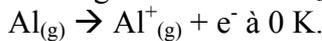


Centrale 2002 physique chimie PSI

Partie I – Propriétés de l'atome

I.A – Les énergies d'ionisation

L'énergie d'ionisation I_1 est associée à la perte d'un électron selon le processus :



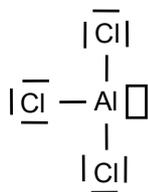
$\Delta_r U_n^\circ = I_n e N_A$ d'où (la valeur numérique de e n'est donnée qu'avec deux chiffres à la fin de l'énoncé) d'où les valeurs :

$$\Delta_r U_1^\circ = 56 \text{ kJ.mol}^{-1}; \Delta_r U_2^\circ = 170 \text{ kJ.mol}^{-1}; \Delta_r U_3^\circ = 260 \text{ kJ.mol}^{-1}; \Delta_r U_4^\circ = 1100 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Al^{3+} est le seul ion aluminium possible : il possède la structure électronique du néon. On peut aussi remarquer que I_1 , I_2 et I_3 ont des valeurs comparables, alors que I_4 est bien plus élevée : la perte du quatrième électron est beaucoup plus coûteuse énergiquement.

I.B – L'aluminium, atome central de quelques molécules

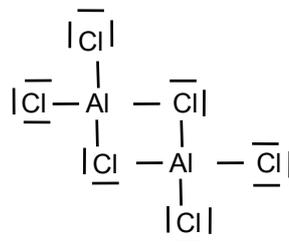
I.B.1) C'est une structure en AX_3E_0 , plane, ayant la forme d'un triangle équilatéral d'après la théorie VSEPR.



I.B.2) La lacune électronique de l'aluminium peut être comblée par un doublet d'un ion chlorure.

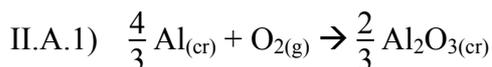
AlCl_4^- a une structure en AX_4E_0 ayant la forme d'un tétraèdre régulier (l'ion aluminium est au centre).

I.B.3) On peut proposer par exemple



Partie II – Réflexion de la lumière sur l'aluminium

II.A – Contact entre l'aluminium et l'atmosphère



$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = \frac{2}{3} \Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - T \left(\frac{2}{3} S^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - S^\circ(\text{O}_2) - \frac{4}{3} S^\circ(\text{Al}) \right)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T) = RT \ln \frac{P_{\text{O}_2\text{eq}}}{P^\circ} \Rightarrow \boxed{P_{\text{O}_2\text{eq}} = P^\circ \exp\left(\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)}$$

$$\text{A } 298 \text{ K, } \Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -105 \text{ kJ.mol}^{-1}, \boxed{P_{\text{O}_2\text{eq}} = \exp(-426) \text{ bar} = 10^{-185} \text{ bar}}$$

Cette pression est négligeable.

II.A.2) $\frac{P_{O2}}{P_{O2eq}} \gg 1$, l'aluminium est corrodé. En réalité, il est passivé.

II.B – Télescope

II.B.1) Dans un métal, les équations de Maxwell s'écrivent:

$$\text{div} \vec{E} = 0 ; \text{div} \vec{B} = 0 ; \text{rot} \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} ; \text{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \text{ avec } \vec{j} = \gamma \vec{E}.$$

Pour une onde sinusoïdale de pulsation ω écrite en notation complexe, $\frac{\partial}{\partial t} = i\omega$, on peut

donc écrire l'équation de Maxwell-Ampère sous la forme : $\text{rot} \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \left(\frac{\gamma}{i\epsilon_0 \omega} + 1 \right) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$

En posant $n^2 = 1 + \frac{\gamma}{i\epsilon_0 \omega}$, les équations sont alors les mêmes que dans un diélectrique d'indice n .

