

EAD PHP 1

SESSION 2020

## AGREGATION CONCOURS EXTERNE SPECIAL

Section : PHYSIQUE-CHIMIE  
Option : PHYSIQUE

COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE

Durée : 6 heures

*Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.*

*L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.*

**Cette épreuve comporte deux parties : une partie à dominante physique et une partie à dominante chimie. Les deux parties de l'épreuve devront être rédigées sur deux copies distinctes.**

*Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.**

**Tournez la page S.V.P.**

## INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

### Physique

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500A	101A	0590

### Chimie

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500A	101B	0591

# Partie à dominante physique

## Lidar atmosphérique

*Les différentes parties de cette composition sont indépendantes. Il est cependant conseillé de les traiter dans l'ordre afin d'être en capacité de répondre de façon complète et éclairée à toutes les questions. Lorsque les résultats intermédiaires sont donnés, il est possible de les utiliser pour les questions suivantes, même si on ne les a pas établis.*

*La copie doit être lisible, l'identification de la question traitée doit être évidente. Les réponses aux questions et les explications proposées peuvent être succinctes du moment qu'elles sont exhaustives et rédigées dans un français correct. La clarté des raisonnements et la qualité de la rédaction interviendront pour une part importante dans l'appréciation des copies.*

Le **lidar** est un acronyme pour **light detection and ranging** : il désigne l'équivalent optique du radar. Il s'agit d'une technique active de mesure de propriétés physiques à distance, par opposition aux techniques passives de télédétection d'une source de rayonnement naturel. Un lidar comporte donc toujours un émetteur et un récepteur.

La première utilisation d'un lidar date de 1962. Le lidar est couramment utilisé dans de nombreux domaines : topographie et altimétrie, géosciences, sciences de l'environnement, archéologie, régulation du trafic et guidage de véhicules, défense, etc. En particulier, il constitue un outil incontournable pour effectuer des mesures dans l'atmosphère : concentration de polluants, coefficient d'absorption des nuages ou vitesse du vent.

Après une présentation générale du fonctionnement d'un lidar atmosphérique, l'objectif de cette composition est d'étudier le principe de la mesure de la concentration d'ozone dans l'atmosphère à l'aide de la technique **DIAL** (**D**ifferential **A**bsorption **L**idar ou lidar à absorption différentielle). Cette technique s'est développée dans les années 1980 sous l'impulsion de Gérard Mégie (1946-2004). Elle permet d'établir le profil de concentration d'ozone en fonction de l'altitude. Différentes campagnes de mesures ont établi qu'il existe deux couches principales d'ozone dans l'atmosphère terrestre (figure 1) : la couche d'ozone stratosphérique qui protège d'une grande partie des rayonnements UV du Soleil et la couche d'ozone troposphérique. L'ozone présent dans la basse troposphère est un traceur de pollution d'origine humaine (ozone anthropogénique). Sa détection avec un lidar DIAL permet d'étudier certains mécanismes de création, de diffusion et d'évolution de la pollution.

Le lidar atmosphérique est constitué d'une source de lumière (dans le domaine visible ou proche du visible) de longueur d'onde  $\lambda$  et d'un télescope, placé à côté, qui détecte la lumière rétrodiffusée par des particules atmosphériques (fumée, nuage, molécules diverses, etc. ; voir figure 2). Sauf indication contraire, on admet que la propagation de la lumière s'effectue dans l'atmosphère dont l'indice de réfraction est voisin de 1.

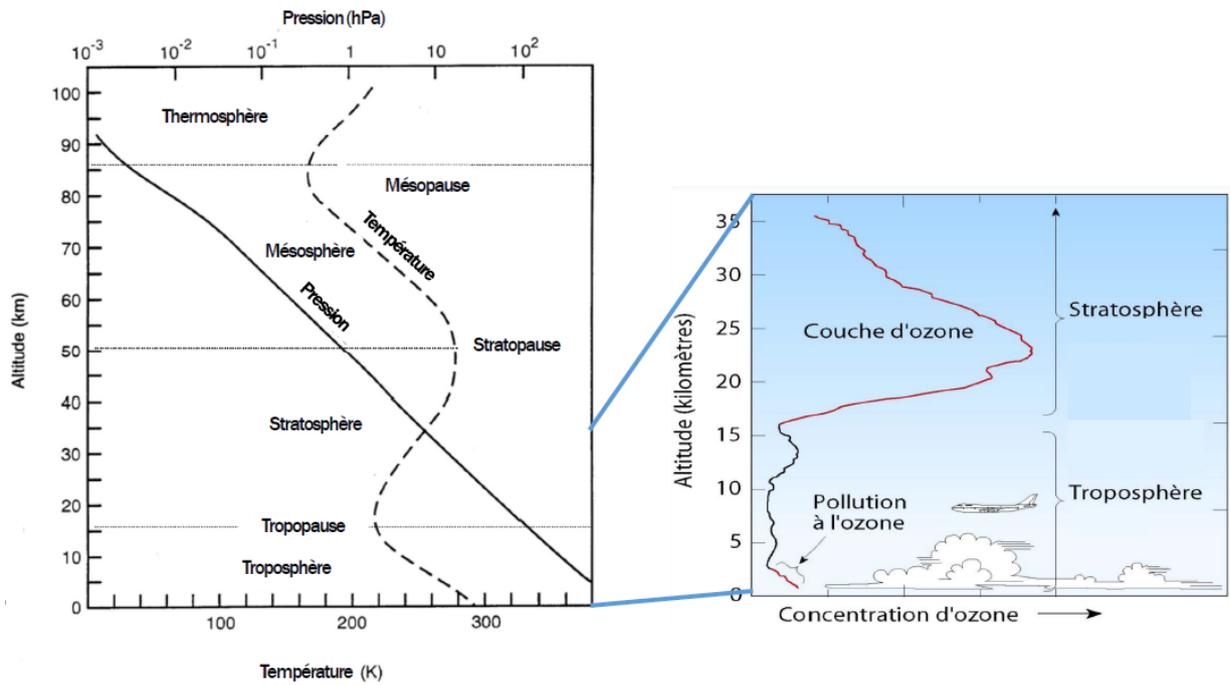


FIGURE 1 – Structure de l’atmosphère et de la couche d’ozone. (Sources : d’après B. J. Finlayson-Pitts et J. N. Pitts Jr, 1999, « Chemistry of the upper and lower atmosphere » et d’après M. I. Hegglin *et al.*, 2014, « Twenty Questions and Answers About the Ozone Layer ».)

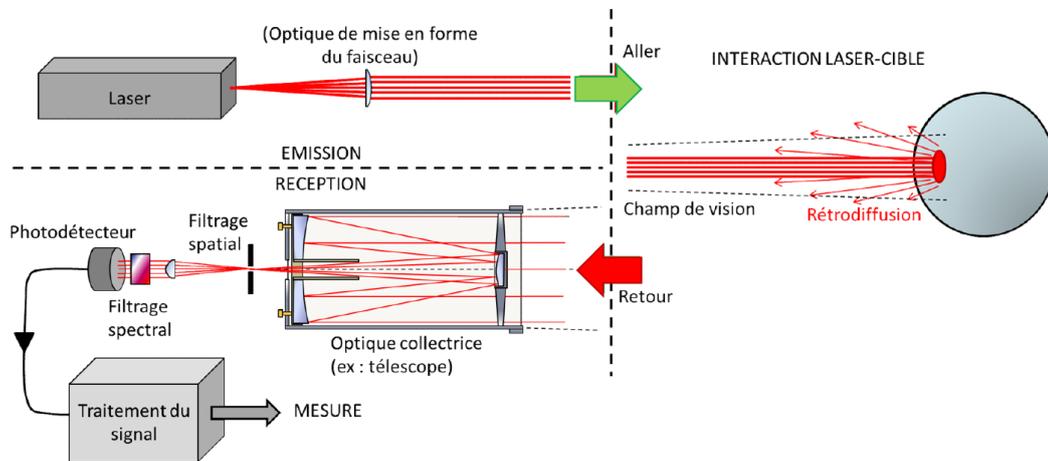


FIGURE 2 – Principe de fonctionnement d’un lidar atmosphérique. La lumière émise par le laser est représentée par une flèche verte tandis que la lumière rétrodiffusée par l’atmosphère est représentée par une flèche rouge (Source : d’après Kilohn Limahn - Wikipédia).

La source de lumière est constituée d’un laser qui émet de manière périodique une impulsion lumineuse sous la forme d’un créneau de longueur d’onde  $\lambda$ , de durée  $\tau$  et d’énergie  $W_0$ . On appelle  $f_c$  la fréquence ou cadence d’émission des impulsions. La lumière rétrodiffusée est

collectée par un télescope et transformée en signal électrique par un photodétecteur. Chaque point de mesure est obtenu en intégrant ce signal pendant une durée  $\tau_m$ . La séquence de mesure du lidar est représentée dans la figure 3 dans le cas où  $\frac{1}{f_c} > \tau_m > \tau$ .

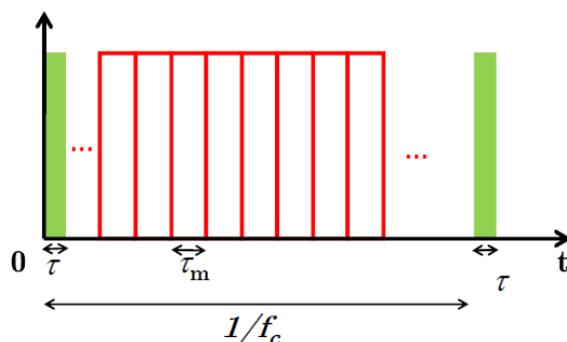


FIGURE 3 – Séquence de mesure du lidar. La lumière émise par le laser est représentée en vert tandis que les fenêtres d'intégration du détecteur sont en rouge.

L'axe  $Oz$  est choisi suivant la verticale, le sol étant situé à  $z = 0$  et  $z$  croissant avec l'altitude. On définit  $S(\lambda, z)$  la puissance du signal mesurée par le lidar à la longueur d'onde  $\lambda$  provenant de la tranche d'atmosphère sondée, d'épaisseur  $\Delta z$ , à l'altitude  $z$ . Ce signal dépend de la puissance  $S_0(\lambda)$  émise par le lidar. L'équation reliant ces deux quantités est appelée « équation lidar ». Elle s'écrit

$$S(\lambda, z) = \eta S_0(\lambda) \Delta z \Omega(z) G(z) \beta(\lambda, z) Q_{\text{tot}}(\lambda, z)$$

où  $\Omega(z)$  est l'angle solide (en sr) sous lequel est observé le télescope à l'altitude  $z$ ,  $Q_{\text{tot}}$  le coefficient d'extinction du signal au travers de l'atmosphère (sans dimension),  $\beta$  le coefficient de rétrodiffusion (en  $\text{m}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$ ),  $G$  un coefficient géométrique sans dimension et  $\eta$  l'efficacité globale de l'instrument (sans dimension). Après retrait de l'émission du fond de ciel et des autres émissions parasites, le signal mesuré a généralement l'allure donnée en figure 4.

