérivation. Le dérivateur parfait étant non-causal (c-à-d irréalisable), nous supposons que nous pourrions nous contenter d'un dérivateur approché (typiquement le dérivateur AOP compensé).

II I.3)



III Recherche des causes de l'anomalie Pioneer

III A Propagation des ondes

III A.1)

- Le milieu interstellaire n'est pas assimilable au vide. Les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\overrightarrow{\text{Rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \text{div} \vec{D} = \rho, \overrightarrow{\text{Rot}} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \text{ et } \text{div} \vec{B} = 0$$

L'énoncé n'en fait pas mention, mais nous supposons qu'en dehors du courant induit par son état ionisé, le plasma se comporte comme le vide et que les différents champs induits sont liés linéairement à leurs champs respectifs $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}$ et $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$.

Il vérifie donc : $\overrightarrow{\text{Rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$, $\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$, $\overrightarrow{\text{Rot}} \vec{B} = \mu_0 \left(\vec{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right)$ et $\text{div} \vec{B} = 0$.

- Nous avons $\vec{E} = E_0 e^{i(\omega t - kz)} \vec{u}_x$, calculons $\text{div} \vec{E}$, sa valeur est nulle, la densité volumique de charges locales est donc nulle.

III A.2)

- Le principe fondamental de la dynamique s'écrit, si on suppose que la particule n'est le siège que d'une interaction électromagnétique:

$$m_p \frac{d\vec{v}}{dt} = q (\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$$

Dans le vide, le champ d'induction magnétique B a pour ordre de grandeur E/c , la composante magnétique de Lorentz a un poids par rapport à E égal à v/c . Si la vitesse des particules est non relativiste, on négligera cette contribution magnétique.

III A.3)

- On recherche maintenant la vitesse complexe des différentes particules. Afin d'exploiter cette notion (champ complexe), il faut que le problème soit gouverné par des équations différentielles linéaires. Rigoureusement il nous faut faire l'hypothèse d'une onde électromagnétique de grande longueur d'onde par rapport à l'excursion des particules ou exploiter le caractère transverse de l'onde, de façon à écrire localement $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$.
- Dans ce cas de figure, le principe fondamental de la dynamique prend la forme d'une équation différentielle linéaire, elle se résout trivialement.

- a) Pour l'électron on a : $\vec{v}_e = \frac{-e}{m_e(i\omega)} \vec{E} = \frac{e}{m_e\omega^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$
- b) Pour le proton nous avons : $\vec{v}_p = \frac{e}{m_p(i\omega)} \vec{E} = \frac{-e}{m_p\omega^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$

- c) le vecteur densité de courant est la somme des courants de porteurs :

$$\vec{J} = \sum_k \rho_k \vec{v}_k = \frac{-e^2}{\omega^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p} \right) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

- d) Soit en tenant compte des ordres de grandeurs relatifs des masses proton/électron :

$$\vec{J} \simeq \frac{-e^2}{m_e \omega^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

III A.4)