II.B.2) Le rapport $\frac{\gamma}{\epsilon_0 \omega} = \frac{\gamma \lambda}{2\pi \epsilon_0 c}$ est supérieur à 222 pour des longueurs d'ondes supérieures à 100 nm. On peut donc négliger le 1 devant lui dans l'expression de n^2 . Alors,

on peut écrire $n = \frac{\exp(-\frac{i\pi}{4})}{\alpha}$ avec $\alpha = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \omega}{\gamma}} < \frac{1}{\sqrt{222}} = 0,067 \ll 1$.

II.B.3) Le milieu est absorbant.

II.B.4) Avec $n = \frac{1-i}{\sqrt{2}\alpha}$, le vecteur d'onde est $k = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1-i}{\sqrt{2}\alpha} = k' - ik''$. La profondeur de pénétration de l'onde, $\frac{1}{k''} = \delta$, est de l'ordre $\alpha\lambda$. Si l'épaisseur d'aluminium est supérieure à quelques δ , l'amplitude de l'onde devient négligeable, comme si l'aluminium occupait tout un demi-espace. Numériquement, $\alpha\lambda$ vaut quelques nm.

II.B.5) Le dioptre plan ($z = 0$) sépare deux milieux diélectriques d'indices respectifs n_1 et n_2 . Envisageons une onde incidente plane progressive monochromatique à polarisation

rectiligne en incidence normale $\vec{E} = E_0 \exp(i\omega t - in_1 \omega z/c) \vec{u}_x$.

Elle donne naissance au niveau du dioptre (plan $z = 0$) à :

- une onde réfléchie $E_{0r} \exp(i\omega t + in_1 \omega z/c) \vec{u}_x$

- et une onde transmise $E_{0t} \exp(i\omega t - in_2 \omega z/c) \vec{u}_x$.

On définit les coefficients de réflexion et de transmission par $r = \frac{E_{0r}}{E_0}$ et $t = \frac{E_{0t}}{E_0}$.

Les champs magnétiques correspondants sont :

- pour l'onde incidente $n_1 \frac{1}{c} E_0 \exp(i\omega t - in_1 \omega z/c) \vec{u}_y$

- pour l'onde réfléchie $- n_1 \frac{1}{c} E_{0r} \exp(i\omega t + in_1 \omega z/c) \vec{u}_y$

- pour l'onde transmise $n_2 \frac{1}{c} E_{0t} \exp(i\omega t - in_2 \omega z/c) \hat{u}_y$

A la traversée de la surface, il y a conservation de la composante tangentielle de \vec{E} et (il n'y a pas de courants surfaciques au niveau du dioptré séparant deux diélectriques) de \vec{B} . ceci fournit deux relations liant r et t : $1 + r = t$ et $n_1(1 - r) = n_2 t$. D'où l'on déduit :

$$\boxed{r = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}} \quad \text{et} \quad \boxed{t = \frac{2 n_1}{n_1 + n_2}}$$

II.B.6) En notant $\vec{\Pi}$ le vecteur de Poynting, $\vec{\Pi} = \text{Re}(\vec{E}) \wedge \frac{\text{Re}(\vec{B})}{\mu_0}$, les coefficients de réflexion et de transmission énergétiques sont définis par :

$$R = \frac{\| \langle \vec{\Pi}_r \rangle \|}{\| \langle \vec{\Pi} \rangle \|} \quad \text{et} \quad T = \frac{\| \langle \vec{\Pi}_t \rangle \|}{\| \langle \vec{\Pi} \rangle \|}$$

$$R^{1/2} = \left| \frac{1 - \frac{\exp(-\frac{i\pi}{4})}{\alpha}}{1 + \frac{\exp(-\frac{i\pi}{4})}{\alpha}} \right| \quad \text{avec } \alpha \ll 1.$$

Un développement limité au premier ordre en α donne $\boxed{\beta = 1 - R = 2\sqrt{2}\alpha}$.