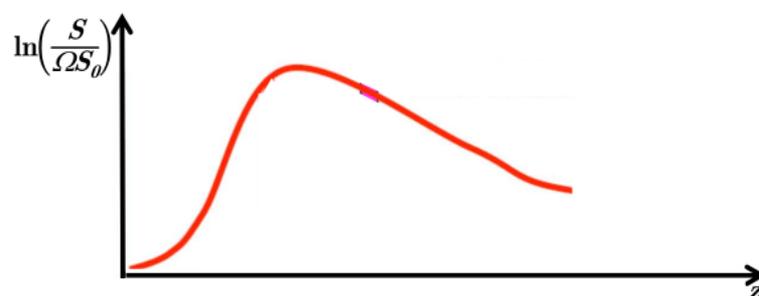


FIGURE 4 – Courbe caractéristique d'une mesure lidar en fonction de l'altitude, après retrait du signal issu du fond de ciel.

Les données numériques sont rassemblées dans la table ci-dessous. On rappelle que les conditions normales de température et de pression correspondent à une température de  $0^\circ\text{C} = 273,15\text{ K}$  et à une pression d'une atmosphère, soit  $101\,325\text{ Pa}$ .

$\epsilon_0$	$8,854 \times 10^{-12}\text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$	permittivité du vide
$c$	$2,998 \times 10^8\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	célérité de la lumière
$k_B$	$1,381 \times 10^{-23}\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	constante de Boltzmann
$e$	$1,602 \times 10^{-19}\text{ C}$	unité de charge élémentaire
$N_A$	$6,022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$	nombre d'Avogadro
$R$	$8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	constante des gaz parfaits
$h$	$6,626 \times 10^{-34}\text{ J} \cdot \text{Hz}^{-1}$	constante de Planck

## I Lidar impulsif

1. La source lumineuse est constituée d'un laser. Donner trois caractéristiques des lasers justifiant leur utilisation dans un lidar.

On considère un lidar atmosphérique aligné suivant l'axe  $Oz$  pointant vers le zénith et placé à  $z = 0$ . Ce lidar recueille la lumière rétrodiffusée par l'atmosphère.

2. Pour cette question, on suppose que le laser envoie une impulsion lumineuse infiniment fine à l'instant  $t = 0$  et on étudie le signal reçu par le photorécepteur à l'instant  $t = t_{\text{obs}}$ . Déterminer l'expression de la distance  $\ell$  parcourue par la lumière entre  $t = 0$  et  $t = t_{\text{obs}}$ . En déduire l'expression de l'altitude  $z_{\text{obs}}$  d'où provient le signal détecté à  $t = t_{\text{obs}}$ .

En pratique, l'impulsion lumineuse a une durée  $\tau$  et est émise à une cadence  $f_c$ . Le signal rétrodiffusé est intégré de manière cyclique, sans temps d'attente, sur une durée  $\tau_m$ .

3. On se place dans le cas décrit figure 3, c'est-à-dire  $f_c^{-1} > \tau_m > \tau$ . Montrer que l'altitude maximale  $Z_{\text{max}}$  que le lidar peut sonder pour une fréquence  $f_c$  donnée est  $Z_{\text{max}} = c/(2f_c)$ .
4. On suppose que  $\tau_m \gg \tau$ . Donner l'expression de l'épaisseur  $\Delta Z_{\text{max}}$  de la tranche d'atmosphère qui, autour de l'altitude  $Z_{\text{max}}$ , participe au signal intégré durant la durée  $\tau_m$ .
5. Reprendre la question précédente dans le cas où  $\tau_m \ll \tau$ .

Pour étudier la haute atmosphère, on utilise un laser dont le faisceau diverge avec un angle  $\chi_L \simeq 10^{-4}$  rad par rapport à la ligne de visée verticale. Ce laser émet des impulsions d'énergie  $W_0 = 360\text{ mJ}$  avec  $f_c = 0,33 \times 10^4\text{ Hz}$ ,  $\tau_m = 150\text{ ns}$  et  $\tau = 13\text{ ns}$ . On suppose que l'on veut analyser un volume d'atmosphère à l'altitude maximale accessible  $Z_{\text{max}}$ .

6. Déterminer le rayon  $R(Z_{\text{max}})$  du faisceau lumineux au niveau du volume d'atmosphère analysé sachant que le faisceau lumineux présente un diamètre  $D_L = 20\text{ cm}$  après élargissement à la sortie du laser. Applications numériques : calculer  $Z_{\text{max}}$  et  $R(Z_{\text{max}})$ .
7. Déterminer le volume  $V(Z_{\text{max}})$  d'atmosphère analysée par le lidar autour de l'altitude  $Z_{\text{max}}$ . Applications numériques : calculer  $\Delta Z_{\text{max}}$  et  $V(Z_{\text{max}})$ .

8. En supposant l'atmosphère parfaitement transparente, déterminer l'intensité lumineuse moyenne  $I$ , définie comme la puissance lumineuse moyenne par unité de surface du faisceau, au niveau du volume d'atmosphère analysée à l'altitude  $Z_{\max}$ . Application numérique (en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ).

## II Rétrodiffusion

Une partie de la puissance lumineuse reçue par les particules de l'atmosphère dans le volume  $V(z)$  est rétrodiffusée vers le télescope. Suivant les constituants de l'atmosphère étudiés, différents mécanismes de diffusion peuvent être considérés. Dans la littérature, il est mentionné que les molécules (dont l'ozone) et les atomes des gaz de l'atmosphère induisent une diffusion de Rayleigh tandis que la diffusion de Mie est associée aux aérosols, gouttes et cristaux présents dans l'atmosphère.

### II - A Diffusion de Rayleigh

Dans la suite du problème, on ne prendra en considération pour la rétrodiffusion que les composants de l'atmosphère induisant une diffusion de Rayleigh.

Un champ électrique  $\vec{E}_\phi$  est appliqué sur un atome (ou une molécule) à deux niveaux  $|f\rangle$  (niveau fondamental) et  $|e\rangle$  (niveau excité).

On suppose que le champ électrique est celui d'une onde électromagnétique de pulsation  $\omega$  polarisée suivant l'axe  $Oz$  d'un repère orthonormé, de vecteur unitaire  $\vec{e}_z$

$$\vec{E}_\phi = (0, 0, E_0 \sin(\omega t)) \text{ avec } E_0 \text{ réel, positif.}$$

Le champ électrique  $\vec{E}_\phi$  induit sur l'atome (ou la molécule) un moment dipolaire électrique  $\vec{d}_\phi$ . Le moment dipolaire s'écrit alors

$$\begin{aligned} \left(\vec{d}_\phi\right)_x &= \left(\vec{d}_\phi\right)_y = 0 \text{ et } \left(\vec{d}_\phi\right)_z = \alpha \times E_0 \sin(\omega t - \psi) \\ \text{avec } \alpha &= \frac{|D_{fe}|^2}{\hbar \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + K^2}} \text{ et } \tan \psi = \frac{K}{\omega_0 - \omega} . \end{aligned}$$

où  $\omega_0$  est définie par la relation  $\omega_0 = (\mathcal{E}_e - \mathcal{E}_f) / \hbar$  sachant que  $\mathcal{E}_e - \mathcal{E}_f$  est la différence entre les énergies associées aux états  $|e\rangle$  et  $|f\rangle$ .

9. Définir la quantité physique  $\alpha$ . Donner sa dimension et son unité dans le Système international.
10. Expliquer à quel phénomène physique correspond la relation entre  $\alpha$  et la pulsation  $\omega$  en précisant la signification des quantités  $|D_{fe}|$  et  $K$ .

Pour la suite du problème, on se place dans l'approximation  $\omega \ll \omega_0$  et  $K \ll \omega_0$ . On a alors

$$\alpha = \frac{|D_{fe}|^2}{\hbar\omega_0} \quad \text{et} \quad \tan \psi = 0 .$$

De plus, on choisit de se placer dans le domaine de validité de l'approximation dipolaire. Les équations de Maxwell permettent alors d'obtenir le champ rayonné loin du dipôle (pour  $r \gg \lambda$ ). Le champ rayonné par le dipôle se présente sous la forme d'une onde localement plane dont les champs électrique et magnétique en  $\vec{r}$  sont

$$\vec{E}_D(t, \vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{1}{r} \left( \frac{d^2 \vec{d}_\phi}{dt^2} \wedge \vec{e}_r \right) \wedge \vec{e}_r \quad \text{et} \quad \vec{B}_D(t, \vec{r}) = \frac{1}{c} \vec{e}_r \wedge \vec{E}_D(t, \vec{r})$$

Le dipôle est placé à l'origine (figure 5) et on définit  $r = \|\vec{r}\|$  et  $\vec{e}_r = \vec{r}/r$ .

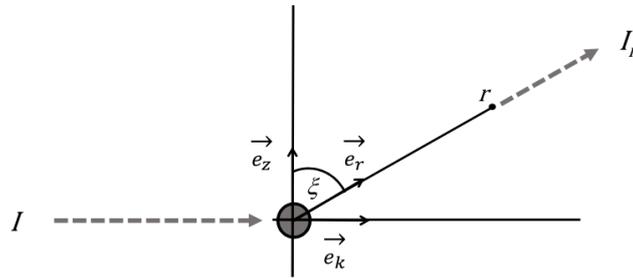


FIGURE 5 – Diffusion d'une onde par un dipôle.

L'onde émise par le dipôle est l'onde diffusée par le centre diffuseur constitué par l'atome. On appelle  $I$  l'intensité lumineuse moyenne, définie comme la puissance lumineuse moyenne par unité de surface, qui arrive sur le centre diffuseur.

11. On appelle  $u$  la densité d'énergie électromagnétique qui arrive sur le centre diffuseur. Donner la relation entre  $u$  et  $I$ . En déduire l'expression de  $I$  en fonction de  $E_0$ ,  $c$  et  $\epsilon_0$ .