- L'équation de Maxwell-Ampère s'écrit : $\text{Rot } \vec{B} = \mu_0 \left(\vec{J} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) = \mu_0 \epsilon_0 \left(1 - \frac{e^2}{m_e \epsilon_0 \omega^2} \right) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$
Elle est analogue à celle du vide au facteur entre parenthèse près, les trois autres étant identiques à celle du vide. Il suffit donc de prendre l'équation de dispersion du vide et de l'adapter à l'analogie.
Nous obtenons immédiatement : $k^2 = \mu_0 \epsilon_0 \left(1 - \frac{e^2}{m_e \epsilon_0 \omega^2} \right) \omega^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) = \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{c^2}$
- Ce modèle est simpliste et s'interprète de la façon suivante :
si $\omega < \omega_p$, l'équation de dispersion n'admet pas de solutions réelles, et l'onde ne peut se propager dans le milieu.
si $\omega > \omega_p$, l'équation de dispersion admet des solutions réelles, les ondes peuvent se propager, mais leurs caractéristiques de propagation dépendent de la fréquence. Une onde plane quelconque ne peut donc y être progressive, elle se propage en se déformant (différentes vitesses de propagation de ses composantes) mais sans s'atténuer.
- Vu la densité du plasma, on trouve une fréquence plasma égale à $f_p = 40 \text{ kHz}$. Cette fréquence est très inférieure à la fréquence du signal qui est de $f = 2.295 \text{ GHz}$. La propagation se fera donc sans aucune atténuation si l'onde est plane.
- Note : les fréquences de communication satellites/sondes sont de l'ordre du GHz pour diverses raisons, l'une d'entre elles est l'existence d'un milieu ionisé de type plasma à la limite de l'atmosphère, appelé ionosphère. Ce milieu a une fréquence plasma de l'ordre du Mhz (2 à 30 typiquement, valeur dépendante de la météo vent solaire). Pour éviter tout phénomène dispersif, il faut traverser ce milieu à des fréquences d'ordre de grandeur supérieur à la dizaine de Mhz, soit le GHz.

III A.6)

- $v_\phi = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{\sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}}$ la vitesse de phase est donc supérieure à c.
- $\frac{v_\phi - c}{c} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}} - 1 \simeq \frac{1}{2} * \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$
- AN : $\frac{v_\phi - c}{c} = 1.530 \cdot 10^{-10}$

III A.7)

- En intégrant la modification suggérée par l'énoncé nous avons : $\frac{df_r}{dt} = \frac{2GM_S}{r^2 v} f$
Soit en différenciant $\frac{\Delta \left(\frac{df_r}{dt} \right)}{\frac{df_r}{dt}} = -\frac{\Delta(v)}{v} = -\frac{v_\phi - c}{c} = -1.530 \cdot 10^{-10}$
- Erreur probable d'énoncé car il demande une unique valeur numérique pour l'accélération anormale, alors qu'il y en a en fait une pour chaque valeur de $\frac{df_r}{dt}$, soit trois en tout.
 $a_{\text{anormale}} = \Delta \left(\frac{df_r}{dt} \right) = -\frac{v_\phi - c}{c} \frac{df_r}{dt}$
- Dans tous les cas l'ordre de grandeur n'est pas le bon et n'explique pas l'anomalie Pioneer

III B Déflexion magnétique

III B.1)

- Recherche de la capacité d'un conducteur seul :
La sphère est seule dans son environnement, on utilise l'invariance de symétrie, le principe de réduction de symétrie et nous obtenons le potentiel à l'extérieur de la sphère $V(r) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r}$.
Le potentiel de la sphère est obtenu par continuité en $r=R$, nous avons donc : $V = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 R}$
La capacité de la sphère est donc égale à $C = \frac{Q}{V} = 4\pi\epsilon_0 R$
- AN : $C = 222,5 \text{ pF}$

III B.2)

- Le système électron/sphère est isolé, son énergie mécanique se conserve.

$$E_m = \frac{1}{2} m w^2 = \frac{1}{2} m w(r)^2 - eV(r)$$

Pour atteindre la sphère il faut que $\frac{1}{2} m w^2 + eV \geq 0$, soit $V \geq -\frac{m w^2}{2e}$ et $V_{\text{lim}} = -\frac{m w^2}{2e}$

III B.3)

- On utilise la capacité de la sphère $q_{\text{lim}} = C V_{\text{lim}} = -\frac{C m w^2}{2e} = -\frac{C E_c}{e}$
Soit $V_{\text{lim}} = -1000 \text{ V}$ et $q_{\text{lim}} = -222.5 \text{ nC}$

III B.4)