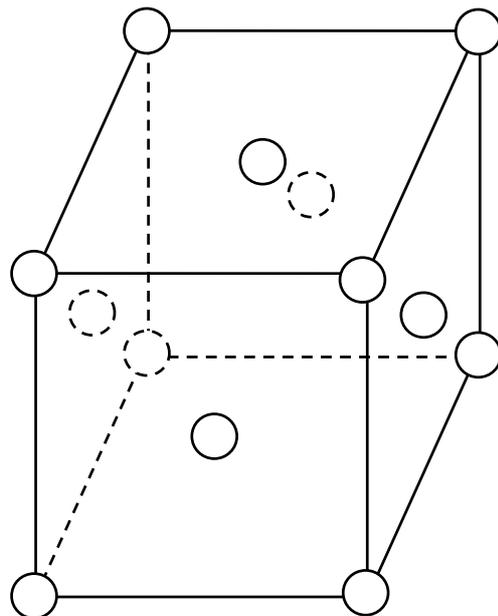
Pour $\lambda = 100 \text{ nm}$, $\beta = 0,19$.

Cette longueur correspond à des UV qui sont absorbés par l'atmosphère.

II.B.7) Il y a quatre atomes par maille.

$$m_{Al} = \frac{M_{Al} 4 \text{ Volume}}{a^3 N_A} = 1,6 \text{ g.}$$

On peut supposer la couche d'alumine uniforme. Elle est d'épaisseur faible ($4 \text{ nm} \ll \lambda$). Cependant, cette épaisseur est de l'ordre de l'épaisseur de peau. Il faudrait en savoir plus sur l'indice de l'alumine pour conclure. Si celui-ci est très voisin de celui de l'aluminium, il n'y a pas de problème. Si par contre, il est notablement différent, la réflexion a lieu sur les deux dioptrés...



Partie III – Thermodynamique

III.A – Propriétés du corps pur

II.A.1) $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m = \frac{RT}{P}$ pour un gaz parfait. D'où $\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$

II.A.2) $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$ supposé indépendant de la pression à température fixée.

D'où $\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + V_m(P - P^\circ)$

II.A.3) On obtient une courbe.

A l'équilibre, il y a égalité des potentiels chimiques, d'où $P^* = P^\circ \exp\left(\frac{\mu^\circ_{\text{liq}} - \mu^\circ_{\text{vap}}}{RT}\right)$.

II.A.4) $\frac{d\left(\ln\left(\frac{P^*}{P^\circ}\right)\right)}{dT} = \frac{L_v}{RT^2}$ avec $\ln\left(\frac{P^*}{P^\circ}\right)$ qui est sans dimension.

On a donc $a = 1$ et $b = 2$.

En intégrant cette relation, il vient $\ln\left(\frac{P^*}{P^\circ}\right) = -\frac{L_v}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{vap}}}\right)$ où $T_{\text{vap}} = 2792 \text{ K}$.

Alors, $P^*(T) = P^\circ \exp\left(-\frac{L_v}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{vap}}}\right)\right)$ et $P^*(1400 \text{ °C}) = 21,5 \text{ Pa}$.

III.B – Métallisation

III.B.1) Le volume balayé par un atome d'aluminium pendant la durée t est $vt\sigma$. Le libre parcours moyen l correspond à la durée τ telle que le volume balayé contient un

atome de gaz. $\tau = \frac{1}{N\sigma v}$ et $l = v\tau = \frac{1}{N\sigma}$.

III.B.2) $P = \frac{N}{N_A}RT = \frac{RT}{N_A l \sigma}$ avec $T = 293 \text{ K}$ température du gaz résiduel.

$P = 0,019 \text{ Pa}$

$v = \sqrt{\frac{3RT}{2N_A}}$ avec T température de l'aluminium, $T = 1973 \text{ K}$. $v = 1200 \text{ m/s}$.

III.B.3) a) Un volume V_1 est prélevé de l'enceinte de gaz à la pression P_1 , il se retrouve dans le volume délimité par les deux palettes. Lors de la rotation, ce volume diminue, le gaz est comprimé, la pression augmente jusqu'à atteindre la valeur P_2 , pression d'éjection. A chaque demi-tour, on évacue un volume V_1 du gaz de l'enceinte à la pression P_1 .

III.B.3) b) Pour des pressions de l'ordre de 10^{-1} Pa , l'huile se vaporise et l'étanchéité n'est plus assurée.