En  $\vec{r}$ , l'amplitude du champ électrique diffusé est  $E_D$ . On rappelle que l'axe  $Oz$  définit la polarisation de l'onde incidente. Le vecteur unitaire  $\vec{e}_k$  donne la direction de propagation (figure 5). On note  $\xi$  l'angle entre le vecteur  $\vec{e}_r$  et le vecteur  $\vec{e}_z$ . Le vecteur  $\vec{e}_r$  n'est pas nécessairement dans le plan  $(\vec{e}_z, \vec{e}_k)$ .

12. Exprimer  $|E_D|^2$  en fonction de  $\omega$ ,  $\alpha$ ,  $I$ ,  $r$ ,  $\xi$  et de constantes.
13. Déterminer la densité d'énergie électromagnétique  $u_D$  en  $\vec{r}$ . En déduire l'intensité lumineuse moyenne  $I_r$  diffusée dans la direction  $\vec{e}_r$  ainsi que la puissance moyenne  $dP$  diffusée dans l'angle solide  $d\Omega$ .

Dans la suite, on suppose que l'onde incidente n'est pas polarisée (figure 6). On définit un repère orthonormé  $(\vec{e}_x, \vec{e}_k, \vec{e}_z)$ . Le vecteur  $\vec{e}_r$  forme un angle  $\xi$  avec le vecteur  $\vec{e}_z$ , un angle  $\theta$  avec le vecteur  $\vec{e}_k$  et un angle  $\zeta$  avec le vecteur  $\vec{e}_x$ . Ces trois angles sont reliés par l'équation mathématique

$$\cos^2 \xi + \cos^2 \theta + \cos^2 \zeta = 1$$

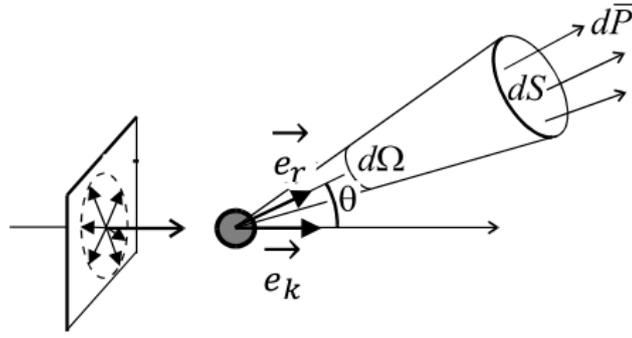


FIGURE 6 – Cas où l'onde n'est pas polarisée

14. Justifier qu'il convient de remplacer  $dP$  par une valeur moyenne  $d\bar{P}$  en fonction d'une variable que l'on précisera. A partir d'arguments de symétrie sur certains axes du repère orthonormé, montrer que

$$d\bar{P} = \frac{\omega^4 \alpha^2}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 c^4} \times I \times (1 + \cos^2 \theta) \times d\Omega$$

15. Afin de décrire la répartition angulaire de l'intensité diffusée, on définit la section efficace différentielle de diffusion dans la direction  $\vec{e}_r$  par l'égalité

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\bar{P}}{I d\Omega}$$

Donner l'expression de  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  en fonction de  $\theta$ ,  $\omega$ ,  $|D_{fe}|$ ,  $\omega_0$ , ainsi que de constantes.

16. On pose  $\sigma_R = \iint \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$  où l'intégrale porte sur toutes les directions de l'espace. Cette aire est appelée section efficace totale de diffusion. Calculer  $\sigma_R$  en fonction de  $\omega$ ,  $|D_{fe}|$ ,  $\omega_0$ , ainsi que de constantes.
17. Montrer que la diffusion Rayleigh explique la couleur du ciel dans la direction du Soleil à son lever et à son coucher, ainsi que le bleu du ciel quand on ne regarde pas dans la direction du Soleil.

## II - B Cas du lidar

On utilise le lidar atmosphérique décrit dans la première partie de la composition. Le lidar analyse une tranche  $\Delta z$  d'atmosphère à l'altitude  $z$ , sondant ainsi un volume  $V(z)$  de l'atmosphère. Le rayon du faisceau laser à l'altitude  $z$  s'écrit alors  $R(z)$ .

On considère que l'atmosphère étudiée est composée uniquement des molécules de gaz majoritaires associées à la diffusion Rayleigh. On définit  $n_{\text{diff}}(z)$  le nombre de centres diffuseurs par unité de volume, appelé aussi concentration en nombre de centres diffuseurs, de l'atmosphère à l'altitude  $z$ .

18. On note  $\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\theta=\pi}$  la section efficace différentielle de rétrodiffusion. Donner l'expression de la puissance moyenne rétrodiffusée  $dP_r$  dans l'angle solide  $d\Omega$  par l'ensemble des centres diffuseurs du volume  $V(z)$  en fonction de  $W_0$ ,  $\tau$ ,  $\Delta z$ ,  $n_{\text{diff}}(z)$ ,  $d\Omega$  et  $\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\theta=\pi}$ .

19. En déduire l'expression du coefficient de rétrodiffusion  $\beta(\lambda, z)$ , qui intervient dans l'équation lidar donnée en début de composition, en fonction  $n_{\text{diff}}(z)$  et  $\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\theta=\pi}$ .

Le signal de retour est observé par un télescope dont le diamètre est  $D_T = 40$  cm.

20. Donner l'expression de l'angle solide  $\Delta\Omega$  sous lequel est vu le télescope depuis les centres diffuseurs. Application numérique avec  $z = Z_{\text{max}}$ . Commenter.

21. On utilise le laser impulsionnel dont les valeurs caractéristiques sont données dans la partie I de la composition. Estimer le nombre de photons  $N_{\text{ph}}(0)$  initialement envoyés par le laser pour une impulsion, puis le nombre de photons  $N_{\text{ph}}(z)$  récoltés par le télescope pour une impulsion en fonction de l'altitude  $z$  concernée.

Application numérique pour  $z = Z_{\text{max}}$ ,  $\Delta z = \Delta Z_{\text{max}}$ ,  $\omega \simeq 3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$

et  $n_{\text{diff}}(Z_{\text{max}}) \times \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\theta=\pi} \sim 10^{-6} \text{ m}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$ . Commenter le résultat obtenu.

### III Atténuation de l'intensité du laser lors de la traversée de l'atmosphère

Dans les parties précédentes, l'atténuation due à l'atmosphère n'a pas été prise en compte. L'atmosphère est composée de plusieurs éléments pouvant perturber la propagation du faisceau laser : diffusion Rayleigh par des atomes et des molécules de gaz, diffusion de Mie par des aérosols, absorption par des composés minoritaires. Ces effets peuvent s'additionner et constituer ainsi le coefficient d'extinction de l'atmosphère  $a_{\text{atm}}(\lambda, z)$  qui dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et de l'altitude  $z$

$$a_{\text{atm}}(\lambda, z) = a_{\text{diff}}(\lambda, z) + a_{\text{abs}}(\lambda, z)$$

où  $a_{\text{diff}}(\lambda, z)$  est le coefficient rassemblant les phénomènes de diffusion induits par les composants atmosphériques et  $a_{\text{abs}}(\lambda, z)$  est celui traduisant l'absorption atmosphérique. On suppose que la section efficace d'un élément diffuseur ou absorbant donné ne dépend que de la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement. Comme pour la rétrodiffusion, on ne prendra pas en considération le phénomène de diffusion de Mie dans la suite de la composition.

Ainsi, pour une atmosphère composée d'éléments diffuseurs de section efficace  $\sigma_i^{\text{diff}}(\lambda)$  et de concentration en éléments diffuseurs  $n_i(z)$  et d'éléments absorbants de section efficace  $\sigma_j^{\text{abs}}(\lambda)$  et de concentration en éléments absorbants  $n_j(z)$ , le coefficient d'extinction s'écrit

$$a_{\text{atm}}(\lambda, z) = \sum_i n_i(z) \sigma_i^{\text{diff}}(\lambda) + \sum_j n_j(z) \sigma_j^{\text{abs}}(\lambda)$$

Le rayonnement est émis par le laser orienté verticalement dans l'atmosphère. On définit la distribution spectrale du flux émis par le laser  $\phi(\lambda, z)$ , en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ , à l'altitude  $z$  et pour la longueur d'onde  $\lambda$ .

### III - A Épaisseur optique

22. Pendant la propagation dans l'atmosphère, le flux spectral du faisceau laser  $\phi(\lambda, z)$  diminue. Donner la relation liant la dérivée  $\frac{d\phi(\lambda, z)}{dz}$  au coefficient d'extinction  $a_{\text{atm}}(\lambda, z)$  en prenant en compte la diffusion moléculaire et l'absorption par les composants mineurs pour la longueur d'onde  $\lambda$  à l'altitude  $z$ .
23. On définit l'épaisseur optique  $\kappa(\lambda, z)$  par la relation

$$\kappa(\lambda, z) = \int_0^z a_{\text{atm}}(\lambda, z') dz'$$

Exprimer, sous une forme intégrale, l'épaisseur optique de l'atmosphère  $\kappa(\lambda, z)$  entre le sol et l'altitude  $z$  en fonction des sections efficaces et des concentrations des différents composants de l'atmosphère.

24. Déterminer le coefficient d'extinction du signal au travers de l'atmosphère  $Q_{\text{atm}}(\lambda, z) = \phi(\lambda, z)/\phi(\lambda, 0)$  entre le sol et l'altitude  $z$  en fonction de l'épaisseur optique  $\kappa(\lambda, z)$ . En déduire le coefficient d'extinction total  $Q_{\text{tot}}(\lambda, z)$  pour un chemin aller et retour du laser entre le sol et l'altitude  $z$ .

### III - B Modèle troposphérique

On s'intéresse à la propagation de la lumière du laser dans la troposphère afin d'estimer l'épaisseur optique de l'atmosphère.

25. Justifier que l'on se limite à la contribution de la troposphère pour estimer l'épaisseur optique de l'atmosphère.

En première approximation, la troposphère peut être modélisée par un modèle d'atmosphère adiabatique en équilibre hydrostatique.

26. Expliciter les mécanismes d'échanges énergétiques qui peuvent avoir lieu dans la troposphère et justifier l'hypothèse d'atmosphère adiabatique.

On considère l'air comme un gaz parfait diatomique. On suppose que le faisceau laser sonde verticalement la troposphère dont la température  $T(z)$  dépend de l'altitude  $z$ .

On étudie une parcelle de la troposphère de surface unitaire, située entre  $z$  et  $z + dz$ , de pression  $p(z)$  et de concentration moléculaire  $n_{\text{air}}(z)$ . On donne la masse molaire de l'air  $M_{\text{air}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et l'accélération gravitationnelle  $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ .

27. Donner l'équation qui régit l'équilibre hydrostatique de la parcelle.
28. Montrer que la température de l'air  $T(z)$  décroît linéairement avec l'altitude suivant

$$\frac{dT}{dz} = \Gamma_a$$

où  $\Gamma_a$  est appelé gradient adiabatique.

Donner l'expression du gradient adiabatique pour l'air en fonction des données de la composition. Application numérique.

29. Déduire de ce qui précède que la concentration moléculaire globale en gaz de l'atmosphère suit une loi de puissance en fonction de la température.

$$n_{\text{air}}(z) = n_{\text{air}}(0) \left( \frac{T(z)}{T(0)} \right)^{5/2}$$

où  $n_{\text{air}}(0)$  et  $T(0)$  sont respectivement les valeurs de la concentration et de la température à l'altitude  $z = 0$ .

30. Le nombre de molécules d'air par unité de surface  $N_{\text{air}}$  intégré sur la ligne de visée du lidar pour la totalité de l'atmosphère est donné par

$$N_{\text{air}} = \int_0^{\infty} n_{\text{air}} dz$$

Montrer qu'en prenant en compte une limite réaliste de la densité de l'air à l'infini, on obtient

$$N_{\text{air}} = n_{\text{air}}(0)H$$

où  $H$  est une hauteur caractéristique de l'atmosphère dont on donnera l'expression en fonction de  $R$ ,  $T(0)$ ,  $g$  et  $M_{\text{air}}$ . Préciser si ce résultat dépend du modèle thermodynamique de troposphère utilisé.

31. Application numérique : on suppose que l'atmosphère au sol est aux conditions normales de température et de pression. Commenter l'ordre de grandeur de la valeur de  $H$  obtenue.

### III - C Extinction globale due à l'atmosphère

On considère désormais que l'extinction due à l'atmosphère est uniquement due à la diffusion moléculaire globale de l'air et à l'absorption par l'ozone. Pour étudier la concentration en ozone de l'atmosphère, on utilise deux longueurs d'onde particulières :

- $\lambda_{\text{Ch}} = 0,6 \mu\text{m}$  au maximum des bandes de Chappuis de l'ozone ;
- $\lambda_{\text{Ha}} = 0,25 \mu\text{m}$  au maximum des bandes de Hartley de l'ozone.

On définit les concentrations en molécules dans l'air  $n_{\text{air}}(z)$  et en ozone  $n_{\text{O}}(z)$  ainsi que la section efficace de diffusion de l'air  $\sigma_{\text{air}}(\lambda)$  et la section efficace d'absorption de l'ozone  $\sigma_{\text{O}}(\lambda)$ .

On suppose que ces sections efficaces ne dépendent pas de l'altitude.

32. Nommer la partie du spectre électromagnétique correspondant à chacune de ces longueurs d'onde. Donner un exemple de type de laser pouvant accéder à ces longueurs d'onde.
33. Les bandes de Chappuis et de Hartley de l'ozone sont des bandes d'absorption issues de transitions associées au même phénomène physique. Déterminer, en justifiant la réponse, quel est le phénomène physique concerné.
34. Calculer l'épaisseur optique totale  $\kappa_{\text{Ch}}^{\text{R}}$  de l'atmosphère associée à la diffusion moléculaire à  $\lambda_{\text{Ch}}$ , puis  $\kappa_{\text{Ha}}^{\text{R}}$  à  $\lambda_{\text{Ha}}$  en fonction de la section efficace de diffusion Rayleigh  $\sigma_{\text{R}}(\lambda)$ , de la concentration en air  $n_{\text{air}}(0)$  de l'atmosphère à  $z = 0$  et de  $H$ . Applications numériques avec  $\sigma_{\text{R}}(\lambda) = 4 \times 10^{-32} \times \lambda^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$  avec  $\lambda$  longueur d'onde exprimée en  $\mu\text{m}$ . On suppose que l'atmosphère au niveau du sol est aux conditions normales de température et de pression.
35. On suppose que l'ozone, composant minoritaire de l'atmosphère, est à l'équilibre avec les autres composants moléculaires de l'air et que sa concentration suit la même évolution en fonction de l'altitude que celle de l'air.

Calculer l'épaisseur optique totale de l'atmosphère associée à l'absorption par l'ozone  $\kappa_{\text{Ch}}^{\text{O}}$  à  $\lambda_{\text{Ch}}$  et  $\kappa_{\text{Ha}}^{\text{O}}$  à  $\lambda_{\text{Ha}}$  en fonction de la section efficace d'absorption de l'ozone  $\sigma_{\text{O}}(\lambda)$ ,

de la concentration en ozone  $n_{\text{O}}(0)$  de l'atmosphère à  $z = 0$  et de  $H$ . En comparant avec les résultats précédents, expliquer pourquoi il est possible de mesurer la concentration en ozone dans l'atmosphère.

Applications numériques :  $n_{\text{O}}(0) = 1 \times 10^{19} \text{ molécules} \cdot \text{m}^{-3}$  ;

bandes de Chappuis :  $\sigma_{\text{O}}(\lambda_{\text{Ch}}) = 5 \times 10^{-25} \text{ m}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$  ;

bandes de Hartley :  $\sigma_{\text{O}}(\lambda_{\text{Ha}}) = 1,1 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ .

## IV Equation bilan de la propagation du signal

Dans la suite de la composition, on ne prend pas en compte les caractéristiques de l'instrumentation installée sur le télescope. On pose notamment  $\eta = 1$  et  $\tau \gg \tau_m$ . On considère que le lidar pointe au zénith et détecte un signal provenant de l'atmosphère à l'altitude  $z$ .

L'équation lidar devient

$$S(\lambda, z) = S_0(\lambda) \frac{c\tau}{2} \frac{A}{z^2} G(z) \beta(\lambda, z) Q_{\text{tot}}(\lambda, z)$$

où  $A$  est la surface du télescope.

36. En reprenant le schéma de la figure 2, décrire en quelques lignes le principe de fonctionnement d'un télescope et donner les avantages de cet instrument par rapport à une lunette.

Le coefficient géométrique  $G(z)$  est une conséquence de la configuration expérimentale. En effet, le laser est placé à côté du télescope : la zone détectée par le télescope est différente de celle illuminée par le laser. Ce coefficient est appelé aussi fonction de recouvrement, il représente la proposition de zone illuminée par le laser détectée par le télescope et vaut 1 lorsque toute la zone illuminée est détectée. Le lidar n'effectue des mesures fiables et indépendantes de l'altitude que lorsque la fonction de recouvrement est proche de 1.

37. Pour la mesure de concentration en ozone, on utilise un laser dont le faisceau a un diamètre  $D_L = 20 \text{ cm}$  ayant un angle de divergence  $\chi_L = 10^{-4} \text{ rad}$  par rapport à la ligne de visée et un télescope de diamètre  $D_T = 40 \text{ cm}$  associé à un système de détection donnant un champ de vue correspondant à un angle de divergence  $\chi_T = 1,1 \text{ mrad}$  par rapport à la ligne de visée. Les deux instruments pointent le zénith. Déterminer s'il est possible de trouver une configuration où ces instruments pourront sonder la couche d'ozone troposphérique entre 200 m et 2 km avec une fonction de recouvrement égale à 1. Un schéma explicatif est demandé.

38. Pour des mesures à faible distance, il est possible, par un montage optique approprié, d'aligner le faisceau laser avec le centre du télescope. Décrire la limitation géométrique présente dans cette configuration.

Après avoir isolé soigneusement le signal issu du lidar de toute autre contribution de l'atmosphère, les utilisateurs de lidar présentent les résultats de leur campagne d'observation à la longueur d'onde  $\lambda$  sous la forme d'un graphique représentant la fonction

$$R(\lambda, z) = \ln \left( \frac{S(\lambda, z) z^2}{S_0(\lambda) A} \right)$$

39. A partir des résultats des questions de cette partie et des parties précédentes, exprimer de  $R(\lambda, z)$  en fonction de  $z$  pour une longueur d'onde fixée dans le cas d'une atmosphère adiabatique. Comparer le résultat obtenu à la courbe de la figure 4.

## V Principe du lidar DIAL

Pour mesurer un profil vertical de concentration en ozone dans la basse troposphère par une méthode différentielle, on utilise un lidar DIAL qui émet dans l'UV alternativement deux faisceaux à des longueurs d'onde très proches. La première longueur d'onde,  $\lambda_1$ , est choisie de manière à être absorbée par l'ozone de l'atmosphère, tandis que la deuxième,  $\lambda_2$ , est très peu absorbée.

40. On admet que la différence entre les deux longueurs d'onde est suffisamment faible pour que l'efficacité globale du lidar soit identique pour les deux mesures et pour que les termes de diffusion par les molécules atmosphériques majoritaires soient les mêmes pour les deux longueurs d'onde. A partir de l'expression donnée en préambule de la partie IV, déterminer le rapport  $S(\lambda_2, z)/S(\lambda_1, z)$  des signaux lidar reçus aux deux longueurs d'onde pour une altitude  $z$  en fonction de la différence des sections efficaces d'absorption de l'ozone,  $\Delta\sigma_O = \sigma_O(\lambda_2) - \sigma_O(\lambda_1)$ , et de la concentration moléculaire en ozone  $n_O(z)$ .
41. Décrire comment, à partir des données observationnelles sur ces deux longueurs d'onde et de la connaissance des sections efficaces de l'ozone, il est possible d'extraire la concentration d'ozone à l'altitude  $z$ .

Dans le cadre d'une campagne d'observation de l'ozone anthropogénique, un lidar DIAL est déployé pour sonder l'ozone à une altitude  $z_O = 1$  km aux longueurs d'onde  $\lambda_1 = 266$  nm et  $\lambda_2 = 289$  nm. Les mesures, obtenues avec une incertitude relative de 5%, donnent les résultats suivants

$$\frac{d \ln S(\lambda_1, z_O)}{dz} = -1,85 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1}$$

$$\frac{d \ln S(\lambda_2, z_O)}{dz} = -3,50 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$$

Les sections efficaces de l'ozone à ces longueurs d'onde sont tabulées dans la littérature

$$\sigma_O(\lambda_1) = 940 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$$

$$\sigma_O(\lambda_2) = 150 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$$

42. En déduire la concentration moléculaire en ozone  $n_O(z_O)$  à l'altitude  $z_O = 1$  km ainsi que l'incertitude associée.
43. En supposant que la concentration d'ozone suive la même évolution que la concentration de l'air en fonction de l'altitude, en déduire la concentration d'ozone  $n_O(0)$  au sol. Application numérique : exprimer  $n_O(0)$  en molécules  $\cdot \text{m}^{-3}$ , puis en partie par million (ppm) dans l'atmosphère.
44. Le seuil de protection de la santé correspond à une concentration massique de l'ozone au niveau du sol :  $n_{mO}(0) = 120 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . Déterminer si la concentration d'ozone mesurée est inférieure à ce seuil. On donne la masse molaire de l'ozone  $M_O = 48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## VI Détection et mesure de la concentration de l’ozone anthropogénique

En septembre 2014, des équipes de chercheurs de l’Université Pierre et Marie Curie, du Muséum d’Histoire Naturelle et de l’Université du Littoral Côte d’Opale ont effectué des mesures de l’évolution de la concentration de l’ozone anthropogénique dans la région parisienne à l’aide de plusieurs techniques complémentaires de lidar, dont un lidar DIAL et un lidar permettant la mesure de la vitesse du vent.