- Nous avons $m \frac{d\vec{v}}{dt} = q (\vec{v} \wedge \vec{B})$, soit $\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{q\vec{B}}{m} \wedge \vec{v} = \vec{\Omega} \wedge \vec{v}$
où $\vec{\Omega} = -\frac{q\vec{B}}{m}$.
Sous cette forme, on identifie la variation du vecteur vitesse comme celle liée à une rotation de $\vec{v}$ à la vitesse angulaire $\vec{\Omega}$.
 $\vec{v}_0$ étant perpendiculaire à $\vec{\Omega}$, l'hodographe des vitesses est un cercle incluant $\vec{v}$.
La trajectoire de la particule sera circulaire uniforme.
Son rayon est donné par $R = \frac{\|\vec{v}_0\|}{\|\vec{\Omega}\|} = \frac{m v_0}{|q_{\text{lim}}| B}$
- Le caractère uniforme de $\vec{v}$ peut aussi se démontrer en remarquant que :
 $\vec{v} \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{v} \cdot (\vec{\Omega} \wedge \vec{v}) = \vec{\Omega} \cdot (\vec{v} \wedge \vec{v}) = 0 = \frac{1}{2} \frac{d(\vec{v}^2)}{dt}$
- q_{lim} étant négatif, B étant supposé positif, la force est orientée suivant $-\vec{u}_y$.
La déviation se fera donc vers le « haut ».
On peut faire un schéma de principe, certes, mais vu les valeurs numériques je m'abstiens..

III B.5)

- Les équations horaires du mouvement sont : $\begin{cases} y(t) = -R(1 - \cos(\Omega t)) \\ z(t) = R \sin(\Omega t) \end{cases}$
Nous avons donc $\frac{d^2 z}{dt^2} = -\Omega^2 z = -R \Omega^2 \sin(\Omega t) = -\frac{v_0^2}{R} \sin\left(\frac{v_0}{R} t\right)$
et si $\frac{v_0}{R} t \ll 1$ alors $\frac{d^2 z}{dt^2} \simeq -\frac{v_0^3}{R^2} t$
- Application numérique :** $R = \frac{\|\vec{v}_0\|}{\|\vec{\Omega}\|} = \frac{m v_0}{|q_{\text{lim}}| B} = 1.36 \cdot 10^{18} \text{ m} = 9.1 \text{ millions d'UA!!!} = 143 \text{ années lumières}$
« No comment » de règle dans ce cas...
Juste histoire de se faire plaisir $T = \frac{2\pi}{\Omega} = 4 \cdot 10^{14} \text{ s} = 12.9 \text{ millions d'années}$
 $a_{\text{max}} = \frac{v_0^2}{R} = 3.235 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-2}$, nous sommes dans l'ordre de grandeur, mais il faut être patient pour atteindre cette fluctuation (temps de parcours de l'ordre de plusieurs millions d'années).
Pour une durée de 10 heures, on trouvera : $\frac{d^2 z}{dt^2} \simeq -\frac{v_0^3}{R^2} t = -1.79 \cdot 10^{-19} \text{ m.s}^{-2}$
Pour le commentaire pertinent, j'ai un peu de mal, allez forçons nous, c'est le bon signe..
Bien sur l'anomalie Pioneer n'est pas explicable par ce « machin ».
Enfin la sonde étant à 87 UA, c'est un peu loin pour Jupiter..
- Note : Le champ d'induction magnétique de Jupiter est supérieur d'au moins un ordre de grandeur à celui de la terre. Il est donc très largement sous estimé dans l'énoncé. Enfin le magnétisme jupitérien n'est guère statique (fortes fluctuations).

III C Rayonnement thermique

III C.1)

- Le système sonde-photon est isolé, son impulsion se conserve : $m\vec{v}(t_2) + \vec{p}_{photon} = m\vec{v}(t_1)$
Soit $\vec{v}(t_2) - \vec{v}(t_1) = -\frac{h\nu}{mc} \vec{u}_z$.