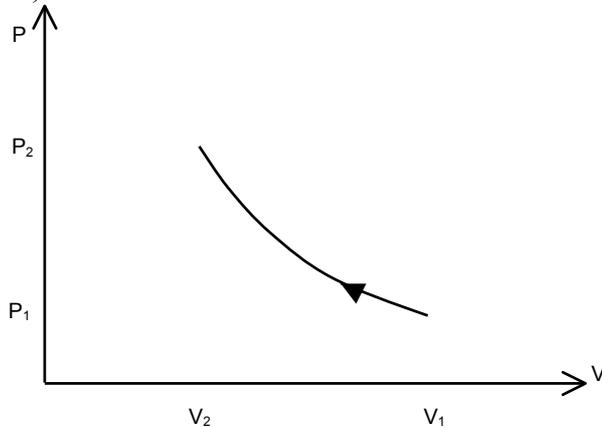
III.B.4) $\delta Q_{\text{cédée}} = -\delta Q = dU - \delta W = -\frac{\gamma PdV + VdP}{\gamma - 1}$

Pour une transformation polytropique, $PV^\alpha = \text{cste}$, donc $VdP = -\alpha PdV$, d'où

$$\delta Q_{\text{cédée}} = -\frac{\gamma - \alpha}{\gamma - 1} PdV$$

Pour une compression, $dV < 0$, et par conséquent, $\delta Q_{\text{cédée}} > 0$ si $\boxed{\gamma > \alpha}$.

III.B.5)



$$\delta W_c = -PdV = -P_1 \frac{V_1^\alpha}{V^\alpha} dV$$

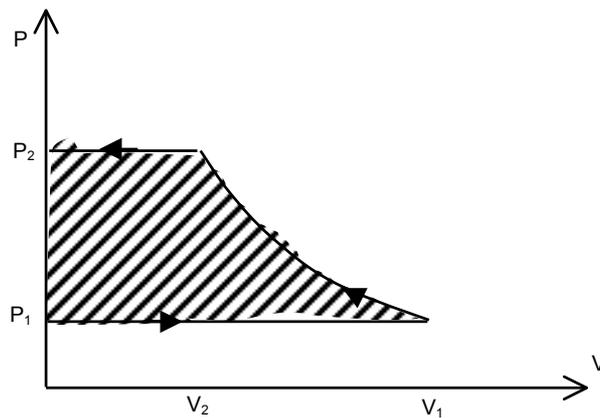
$$W_c = \int_{V_1}^{V_2} -P_1 \frac{V_1^\alpha}{V^\alpha} dV =$$

$$P_1 V_1 \int_1^{a^{-1/\alpha}} -x^{-\alpha} dx$$

$$\boxed{W_c = \frac{P_1 V_1}{\alpha - 1} (a^{1-1/\alpha} - 1)}$$

III.B.6)

$$W_p = -P_1 V_1 + P_2 V_2 + W_c$$



$$\boxed{W_p = \alpha \frac{P_1 V_1}{\alpha - 1} (a^{1-1/\alpha} - 1)}$$

$$\text{III.B.7)} \quad \delta Q_{\text{cédée}} = -\frac{\gamma - \alpha}{\gamma - 1}$$

$$PdV \Rightarrow Q_{\text{cédée}} = \frac{\gamma - \alpha}{\gamma - 1} W_c$$

$$\boxed{Q_{\text{cédée}} = \frac{\gamma - \alpha}{\gamma - 1} \frac{P_1 V_1}{\alpha - 1} (a^{1-1/\alpha} - 1)}$$

On retrouve $Q_{\text{cédée}} > 0 \Leftrightarrow \gamma > \alpha$, et $Q_{\text{cédée}} = 0 \Leftrightarrow \gamma = \alpha$, transformation adiabatique.

$$\text{III.B.8)} \quad \text{Il y a deux cycles par tour de pompe. } P = \frac{600.2}{60} W_p \quad \boxed{P = 1,1 \text{ mW}}$$