Les mesures obtenues lors de la campagne de deux jours, les 9 et 10 septembre sont présentées dans un article : A. Klein *et al.*, Atmospheric Environment, **197**, 92-102 (2019). Les trois figures 7, 8 et 9 ont été élaborées à partir des figures de cet article.

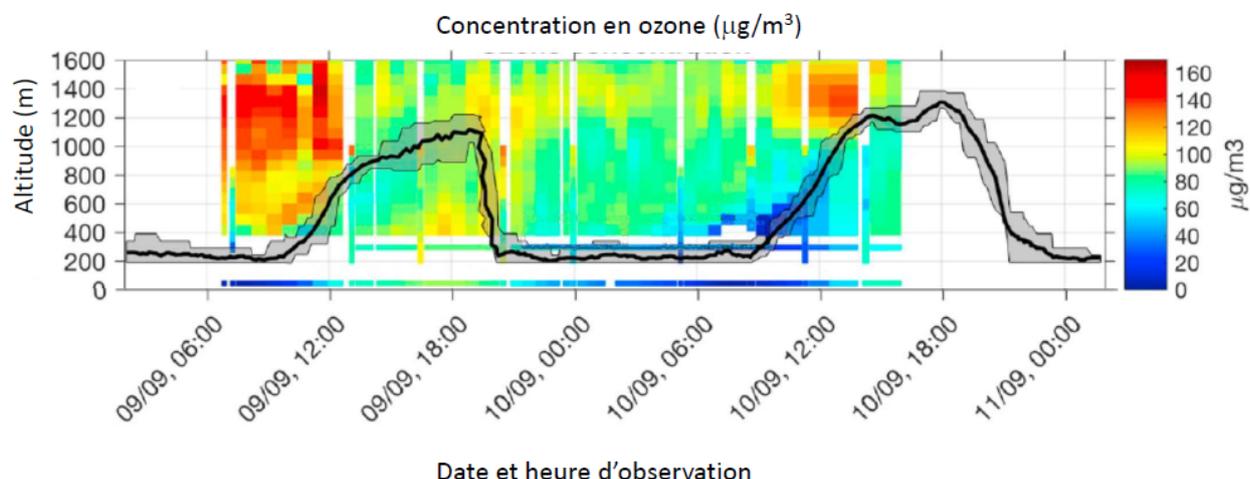


FIGURE 7 – Evolution de la concentration de l’ozone en fonction de l’altitude.

Sur les trois graphiques, la courbe noire représente la hauteur de la couche limite atmosphérique que les auteurs ont estimée. Les auteurs écrivent dans l’article qu’il est possible d’estimer la hauteur de la couche limite atmosphérique à partir du maximum de variance de la vitesse verticale du vent. La zone grise autour de la courbe est une estimation de l’incertitude pour la valeur déterminée de la hauteur.

45. Déterminer le phénomène physique qui permet à un lidar de mesurer la vitesse du vent. Expliciter le principe de mesure ainsi que les paramètres utilisés. Proposer une technique permettant d’obtenir les composantes de la vitesse dans les trois dimensions avec un seul lidar.
46. Expliquer en quoi consiste le phénomène de couche limite atmosphérique. A partir des figures 8 et 9, caractériser qualitativement la structure de l’écoulement de l’air et commenter la technique utilisée par les auteurs pour estimer la hauteur de la couche limite.
47. La viscosité de l’air a pour valeur usuelle :  $\mu_{\text{air}} = 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Déterminer si cette information est cohérente avec les résultats de l’article.

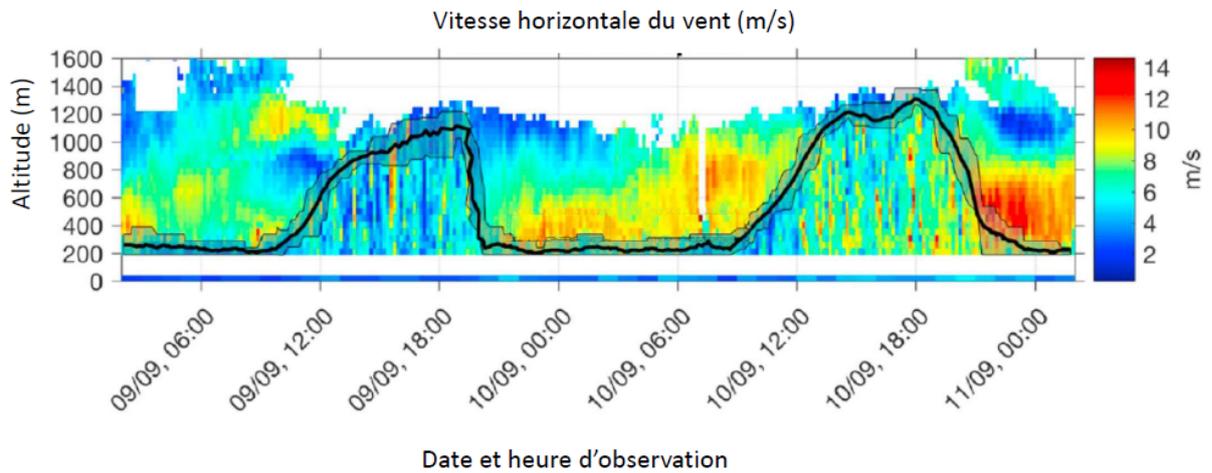


FIGURE 8 – Vitesse horizontale du vent dans la direction où elle est maximale en fonction de l'altitude.

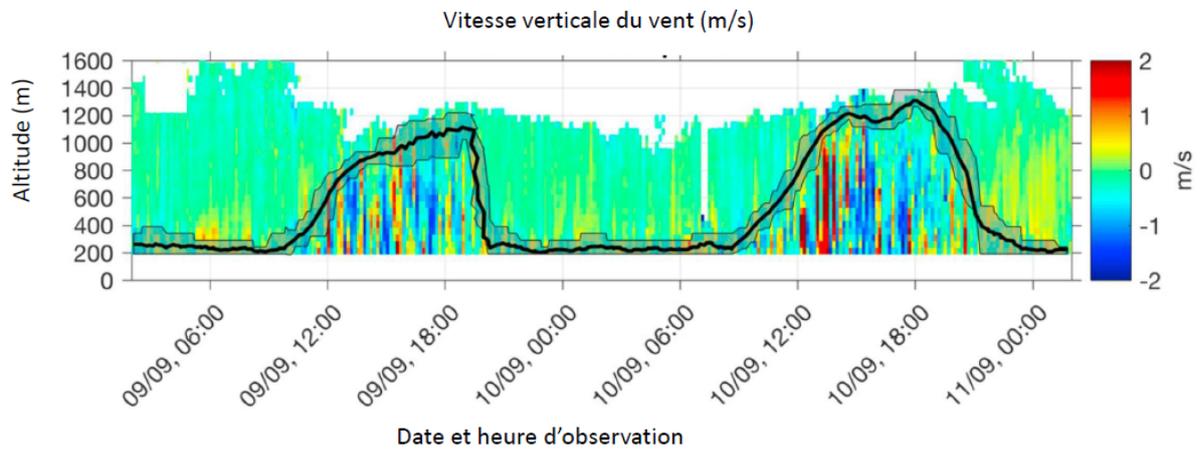


FIGURE 9 – Vitesse verticale du vent en fonction de l'altitude.

48. Décrire le phénomène observé en figure 7 concernant la structure de la couche d'ozone anthropogénique et son évolution en lien avec les activités humaines et les phénomènes atmosphériques.

## Partie à dominante chimie

### Stockage et valorisation du dioxyde de carbone

Le **dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)** a été identifié en 1754 par Joseph Black, lors de la décomposition thermique du carbonate de magnésium, dans le cadre d'une recherche pour détruire les calculs hépatiques. Il nomme ce gaz « *air fixe* » et montre qu'il trouble l'eau de chaux. Il découvre ensuite que ce même gaz est produit lors de la respiration animale et de la fermentation microbienne.

Bien que le CO<sub>2</sub> soit un substrat majeur du monde vivant, qui l'utilise comme source de carbone pour produire la biomasse qui nous entoure, il est actuellement au cœur des débats concernant le réchauffement climatique. Chaque année, ce sont plus de 35 Gt de CO<sub>2</sub> anthropogénique rejetées dans l'atmosphère. Une partie est absorbée par la biomasse et les océans mais environ 50 % restent dans l'atmosphère.

La conversion chimique du dioxyde de carbone en matières premières carbonées et/ou en combustibles constitue un enjeu important. En effet, un tel procédé permettrait de recycler le CO<sub>2</sub> en en faisant une source importante et peu coûteuse de carbone. Ceci contribuerait à apporter des solutions au problème du changement climatique dû aux gaz à effet de serre, dont le principal est le CO<sub>2</sub> anthropique issu des rejets de l'activité humaine dans l'atmosphère, et réduirait notre dépendance aux ressources fossiles dont l'épuisement est inéluctable.

La principale difficulté de cette approche, une fois résolu le problème initial du captage et du stockage du CO<sub>2</sub>, réside dans la très grande inertie chimique de cette molécule. Le CO<sub>2</sub> constitue la forme la plus oxydée du carbone et la rupture de ses liaisons demande un apport d'énergie très important (724 kJ.mol<sup>-1</sup>). L'utilisation du CO<sub>2</sub> comme réactif chimique nécessite donc l'action de catalyseurs très efficaces. Actuellement, la production industrielle de composés organiques à partir du CO<sub>2</sub> est très modeste ; elle représente moins de 0,5 % de son émission atmosphérique<sup>1</sup>.