III C.2)

- Nous en déduisons : $\vec{a} = -\frac{Nh\nu}{mc} \vec{u}_z$

III C.3)

- Nous avons $P = NE_{photon} = Nh\nu$, soit $\vec{a} = -\frac{P}{mc} \vec{u}_z$
- Application numérique : $a = 5.136 \cdot 10^{-11} m \cdot s^{-2}$
- Le signe est bon (c'était voulu puisqu'on n'évoque pas les photons émis vers l'arrière) mais l'ordre de grandeur est encore insuffisant, l'anomalie Pioneer reste inexpliquée.

III D Bilan

III D.1)

- Trois causes possibles, toutes inférieures de plusieurs ordres de grandeurs, le bilan est évident, l'anomalie Pioneer ne peut être expliquée.

III D.2)

- L'âge du capitaine ? pour ceux qui connaissent la blague, la réponse est la quarantaine.
- Toute modification d'ordre de grandeurs dans les phénomènes précédemment évoqués, les perturbations gravitationnelles des autres astres (ne tient pas), des frottements (vu la densité du milieu, c'est illusoire) où les explications exotiques : matière noire...
- Plus sérieusement, l'anomalie est présente sur les deux sondes Pioneer (10 et 11), elle l'était aussi probablement sur Galileo. De nombreuses hypothèses ont été évoquées, toutes ont été à ce jour invalidées.

On a observé de même un différentiel sur les sondes utilisant les transits gravitationnels (effet de fronde), il est à ce jour aussi inexpliqué.

Certains envisagent la possibilité d'une modification des lois de Newton (théorie MOND) mais à ce stade, c'est de la métaphysique et je m'abstiendrai....

IV Les anomalies de l'eau

IV A La molécule d'eau isolée

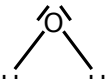
IV.A.1)

- C'est un modérateur de neutrons. Elle permet d'augmenter la section efficace de collision des neutrons avec les noyaux d'uranium, favorisant ainsi l'existence d'une réaction en chaîne.
- Elle est utilisée pour la détection des neutrinos (réservoirs d'eau lourde + radiations Tcherenkov)
- Comme tout matériau isotopique, elle peut être utilisée comme traceur
- Solvant deutérés en RMN
- Histoire : « guerre de l'eau lourde ». La centrale de Vermok en Norvège fut utilisée pour produire de l'eau lourde dès la moitié des années 30. Pendant la seconde guerre mondiale, elle fut exploitée par le régime Nazi. Elle fut l'objet de plusieurs tentatives de destruction qui finirent par aboutir en 1943 (pour les plus anciens cf. la version hollywoodienne avec un jeune Clint Eastwood)
- Anecdote : Elle ne concurrence pas l'eau de Lourdes, elle est beaucoup plus rare et coûteuse.

IV A.2)

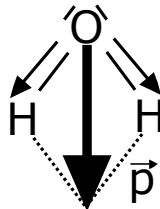
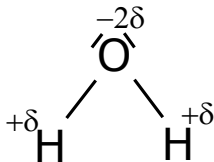
- $M[O] = 16.0045 \text{ g.mole}^{-1}$ et $M[H] = 1.0015 \text{ g.mole}^{-1}$, soit $M[H_2O] = 18.0047 \text{ g.mole}^{-1}$
Pour 1 mole de Deutérium, il faut $m = \frac{M[H_2O]}{2 \cdot \%D} \approx 60 \text{ kg}$ ou $V \approx 60 \text{ L}$
1 mole pesant deux grammes, pour 1 gramme il faut $V_{1g} \approx 30 \text{ L}$

IV A.3)

-  La molécule d'eau est du type AX_2E_2 , une répartition de type AX_4 donnerait un angle de $109^\circ 5' = \text{ArcCos}(-1/3)$. L'angle est ici plus proche de 105° en raison de la répulsion supérieure des DNL (doublets non liants)

IV A.4)

- L'oxygène est très électronégatif, la liaison covalente est donc polaire, on la figure avec les classiques symboles $+/-\delta$.