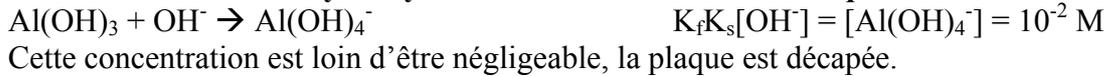
La puissance consommée par la pompe est sûrement bien supérieure, elle est dissipée principalement en frottements et chaleur.

$$D = \frac{P_1 V_1}{RT} N_A \frac{600.2}{60} \quad \text{avec } T \text{ la température du gaz, } T = 293 \text{ K.}$$

$$\boxed{D = 4,9.10^{15} \text{ molécules par seconde}}$$

Partie IV – Comportement de l'aluminium en présence d'eau

IV.A – Solubilité de l'hydroxyde d'aluminium en milieu basique



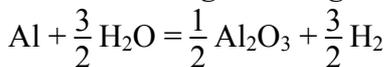
Pour réaliser une telle solution, avec $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = 1 \text{ M}$ et $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$, il faut choisir ici $[\text{NH}_3] = 0,833$, donc $v(\text{NH}_3) = 0,833/6 \text{ L} = \boxed{139 \text{ mL}}$, et $[\text{NH}_4^+] = 0,167$, donc $m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,167 \text{ M}(\text{NH}_4\text{Cl}) = \boxed{8,92 \text{ g}}$.

IV.B – Composé chimique stable en présence d'eau

$$A^\circ = -\Delta_r G^\circ = -(\Delta_r G^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3 \Delta_r G^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta_r G^\circ(\text{Al(OH)}_3)) = 36,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Toutes les phases sont pures et condensées, $Q = 1$, $A = A^\circ > 0$, l'hydroxyde d'aluminium est donc instable.

IV.C – Stockage d'énergie



$$Q = \frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})} \Delta_r H^\circ \text{ avec } \Delta_r H^\circ = \frac{1}{2} \Delta_r H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - \frac{3}{2} \Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -409,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

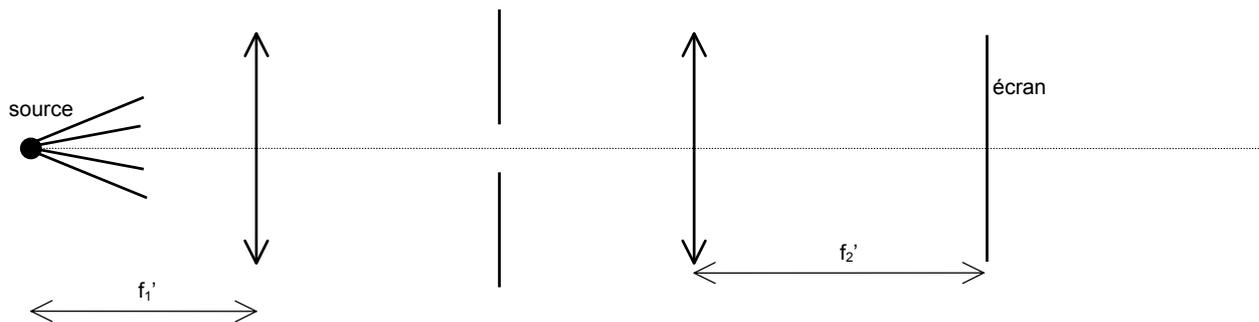
$$|Q| = 15 \text{ MJ}$$

C'est trois fois plus faible que pour les carburants commerciaux usuels.

Partie V – Optique : caractéristiques d'un télescope

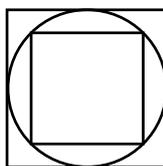
V.A – Figure de diffraction à « l'infini » donnée par le miroir sous incidence normale

V.A.1)



V.A.2)
$$I = I_0 \text{sinc}^2\left(\frac{\pi ax}{\lambda f'}\right) \text{sinc}^2\left(\frac{\pi ay}{\lambda f'}\right)$$
 Voir le cours pour la démonstration.

