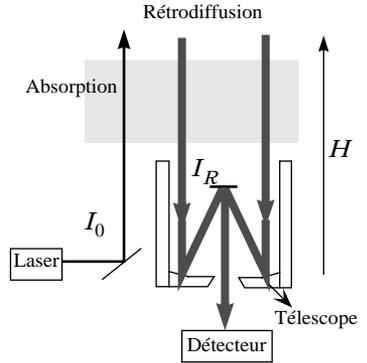


Principe de la mesure des polluants dans l'atmosphère

Les données numériques sont à la fin du problème.

La mesure du profil des concentrations atmosphériques de particules (aérosols), vapeur d'eau, ozone en fonction de l'altitude H nécessite soit des mesures à partir d'avions ou de ballons, soit des techniques récentes basées sur l'utilisation de LASER à impulsion de forte puissance. Nous allons étudier cette technique appelée LIDAR, acronyme de *L*ight *D*etection *A*nd *R*anging. Une impulsion Laser est émise dans l'atmosphère selon la verticale. Les molécules de l'atmosphère et les particules absorbent la lumière Laser et la diffusent. Une faible partie de l'énergie émise par le Laser est rétrodiffusée dans la direction d'un télescope et d'une chaîne de détection mesurant l'intensité rétrodiffusée $I_R(t)$ en fonction du temps (figure ci-contre).



Partie I - Dipôle et rayonnement

I.A - Molécules polaires

I.A.1) Quelles structures de Lewis les plus représentatives peut-on proposer pour les molécules H_2O , SO_2 , O_3 ?

I.A.2) Proposer un schéma montrant la géométrie de ces molécules et représenter sur chaque schéma leur moment dipolaire.

I.A.3) Dans la molécule d'eau, l'angle \widehat{HOH} est égal à $104,5^\circ$. Le moment dipolaire de la molécule est égal à $1,87 \text{ D}$. Déterminer le moment dipolaire que l'on peut associer à chaque liaison $O-H$.

I.A.4) Si l'on attribue le moment dipolaire des liaisons à l'existence de charges partielles sur les atomes O et H , quelle charge partielle peut-on attribuer à chaque atome dans la molécule d'eau ? Calculer cette charge partielle en Coulomb. Commenter le résultat.

I.B - Champs d'un dipôle rayonnant

I.B.1) Les vecteurs sont notés en caractères gras : $\mathbf{OM} = \overrightarrow{OM}$. Si f est une fonction de la variable u , on note $f''(u)$ la valeur de sa dérivée seconde en u

$$f''(u) = \frac{d^2 f}{du^2}(u).$$

Soient deux charges, l'une q fixe en O , l'autre $-q$, mobile, placée en un point A de position instantanée $A(t)$. Les champs électrique et magnétique rayonnés par ces charges en un point M ($\mathbf{r} = \mathbf{OM}$, $\mathbf{u}_r = \mathbf{r}/r$) sont donnés par les formules approchées suivantes :

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi cr} \mathbf{p}'(t-r/c) \wedge \mathbf{u}_r \text{ et } \mathbf{E} = \frac{\mu_0}{4\pi r} [\mathbf{p}'(t-r/c) \wedge \mathbf{u}_r] \wedge \mathbf{u}_r \text{ où } \mathbf{p}(t) = -q\mathbf{OA}(t).$$

Rappeler, sans calcul, mais en précisant la signification physique, la ou les approximations nécessaires à l'établissement des formules des champs rayonnés par un dipôle électrique oscillant à la pulsation ω .

I.B.2) Donner une interprétation physique de la dépendance en $1/r$ de ces champs.

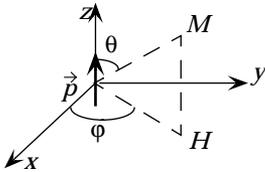
I.B.3) Quelle est la signification concrète de la fonction $\mathbf{p}(t-r/c)$?

On se place par la suite dans le cas où les formules des champs électrique et magnétique données ci-dessus sont valables.

I.C - Rayonnement du dipôle

I.C.1) Quelle est la signification physique du vecteur de Poynting $\Pi = \frac{\mathbf{E} \wedge \mathbf{B}}{\mu_0}$?