IV B L'eau liquide : un liquide très cohésif

IV B.1)

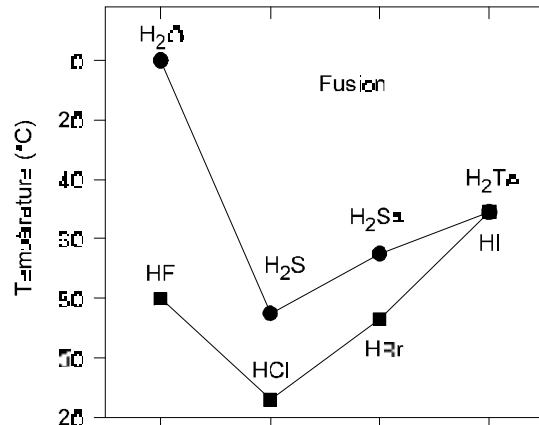
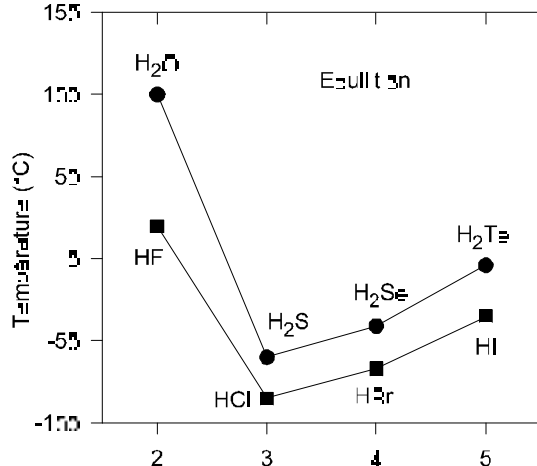
- La profondeur moyenne des océans est de 2000m (valeur max : environ 11 000 m pour la fosse des marianne). La surface du globe terrestre est d'environ $S = 4\pi R_T^2 = 5.3 \cdot 10^8 \text{ km}^2$. D'après l'énoncé, 70% de cette surface est couverte d'océans, nous en déduisons l'ordre de grandeur du volume correspondant : $V = 0.7 S \cdot h = 7.4 \cdot 10^8 \text{ km}^3$. Soit près de 10^9 km^3 .

IV B.2)

- L'oxygène et ses comparses se trouvent tous dans la 16^{ième} colonne de la classification périodique, ils possèdent tous 6 électrons de valence, ils présentent donc un déficit de deux électrons par rapport aux gaz rares de leurs lignes respectives. Ils s'associeront avec les deux hydrogènes pour gagner cette stabilité.

IV B.3)

- Les courbes réelles sont les suivantes :



alors qu'une extrapolation sauvage des courbes de l'énoncé nous donnerait $T_{eb} \approx -70^\circ\text{C}$ et $T_{fusion} \approx -100^\circ\text{C}$

On constate l'effet de la liaison hydrogène sur H_2O et HF .

IV B.4)

- Question délicate : la liaison hydrogène constitue un cas à part, à ma connaissance, elle n'est ni électrostatique, ni covalente, et se situerait dans un entre deux discutable. Ainsi sous forme solide, la liaison est orientée spatialement et se rapproche du comportement covalent. C'est cette propriété qui justifie la faible compacité des glaces. A l'inverse sous forme liquide, le comportement électrostatique est majoritaire, et justifie les réarrangements nombreux de ces liaisons et la relative liberté spatiale.