Ce sujet traite de l'absorption du CO<sub>2</sub> par les océans et de ses effets néfastes sur le phénomène de calcification qui se produit chez un grand nombre d'espèces marines, telles que les coraux, les crustacés. Il aborde également quelques voies de valorisation chimique du CO<sub>2</sub>, développées actuellement dans certains laboratoires de recherche.

*Les différentes parties de cette épreuve sont largement indépendantes. Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis et concis.*

---

<sup>1</sup> Actualité chimique, N°371-372, février-mars 2013.

## DONNÉES ET DONCUMENTS :

Toutes les grandeurs fournies sont données à  $T = 298$  K et à pression atmosphérique.

### Numéro atomique $Z$ de quelques éléments

Eléments	H	C	N	O	Al	Fe	Br
$Z$	1	6	7	8	13	26	35

### Enthalpie standard de formation

	CO <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (aq)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-393,5	-413,8

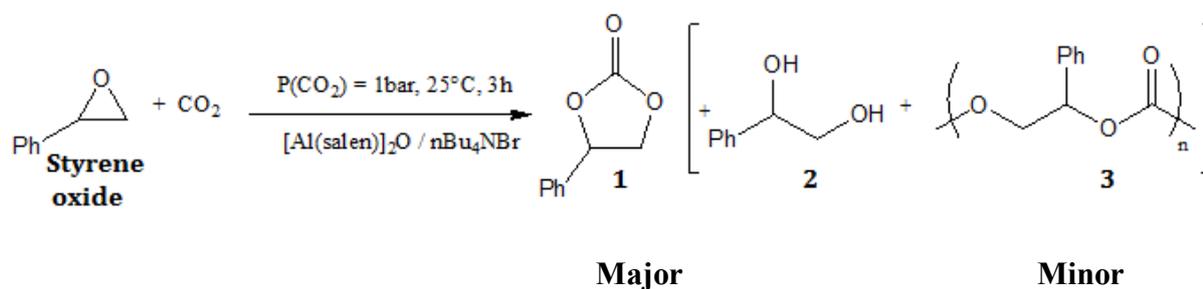
Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,00 \times 10^{-14}$

Constante de solubilité de CaCO<sub>3</sub>(s) :  $K_S = 4,96 \times 10^{-9}$

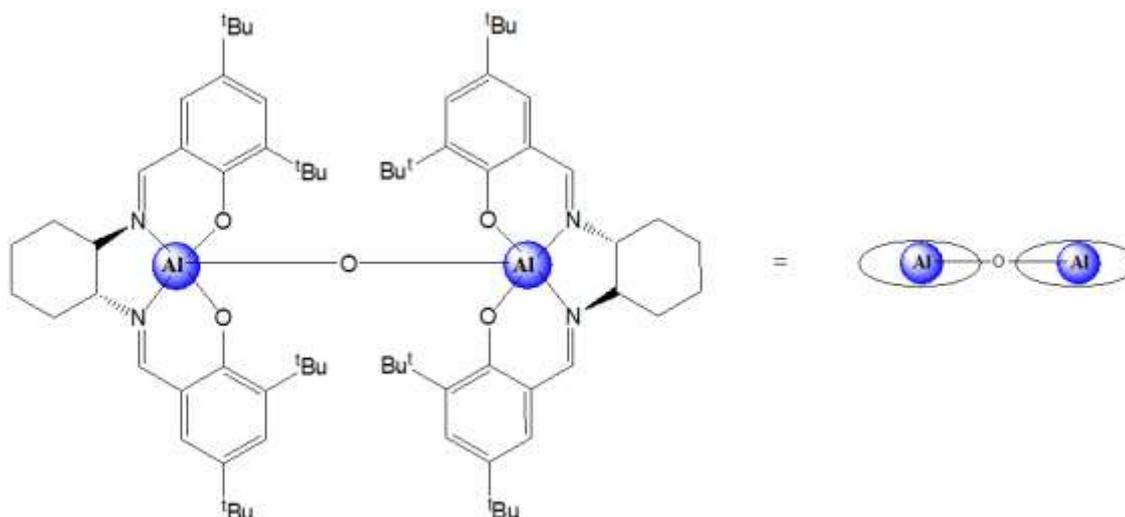
DMF : N,N-diméthylformamide HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

**DOCUMENT A1** : Salen-complex-mediates formation of cyclic carbonates by cycloaddition of CO<sub>2</sub> to epoxyde. (Source : *Angew. Chem.* 2010, 49, 9822 – 9837)

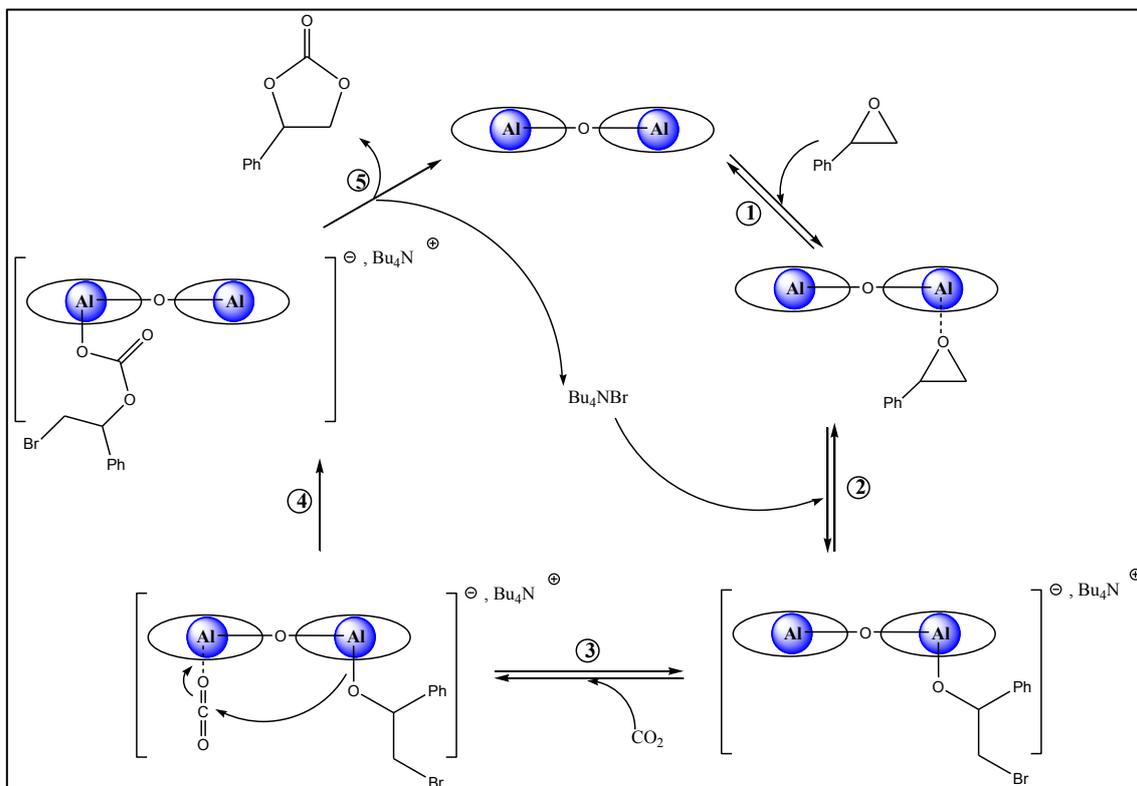
### Reaction products observed for the catalytic CO<sub>2</sub> coupling with styrene oxide



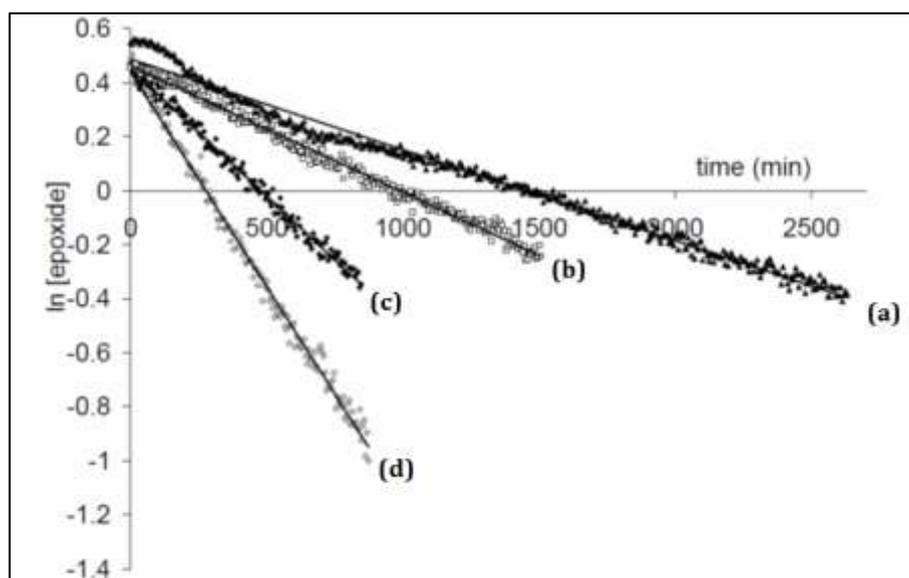
### Structure of the dinuclear O-bridged Al-salen catalyst : $[\text{Al}(\text{salen})_2]\text{O}$



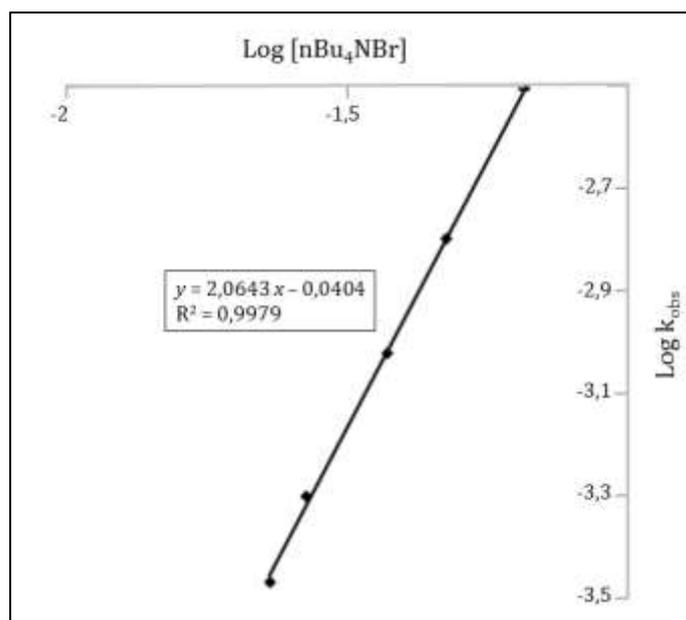
**DOCUMENT A2** : Possible mechanism to explain the catalytic activity of the bimetallic  $[Al(salen)]_2O$  complex by North and co-workers. (Source : J. Melendez, M. North, R. Pasquale, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 3323)