I.C.2) Dans le cas d'un dipôle électrique oscillant porté par l'axe \mathbf{u}_z du schéma ci-dessous, reproduire ce schéma en traçant les directions de \mathbf{E} , \mathbf{B} , Π au niveau du point M .



I.C.3) Donner l'expression de Π dans le cas des champs donnés partie I.B. On appellera θ l'angle entre \mathbf{p} et \mathbf{u}_r .

I.C.4) Montrer que la puissance totale rayonnée par les deux charges s'écrit $P = K \|\mathbf{p}''\|^2$, K constante de valeur $2,2 \times 10^{-16}$ SI.

Partie II - Émission d'une onde électromagnétique par un atome

II.A - Atome d'hydrogène et ions hydrogénoïdes

Le modèle de Bohr permet d'expliquer l'émission de lumière par l'atome d'hydrogène ou un ion hydrogénoïde. Il suppose que l'atome d'hydrogène est constitué par un proton et un électron assimilables tous deux à des points.

II.A.1) Définir ce que l'on entend par ion hydrogénoïde. Donner un exemple.

II.A.2) Discuter le caractère ponctuel attribué au proton et à l'électron.

II.A.3) Exprimer l'énergie électrostatique du système noyau électron dans le cas de l'atome d'hydrogène.

II.A.4) Exprimer son énergie gravitationnelle.

II.A.5) Comparer la valeur numérique de ces deux énergies. Par la suite, on ne conservera que le terme principal.

II.B - Série de Balmer

La série dite de Balmer est une suite de longueurs d'onde vérifiant la relation discrète : $1/\lambda = A \times (1/4 - 1/n^2)$ avec $n > 2$ et A une constante.

II.B.1) L'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est égale à $-E_0$. Quelle hypothèse sur l'énergie des niveaux de l'atome d'hydrogène permet d'expliquer l'observation de la série de Balmer ? En déduire l'expression de A .

II.B.2) Quelle condition de quantification proposée par Bohr permet d'expliquer cette variation de l'énergie ?

II.B.3) Pourquoi l'énergie de l'état fondamental est-elle négative ?

II.B.4) Les mesures de longueur d'onde montrent que la série de Balmer présente une limite pour $\lambda_\infty = 364,56 \text{ nm}$. Déterminer les longueurs d'onde émises par l'atome d'hydrogène dans le domaine visible. Vous proposerez une couleur pour chaque longueur d'onde calculée.

II.C - Série de Pickering

La théorie de Bohr établit que la valeur théorique de la constante A pour l'atome d'hydrogène est $A = 2\pi^2 \mu e^4 h^{-3} c^{-1}$ où μ est la masse réduite du système proton-électron. L'étude du spectre de la lumière solaire révèle l'existence d'une série dite de Pickering dont la longueur d'onde limite $\lambda_{\infty, He} = 364,55 \text{ nm}$. Montrer à l'aide des parties II.A et II.B que cette série peut être attribuée à l'existence dans le soleil de l'hélium ionisé He^{2+} .

Partie III - Interaction d'une molécule avec un champ électrique

Pour simplifier l'étude, nous étudierons une molécule monoatomique à un seul électron dans le modèle de "l'électron élastiquement lié". Cette molécule est placée dans le vide.

III.A - Référentiel barycentrique

III.A.1) Quelle est la définition du référentiel barycentrique d'un système de deux points matériels ?

III.A.2) Pourquoi peut-on confondre le référentiel barycentrique de l'atome avec un référentiel d'axes fixes liés au noyau ?

III.B - Polarisabilité électronique

On appelle $\mathbf{r}(t)$ le vecteur joignant le noyau à l'électron et $\mathbf{v}(t)$ la vitesse de l'électron dans le référentiel du noyau. L'interaction entre le noyau et l'électron peut être modélisée par deux forces s'exerçant sur l'électron : une force de rappel

$-m\omega_0^2 \mathbf{r}$ et une force dissipative $-f\mathbf{v}$ et on suppose que $f \ll m\omega_0$. La molécule est placée dans un champ électrique uniforme $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$.

III.B.1) À partir de l'équation différentielle du mouvement de l'électron, déterminer la forme du régime transitoire.

III.B.2) Application numérique : un atome d'hydrogène initialement excité émet une radiation de longueur d'onde $0,656 \mu\text{m}$ avec un temps caractéristique de décroissance de 10^{-6}s . Calculer les valeurs de ω_0 et l'ordre de grandeur de $m\omega_0/f$.