V.A.3)
$$1 < 1,22 < \sqrt{2}$$



On remarque même que 1,22 est très proche de la moyenne arithmétique de 1 et $\sqrt{2}$.

V.B – Luminosité d'un télescope

V.B.1) a) αf^2

V.B.1) b) L'intensité est proportionnelle à la surface du miroir, c'est-à-dire à D^2 , et inversement proportionnelle à la surface de l'image, c'est-à-dire à f^2 .

Par conséquent, $x = -2$ et $y = 0$.

V.B.2) L'intensité est proportionnelle à la surface du miroir, c'est-à-dire à D^2 , et inversement proportionnelle à la surface de l'image, c'est-à-dire à $f^2 \lambda^2 / D^2$.

Par conséquent, $x' = -2$ et $y' = 2$.

V.B.3) D est 20 fois plus grand. D'après le résultat précédent, le télescope de 25 m de diamètre est donc 400 fois plus lumineux pour l'observation d'une étoile (non résolue) mais n'est pas plus lumineux pour l'observation d'une planète.

V.C – Pouvoir de résolution

V.C.1) D'après le critère de Rayleigh, il faut $\alpha > \alpha_{\min} = \frac{1,22\lambda}{D}$

V.C.2) Les longueurs d'ondes sont identiques. Les intensités sont comparables, l'ordre de grandeur de α_{\min} est convenable dans ce cas.

On veut donc $D > \frac{1,22 \lambda}{\alpha}$.

Pour une longueur d'onde de 600 nm, $D_{\min} = 7$ mm.

Pour la raie à 21 cm de l'oxygène, $D_{\min} = 2640$ m.

V.D – Phénomènes limitant le pouvoir de résolution

V.D.1) L'atmosphère perturbe les rayons.

V.D.2) L'optique adaptative ; l'utilisation d'un télescope spatial.

V.D.3) Les grands télescopes sont plus lumineux et permettent d'observer des étoiles de plus faible magnitude.

V.E – Forme du miroir

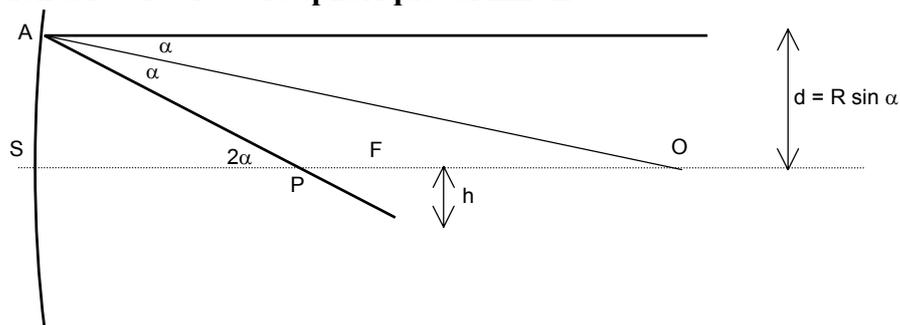
V.E.1) Rayons paraxiaux (peu inclinés et peu éloignés de l'axe optique).

Tous les rayons parallèles à l'axe optique convergent au foyer F situé au milieu de $[OS]$.

V.E.2) Parce que le stigmatisme est absolu pour le couple : objet à l'infini sur l'axe $\rightarrow F$.

V.F – Aberration due au caractère sphérique du miroir

V.F.1)



On a $h = FP \tan(2\alpha)$. Dans le triangle OPA, $\frac{OP}{\sin(\alpha)} = \frac{OA}{\sin(\pi - 2\alpha)}$. De plus, $FP = OP - \frac{R}{2}$.

$$h = \left(R \frac{\sin(\alpha)}{\sin(2\alpha)} - \frac{R}{2} \right) \tan(2\alpha) \quad \text{d'où} \quad \frac{h}{R} = \frac{\sin(\alpha)(1 - \cos(\alpha))}{\cos(2\alpha)} = F(\alpha)$$

$$\text{V.F.2) Il faut que } h\left(\frac{D}{2}\right) < \frac{1,22 \lambda f^2}{D} \Leftrightarrow F(\alpha_m) < \frac{1,22 \lambda}{2D}$$

$$\text{V.F.3) Pour ce télescope, } h_{\max} = 2f^2 F(\alpha_m) \quad \text{avec} \quad \sin(\alpha_m) = \frac{D}{2R}$$