IV B.5)

- $E_T = Nk_B T = RT = 2.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
En associant les différents degrés de liberté des molécules, le caractère statistique des distributions, on arrive à des probabilités « thermiques » dépassant les seuils de la liaison hydrogène expliquant ainsi ses ruptures et ses différentes recombinaisons (mobilité hydronium, solvation, distribution spatiale d'environnement des ions).
Bizarre : la liaison hydrogène en phase solide est plus forte qu'en phase liquide, il me paraît difficile de répondre sur la base d'une valeur unique identifiée...
- La réponse attendue était probablement « oui » sur la base du discours $E_T < E_{hydro}$, si on pousse la démarche on trouvera $E_T = E_{hydro}$ pour $T = 2406 \text{ K}$, valeur que je ne crois pas être caractéristique des états de l'eau, ce qui démontre la pertinence du discours précédent.

IV C La masse volumique de l'eau

IV C.1)

- Formule de Clapeyron pour la fusion : $\ell_{fus} = T(v_\ell - v_g) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{fus}$
Le volume massique de l'eau liquide étant inférieur à celui de la glace, ℓ_{fus} étant positif (accroissement entropique), $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{fus}$ doit être négatif.

IV C.2)

- a) Les atomes périphériques du polyèdre sont partagés avec sept autres polyèdres, les atomes latéraux avec trois autres polyèdres, seuls les atomes centraux appartiennent en propre au polyèdre principal.

$$\frac{1}{8} * 8 + \frac{1}{4} * 4 + 2 = 4 \text{ atomes}$$

- Il y a 4 molécules d'eau par maille.
- b) Le volume de la maille est égal à $V_{maille} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$, nous en déduisons la masse volumique de la glace $\rho = 4 * \frac{M[\text{H}_2\text{O}]}{V_{maille} N} = 0.9172 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$

- c) $V_{H_2O} = 0.0146 \text{ nm}^3$, $I_h = \frac{4V_{H_2O}}{V_{maille}} = 44,7\%$.

La compacité est faible en raison de l'orientation spatiale relative imposée par les liaisons hydrogènes.

IV C.3)

- Liquide « normal » : Lors d'une élévation de température, l'agitation thermique croît, les molécules possèdent une énergie cinétique microscopique supérieure, la distance moyenne entre ces molécules augmente. A masse égale, le volume augmente, donc la masse volumique diminue.
- La diminution de la masse volumique entre 0 et 4°C peut s'expliquer par le changement de comportement de la liaison hydrogène, elle passe d'un comportement à forte orientation spatiale (genre glace) à un comportement électrostatique (liquide). Ce changement permet une réorganisation des molécules entre elles qui justifie un accroissement de la masse volumique.

IV C.4)

- a) $T_{\text{surface}} > 4^\circ\text{C}$
Si T augmente ρ diminue, l'eau chaude devient moins dense et se maintient en surface, le courant thermique sera essentiellement conductif et donc peu convectif (fort gradient).
Si T diminue ρ augmente, l'eau froide devient plus dense, elle coule et est remplacée par de l'eau profonde. Le courant thermique sera essentiellement convectif (faible gradient, transport de matière).
- b) La répartition des dates est la suivante :

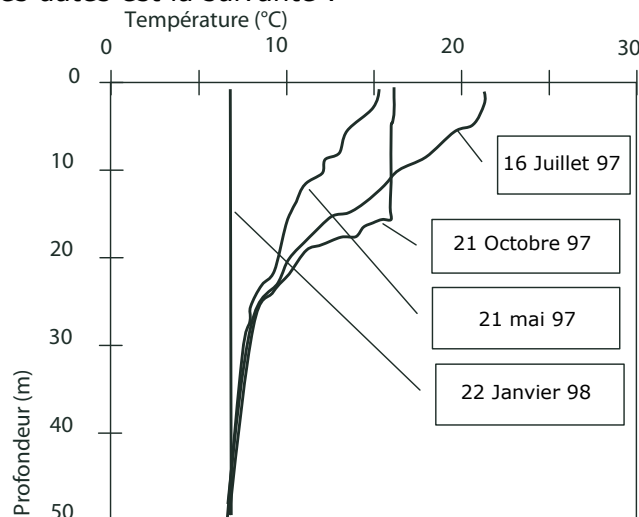


Figure 9 - Températures au lac du Bourget (Savoie, France) de mai 1997 à janvier 1998

Le maximum thermique correspond à l'été Juillet, le minimum à l'hiver Janvier, on remarque à cette occasion la très grande uniformité thermique qui est due à l'extremum de masse volumique. Le « doute » n'est possible que pour l'automne/printemps, la présence d'une homogénéisation thermique étant caractéristique d'une baisse de température, on l'associera plus facilement à l'automne qu'au printemps en raison de la forte inertie thermique des masses d'eau.