**DOCUMENT A3** : Kinetics analysis (Source : M. North, R. Pasquale, *Angew. Chem.* 2009, 48, 2946 – 2948)

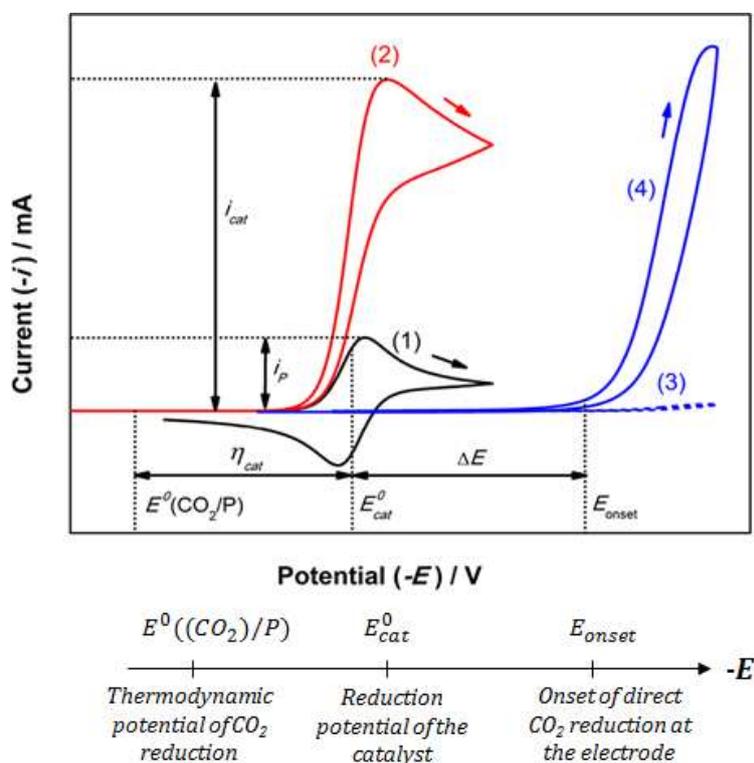


**Figure 1** : (a)  $[nBu_4NBr] = 23 \text{ mM}$  ; (b)  $[nBu_4NBr] = 27 \text{ mM}$  ; (c)  $[nBu_4NBr] = 37 \text{ mM}$  ; (d)  $[nBu_4NBr] = 48 \text{ mM}$ . All reactions carried out at  $26^\circ\text{C}$  with  $[\text{epoxide}]_0 = 1.6 \text{ M}$ ,  $[[Al(salen)]_2O] = 47 \text{ mM}$  and in presence of excess  $CO_2$ .

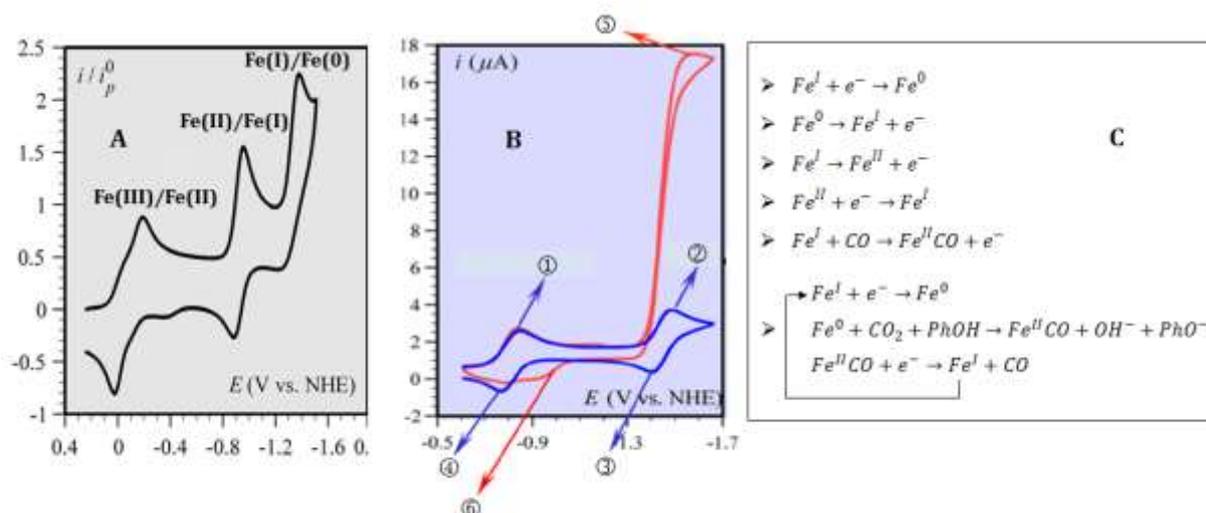


**Figure 2** : Double logarithmic plot to determine the order with respect to tertabutylammonium bromide.

**DOCUMENT B1** : Schematic illustration of the voltammetric analysis of the electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. (1) Voltammetry of the catalyst under Ar atmosphere. (2) Catalyst, CO<sub>2</sub> atmosphere. (3) Blank electrolyte, Ar atmosphere. (4) Blank electrolyte, CO<sub>2</sub> atmosphere. The definition of  $\eta_{cat}$  shown here is just one among several others. (Source : R. Francke, B. Schille, M. Roemelt, *Chem. Rev.* 2018, 118, 4631 – 4701)



**DOCUMENT B2** : Cyclic voltammetry current – potential responses. (Source : C. Costentin, S. Drouet, G. Passard, M. Robert, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 9023 – 9031)



**A** : Cyclic voltammetry in DMF + 0,1 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  electrolyte at 0,1 V/s of 1 mM of FeTPPCL.

**B** : Cyclic voltammetry of FeTPP (1 mM) in DMF + 0,1 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ , in absence (blue) and presence of 0,23 M  $\text{CO}_2$  and of 10 mM PhOH (red).

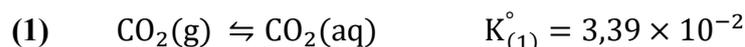
**C** : Electrochemical reactions sketched of figure B.

1. Représenter le schéma de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone. En déduire sa géométrie en utilisant la méthode VSEPR.
2. Ecrire les équations modélisant la décomposition thermique du carbonate de magnésium solide  $\text{MgCO}_3(\text{s})$  à l'origine de la découverte de « l'air fixe » par J. Black et le trouble de l'eau de chaux en présence de ce dernier.
3. Proposer un mode opératoire pour la préparation de l'eau de chaux à partir de chaux vive  $\text{CaO}(\text{s})$ .

### A – L'océan, une pompe à carbone

Le  $\text{CO}_2$  anthropique n'est pas distribué de façon uniforme au sein des océans. La quantité de  $\text{CO}_2$  piégée par  $\text{m}^2$  dans l'océan est plus abondant dans l'Atlantique nord. Ce bassin, qui ne représente que 15 % de la surface de l'océan, stocke à lui seul 23 % de la totalité du  $\text{CO}_2$  anthropique absorbé par l'océan.

Le  $\text{CO}_2$  en solution aqueuse présent dans les couches superficielles océaniques peut être considéré comme étant en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique, selon la réaction de dissolution d'équation (1) :



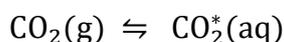
L'équilibre (1) suit la loi de Henry. La valeur de la constante d'équilibre  $K_{(1)}^\circ$  est donnée à 298 K dans l'eau pure.

Actuellement, la pression partielle du  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère est évaluée à  $4,00 \times 10^{-4}$  bar.

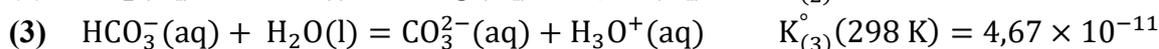
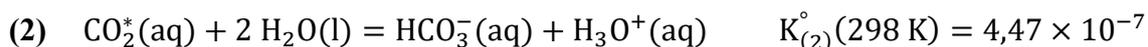
4. Calculer la concentration en dioxyde de carbone dissous dans l'eau pure à 298 K. Expliquer la faible valeur de cette solubilité.
5. Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ_{(1)}$  de la réaction (1) à 298 K. Justifier que les régions océaniques de l'Atlantique nord constituent un réservoir de carbone plus efficace que celles de l'hémisphère sud. Indiquer l'effet d'une augmentation de température, dû au réchauffement climatique, à pression constante, sur l'efficacité du stockage du  $\text{CO}_2$  par les océans.
6. Quel que soit le scénario d'utilisation des énergies fossiles envisagé par le GIEC (*Groupe d'experts intercontinental sur l'évolution du climat*), la pression partielle du  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère pourrait attendre une valeur de  $7,00 \times 10^{-2}$  bar d'ici 2100. Discuter l'impact d'une augmentation de pression partielle en  $\text{CO}_2(\text{g})$ , en admettant que la température reste constante, sur la concentration en  $\text{CO}_2(\text{aq})$  dans les océans.
7. Les courants marins servent de « pompe physique » au transport et au stockage du  $\text{CO}_2$ . Les phytoplanctons, ensemble des cyanobactéries et des micro-algues vivant en suspension dans la couche éclairée de l'océan, utilisent les nutriments disponibles pour produire leur propre matière organique. On parle alors de « pompe biologique » à  $\text{CO}_2$ . Justifier ce terme.

## B – Les récifs coralliens, premières victimes du CO<sub>2</sub> anthropique

Le dioxyde de carbone dissous dans l'eau s'hydrate en acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq). Les espèces CO<sub>2</sub>(aq) et H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq) étant très difficiles à distinguer expérimentalement, elles sont regroupées sous la forme CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>(aq). L'équilibre (1) de dissolution du dioxyde de carbone gazeux s'écrit alors :



CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>(aq) est un acide faible dans l'eau et se dissocie en ions hydrogénocarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq) et carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq) selon les réactions d'équations :



8. Le pH moyen des eaux de surface océanique est actuellement proche de 8,1. Déterminer sous quelle forme se trouve majoritairement le dioxyde de carbone dissous dans ces eaux.