Numériquement, $\sin(\alpha_m) = \frac{1}{48}$, $F(\alpha_m) = 4,58 \cdot 10^{-6}$, et donc

$$h_{\max} = 11 \mu\text{m}$$

$$r_d = \frac{1,22 \lambda f^2}{D} = 8 \mu\text{m}$$

Les ordres de grandeurs sont identiques, le télescope a été bien dimensionné, aucun des deux défauts n'est prépondérant devant l'autre.

$$\text{V.F.4) Pour } \frac{D}{R} \ll 1, \varepsilon\left(\frac{D}{2}\right) = \frac{D^4}{128 R^3}. \quad \text{De plus, } \alpha_m = \frac{D}{2R} \quad \text{et} \quad F(\alpha_m) = \frac{\alpha_m^3}{2} = \frac{D^3}{16 R^3}$$

$$\text{Alors, } \varepsilon\left(\frac{D}{2}\right) = \frac{D}{8} F(\alpha_m) < \frac{D}{8} \frac{1,22 \lambda}{2D} = \frac{1,22 \lambda}{16}$$

Numériquement, $\varepsilon\left(\frac{D}{2}\right) < 41 \text{ nm}$, ce qui est tout petit. Il faut comparer ceci à la valeur maximale de ε , 57 nm.

Partie VI – Mécanique : observation d'une étoile double

VI.A – On repère par rapport à des étoiles suffisamment éloignées pour être considérées comme fixes.

VI.B – Le système des deux étoiles est isolé.

VI.C.1) Les planètes décrivent des ellipses dont l'un des foyers est le soleil ;
Les trajectoires sont décrites selon la loi des aires (en des temps égaux, le rayon vecteur balaie des aires égales) ;
Le rapport du carré de la période au cube du demi grand-axe est indépendant de la planète.

VI.C.2) Voir cours.

$$\text{VI.C.3) } \overset{O}{\vec{f}} = m \overset{O}{\vec{a}_r} \Rightarrow \frac{GMm}{r^2} = m r \omega^2 \quad \text{avec } T = \frac{2\pi}{\omega}, \text{ on obtient } \boxed{\frac{T^2}{r^3} = \frac{4\pi^2}{GM}}$$

VI.D – Le rapport des masses est inverse de celui des distances au barycentre. D'après la figure, $\boxed{\frac{m_2}{m_1} = 2}$.

Toujours d'après la figure, $\boxed{T = 50 \text{ ans}}$.

VI.E – Méthode des parallaxes.

VI.F – Non, la figure n'est qu'une projection des trajectoires.

VI.G – La masse m_1 , soumise à la force $\frac{Gm_1m_2}{(a_1 + a_2)^2}$ est en mouvement circulaire uniforme

(rayon a_1), d'où $m_1 a_1 \frac{4\pi^2}{T^2} = \frac{Gm_1m_2}{(a_1 + a_2)^2}$, et par conséquent, $m_2 = a_1 \frac{4\pi^2 (a_1 + a_2)^2}{T^2 G}$.

De même, $m_1 = a_2 \frac{4\pi^2 (a_1 + a_2)^2}{T^2 G}$.

VI.H.1) Par effet Doppler

VI.H.2) Il suffit de remplacer a par $\frac{vT}{2\pi}$ dans les formules précédentes : par exemple,

$$m_1 = v_2 (v_1 + v_2)^2 \frac{T}{2\pi G}$$

VI.H.3) $m_1 = 7,0 \cdot 10^{30}$ kg ; $m_2 = 4,2 \cdot 10^{30}$ kg.

Comme les masses sont du même ordre de grandeur, on peut supposer que les deux étoiles sont de même nature que le soleil.