Remarque : l'isotherme de Janvier devrait se trouver à 4°C.

IV D L'eau liquide à une température inférieure ...à 0°C

IV D.1)

- L'état de surfusion cesse brutalement dès l'apparition des premiers germes, la transition est rapide, on la considère donc adiabatique. Nous éviterons, bien sûr, de la considérer comme isentropique.

IV D.2)

- Pour une masse d'eau unité, nous passons de l'état liquide surfondu à -40°C, à l'état de mélange glace-liquide à l'équilibre à 0°C.

$$\Delta h = c_\ell \Delta T - x \ell_{fus} = 0 \quad \text{où } \Delta T = -40 \text{ K}$$

Soit $x = 0.5073 \text{ kg de glace}$

La fraction solidifiée est égale à : 50.73 %

IV E La constante diélectrique de l'eau est élevée

IV E.1)

- $n_{SO_2} = \frac{P_{SO_2}}{P_T} * n_T = \frac{P_{SO_2}}{V_m P_T} = \frac{P_{SO_2}}{RT} = 8.07 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ soit $m_{SO_2} = 51.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.
 Nous sommes dans une situation voisine de la norme de qualité.

IV E.2)

- Nous utilisons les tables de données thermodynamiques fournies :

$$\Delta_r H^\circ = -26.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = -85.90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -601.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

IV E.3)

- La constante d'équilibre s'obtient en utilisant la loi d'action de masse :

$$K_1^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 1.275$$

IV E.4)

- On exploite les expressions des quotients réactionnels à l'équilibre, elles s'écrivent :

$$K_1^\circ = \frac{c_1}{P_{SO_2}}$$

$$K_{A1}^\circ = \frac{hc_2}{c_1} \text{ et } K_{A2}^\circ = \frac{hc_3}{c_2}$$

$$\text{Soit } c_1 = K_1^\circ c^\circ \frac{P_{SO_2}}{p^\circ}, c_2 = \frac{K_{A1}^\circ c_1}{h} = \frac{K_{A1}^\circ K_1^\circ c^\circ}{h} \frac{P_{SO_2}}{p^\circ}, c_3 = \frac{K_{A2}^\circ c_2}{h} = \frac{K_{A2}^\circ K_{A1}^\circ K_1^\circ c^\circ}{h^2} \frac{P_{SO_2}}{p^\circ}$$

$$\text{d'où : } \alpha_1 = K_1^\circ c^\circ, \alpha_2 = \frac{K_{A1}^\circ K_1^\circ c^\circ}{h}, \alpha_3 = \frac{K_{A2}^\circ K_{A1}^\circ K_1^\circ c^\circ}{h^2}$$

IV E.5)

- Diagramme de Sillen : On regrettera sur le tracé l'existence de zones incohérentes avec l'hypothèse des solutions diluées, voire même la notion de soluté (présence de $\frac{c_i}{c^\circ} \approx 10^5$). Il n'y a somme toute qu'environ 55 moles d'eau dans un litre.
- Le diagramme est le suivant :