En raison de l'augmentation du CO<sub>2</sub> anthropique, la concentration en ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq) aurait diminué de plus de 10 % depuis le début de l'ère industrielle. Cette dernière contrôle le processus de précipitation et de dissolution du carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>), utilisé par de nombreuses espèces marines, comme les mollusques, les crustacés ou les coraux, pour former leur squelette ou leur coquille calcaire.

La diminution de la concentration en ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq) provoque une diminution du degré de saturation en carbonate de l'eau de mer, noté Ω et qui a pour expression :

$$\Omega = \frac{[\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] \times [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]}{K_s}$$

Lorsque la valeur de Ω est inférieure à 1, l'eau de mer est dite sous-saturée en CaCO<sub>3</sub>(s) et le processus de dissolution du CaCO<sub>3</sub>(s) est favorisé. Les couches profondes de l'océan sont généralement sous-saturées en CaCO<sub>3</sub>(s). Le niveau (Ω=1) au-delà duquel il y a sous-saturation en CaCO<sub>3</sub>(s) est appelé horizon de saturation.

Dans l'océan, il existe deux structures cristallines du CaCO<sub>3</sub>(s), la calcite et l'aragonite, qui diffèrent par leur solubilité. L'aragonite se dissout plus facilement que la calcite. L'absorption du CO<sub>2</sub> anthropique par l'océan provoque une remontée du niveau des horizons de saturation en aragonite et en calcite, favorisant ainsi leur dissolution à plus faible profondeur. Dans certaine région du globe, si la pression en CO<sub>2</sub> atmosphérique continue à augmenter, l'horizon de saturation en aragonite pourrait remonter jusqu'à la surface dans les décennies à venir, provoquant ainsi une sous-saturation en aragonite dans les eaux de surface.

9. Écrire l'équation modélisant la dissolution de CaCO<sub>3</sub>(s) dans l'eau pure (on ne tiendra pas compte des propriétés acido-basiques de l'ion carbonate). À l'aide de considérations thermodynamiques, retrouver le critère Ω < 1 pour une eau sous-saturée en carbonate de calcium.

10. Écrire l'équation modélisant la dissolution de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  dans une eau saturée en  $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ . Exprimer la constante d'équilibre  $K_{(4)}^\circ$  de cette réaction en fonction des constantes d'équilibre  $K_s(\text{CaCO}_3(\text{s}))$ ,  $K_{(2)}^\circ$  et  $K_{(3)}^\circ$  et calculer sa valeur.

Dans le cas d'une eau en équilibre avec l'atmosphère avec une pression partielle en  $\text{CO}_2$  de  $4,00 \times 10^{-4}$  bar, on trouve les résultats suivants :

$$s(\text{CaCO}_3(\text{s})) = 5,44 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 8,25$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{eq}} = 5,62 \times 10^{-9} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{HO}^-(\text{aq})]_{\text{eq}} = 1,78 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]_{\text{eq}} = 1,10 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]_{\text{eq}} = 9,04 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$$

11. Calculer la solubilité du carbonate de calcium, la concentration de toutes les espèces majoritaires et minoritaires présentes en solution et le pH de la solution pour une eau en équilibre avec l'atmosphère avec une pression partielle en dioxyde de carbone de  $7,00 \times 10^{-2}$  bar. Conclure.

### C – Le $\text{CO}_2$ : véritable matière première pour la production de synthons C1

En raison de son faible coût et de sa faible toxicité, le dioxyde de carbone est une source de carbone dans les procédés de synthèse industrielle comme la production de l'urée.

L'un des débouchés qui fait actuellement l'objet de nombreux travaux concerne l'utilisation du  $\text{CO}_2$  pour la synthèse de carbonates cycliques, utilisés comme électrolytes dans les batteries Li-ion, comme précurseurs pour la production d'intermédiaires pharmaceutiques ou encore comme monomère dans la synthèse de polycarbonates ou polyuréthanes.

Le **document A1** présente une voie de synthèse attractive des carbonates cycliques, développée par Michael North et son équipe, mettant en jeu l'insertion de dioxyde de carbone dans un époxyde, en présence d'un catalyseur bimétallique à base d'aluminium et d'un co-catalyseur, le bromure de tétrabutylammonium. Cette synthèse est réalisée à une température proche de la température ambiante et sous pression atmosphérique. M. North et R. Pasquale ont proposé un mécanisme pour expliquer l'activité catalytique du complexe bimétallique (**document A2**) et ont poursuivi leurs investigations par une étude cinétique pour confronter leur modèle (**document A3**).

12. Donner le nombre d'oxydation de l'élément aluminium dans le complexe bimétallique. Préciser le rôle joué par le complexe lors de l'étape ① de coordination de l'époxyde.
13. Représenter les déplacements électroniques qui s'opèrent lors des étapes d'ouverture de l'époxyde et de formation du carbonate cyclique, soit respectivement les étapes ② et ⑤, en utilisant le formalisme des flèches courbes. Indiquer la nature du mécanisme mise en jeu dans ces deux étapes et préciser le rôle joué par le co-catalyseur.

La loi de vitesse qui régit la synthèse de carbonates cycliques à partir d'époxydes et de CO<sub>2</sub> a pour expression :

$$v = k_{\text{obs}} [\text{époxyde}]^a, \text{ avec } k_{\text{obs}} = k \times [\text{CO}_2] \times [[\text{Al}(\text{salen})]_2\text{O}] \times [\text{nBu}_4\text{NBr}]^b$$

14. En analysant les résultats expérimentaux issus de l'analyse cinétique, déterminer l'ordre apparent  $a$  de cette transformation. Confronter les résultats obtenus au mécanisme proposé par M. North et son équipe, en s'appuyant sur les figures 1 et 2 du document A3. Conclure.
15. Expliquer en quoi le procédé de synthèse de carbonates cycliques, développé par M. North, obéit à certains principes de la chimie verte.
16. Cette synthèse peut conduire à la formation de deux sous-produits, **2** et **3**, respectivement à un diol et à un polycarbonate. Le diol produit peut être valorisé par son utilisation lors d'une séquence de protection/déprotection d'un composé carbonylé. Écrire le mécanisme de la réaction de protection de la propanone par le diol **2**, en présence d'un catalyseur acide. Donner le nom de la fonction formée à l'issue de cette transformation.

Certains auteurs ont rapporté la synthèse de polycarbonates cycliques obtenus énantiosélectivement, avec des excès énantiomériques dépassant 97 %, à partir d'un mélange racémique d'époxyde, de CO<sub>2</sub>, d'un complexe de cobalt et d'un co-catalyseur.

17. Donner une représentation de Cram des deux stéréoisomères du carbonate cyclique **1**, en précisant la configuration absolue du centre stéréogène. Indiquer quelle propriété doit posséder le complexe de cobalt pour induire une telle sélectivité.

## D – Réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub> : une nouvelle voie vers la production de carburant solaire

Les organismes vivants sont capables, grâce au mécanisme complexe de la photosynthèse, de convertir le CO<sub>2</sub> en molécules carbonées à haut contenu énergétique.

La réduction artificielle de CO<sub>2</sub> grâce à la mise au point de systèmes bioinspirés pourrait permettre le stockage d'énergie intermittente, comme l'énergie solaire.

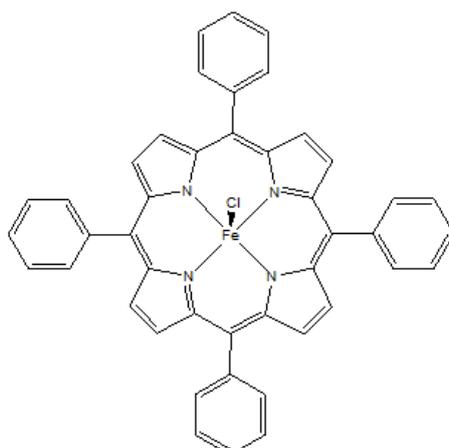
La réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> peut conduire à un grand nombre de réactions, dont les principaux couples redox mis en jeu sont regroupés dans le **tableau 1** ci-dessous. Les réductions mises en jeu sont multielectroniques et donc très contraintes sur le plan cinétique. Elles nécessitent une surtension supérieure à 1 V et sont concurrencées par la réduction des protons en milieu protique. Afin de contourner ces inconvénients, des efforts ont été menés pour développer des catalyseurs moléculaires permettant de limiter les surtensions et d'améliorer les sélectivités. Les principaux catalyseurs moléculaires sont des complexes de métaux de transition.

	E°'(V)/ESH en solution aqueuse (pH = 7)
CO <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-1,90 *
CO <sub>2</sub> / CO	- 0,53
CO <sub>2</sub> / HCOOH	- 0,61
CO <sub>2</sub> / HCHO	- 0,48
CO <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> OH	- 0,38
CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	-0,24
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	-0,65

\* dans le DMF

**Tableau 1** : Couples redox mis en jeu lors de la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub>.

Actuellement, un des objectifs majeur est de s'affranchir de catalyseurs à base de métaux nobles – rhénium, ruthénium, palladium – trop coûteux et trop peu abondants pour des applications à grande échelle. Marc Robert et son équipe ont rapporté l'utilisation de catalyseurs moléculaires à base de fer, dont le complexe FeTPPCl représenté ci-dessous, particulièrement efficaces pour la réduction sélective du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone CO, comme le montrent les études électrochimiques et cinétiques (**documents B1 et B2**).



**FeTPPCl**

**18.** Écrire les demi-équations électroniques correspondant aux couples CO<sub>2</sub>/CO et CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

La voltammétrie cyclique est une technique à balayage linéaire de potentiel en fonction du temps. Le potentiel décrit un aller-retour de part et d'autre du potentiel d'équilibre du couple redox étudié. La réponse en voltammétrie cyclique se présente sous la forme de pics de réduction et d'oxydation, et non en « vagues » de potentiel comme classiquement observées sur les courbes *i-E*. Néanmoins la hauteurs des pics reste proportionnelle à la concentration de l'espèce électro-active qui s'oxyde ou se réduit à l'électrode.

**19.** Montrer que les courants mesurés grâce aux courbes *i-E* donnent un accès direct à la vitesse des réactions d'oxydoréduction.

**20.** Indiquer le phénomène responsable de la limitation du courant à une valeur seuil  $i_p$  ou  $i_{cat}$ , observée sur les voltammogrammes.

**21.** Attribuer à chacun des pics de réduction et d'oxydation ① à ⑤, observés sur le voltammogramme de FeTPP en absence et en présence de CO<sub>2</sub>, la transformation associée. Identifier sous quel nombre d'oxydation le fer a le plus d'affinité avec CO<sub>2</sub>.

**FIN DE L'ÉNONCÉ**