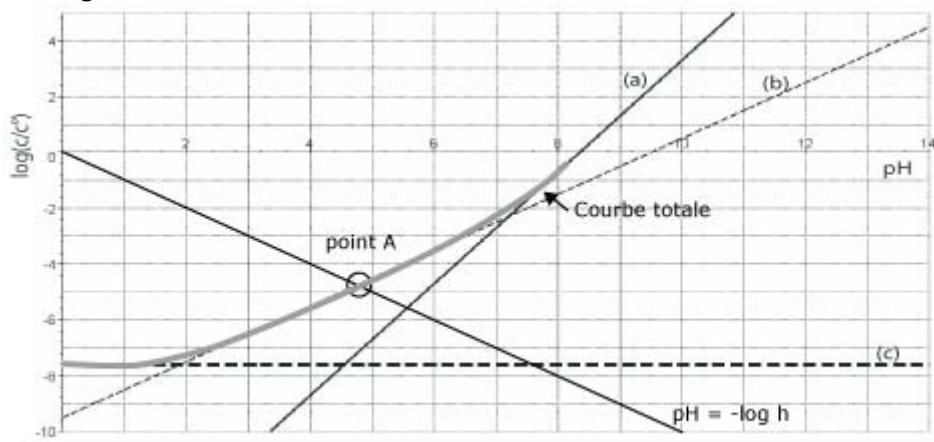


Figure 10 - Diagramme de Sillen pour une solution en équilibre avec gazeux SO_2 sous la pression partielle de 2.0×10^{-8} bar

- Nous avons :
 $\log \frac{c_1}{c^\circ} = \log\left(K_1^\circ \frac{P_{SO_2}}{p^\circ}\right)$, pas de dépendance par rapport au pH (pente nulle), c'est la courbe c.
 $\log \frac{c_2}{c^\circ} = pH - pK_{A1} + \log\left(K_1^\circ \frac{P_{SO_2}}{p^\circ}\right)$, pente +1 par rapport au pH, c'est la courbe b.
 $\log \frac{c_3}{c^\circ} = 2pH - pK_{A1} - pK_{A2} + \log\left(K_1^\circ \frac{P_{SO_2}}{p^\circ}\right)$, pente +2 par rapport au pH, c'est la courbe a

IV E.6)

- Plusieurs possibilités pour obtenir les pK_A . Si on se sert de la courbe c et de ses intersections avec a et b, on a : $pK_{A1} \approx 1.9$ (intersection b et c) et $pK_{A1} + pK_{A2} = 2 pH \approx 9$ (intersection a et b) soit $pK_{A1} \approx 1.9$ et $pK_{A2} \approx 7.1$.
 Les tables donnent en fait : $pK_{A1} = 1.89$ et $pK_{A2} = 7.44$.

IV E.7)

- Nous avons $c_T = c_1 + c_2 + c_3$. Il existera trois zones de prédominance des espèces où c_T pourra se confondre avec les c_i . La courbe en c_T s'obtient donc en « liant » les portions de courbes correspondant aux prédominances (cf. graphe).

IV E.8)

- Pour de l'eau pure, la forme hydratée de SO_2 réagit avec l'eau pour donner à parts égales des ions hydronium et HSO_3^- (réaction prépondérante). Pour trouver le pH il suffit donc d'égaliser les concentrations de ces deux espèces. On obtient sur le graphe le point A correspondant à un pH d'environ 4.7.

L'hypothèse de la prépondérance est confortée par la prédominance de HSO_3^- pour cette valeur de pH. La solution est donc valable, comme le problème n'en admet qu'une seule (unicité des solutions), c'est donc la bonne.

IV E.9)

- $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ou plutôt $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
- La différence de potentiel entre les deux couples est de 1.6 V, la constante d'équilibre de cette réaction est $K^\circ = 1.4 \cdot 10^{54}$. La réaction pourra être considérée comme totale.

IV E.10)

- L'acide sulfurique étant plus fort que le sulfureux, nous verrons le pH diminuer, et l'acidité augmenter. Si H_2O_2 est en excès, le diagramme de Sillen donne un pH aux alentours des 3.2 (courbe de pH de pente -2).

Remarque : je n'ai pas vu le rapport entre le titre du paragraphe et son contenu.