Pour étudier le régime établi, on utilise la notation complexe en associant à $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$ la grandeur complexe $\underline{\mathbf{E}}(t) = \underline{\mathbf{E}}_0 e^{j\omega t}$.

III.B.3) Déterminer l'expression de \mathbf{r} (grandeur complexe associée à \mathbf{r} en régime établi).

III.B.4) Montrer que le moment dipolaire de la molécule en notation complexe peut se mettre sous la forme $\underline{\mathbf{p}} = \underline{\alpha}(\omega) \underline{\mathbf{E}}$ avec

$$\underline{\alpha}(\omega) = \frac{\alpha_0}{1 + j\frac{\omega}{Q\omega_0} - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}} \quad (\text{polarisabilité}).$$

On exprimera α_0 et Q en fonction de m , e , ω_0 et f .

III.B.5) Calculer les valeurs numériques de α_0 et Q et tracer l'allure de

$$\frac{|\underline{\alpha}|}{\alpha_0} \text{ en fonction de } \frac{\omega}{\omega_0}. \text{ Commenter la courbe obtenue.}$$

III.B.6) Le champ électrique uniforme est remplacé par le champ d'une onde plane $\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - kx)$ où x est associé à un axe arbitraire de l'espace.

a) À quelle condition sur la fréquence de l'onde, le calcul précédent de la polarisabilité reste-t-il valable ?

b) On appelle intensité I d'une onde électromagnétique plane le flux moyen du vecteur de Poynting à travers une surface unité orthogonale à la direction de propagation. Exprimer I en fonction de ε_0 et $E_0 = \|\mathbf{E}_0\|$.

Application numérique : on utilise un Laser à impulsions d'énergie lumineuse 150 mJ et de durée 50 ns . La section du faisceau lumineux est de 10 cm^2 . Calculer E_0 . Que penser de l'effet du faisceau Laser sur l'atmosphère ?

c) On appelle section efficace de diffusion $\sigma_D(\omega)$ le rapport P/I de la puissance moyenne rayonnée par le moment dipolaire de la molécule à l'intensité de l'onde électromagnétique créant ce moment. Justifier ce nom de section efficace de diffusion. Exprimer $\sigma_D(\omega)$ en fonction de K , ε_0 et $|\underline{\alpha}(\omega)|$ et tracer l'allure de la courbe $\sigma_D(\omega)$.

d) La diffusion Rayleigh correspond à la diffusion par rayonnement à des pulsations très inférieures à ω_0 . Donner un ou deux exemples de mise en évidence de ce type de diffusion.

Partie IV - Composition de l'atmosphère

Outre le dioxygène et le diazote, l'atmosphère contient 350 ppm (partie par million) de dioxyde de carbone et des traces de SO_2 . On supposera que la pression atmosphérique vaut 1 bar.

IV.A - CO_2 et SO_2

IV.A.1) Pourquoi la concentration en dioxyde de carbone présente-t-elle des variations annuelles ?

IV.A.2) Le dioxyde de soufre présent dans l'atmosphère réagit sur le dioxygène selon la réaction : $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$.

a) Quels sont les éléments qui sont oxydés ou réduits dans cette réaction ? Justifiez votre réponse par le calcul des différents nombres d'oxydation.

b) Calculer la constante de cet équilibre à 298 K.

c) Du dioxyde de soufre est émis avec une pression partielle égale à 10^{-6} bar. En supposant qu'il évolue sans diffusion, quel sera son taux de transformation en SO_3 ?

IV.B - Composition des gouttelettes d'un brouillard

Le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau selon $CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$, de constante d'équilibre $K^\circ = 0,1$. Une gouttelette d'eau sphérique de diamètre 0,2 mm en équilibre avec le dioxyde de carbone de l'atmosphère a dissout 10^{-13} mol de trioxyde de soufre. Le trioxyde de soufre réagit totalement sur l'eau pour donner de l'acide sulfurique.

IV.B.1) Écrire le bilan chimique de la dissolution du trioxyde de soufre sur l'eau de la gouttelette.

IV.B.2) Déterminer les concentrations de toutes les espèces présentes dans cette gouttelette et déterminer le pH de la solution.

Partie V - Propagation d'une onde plane dans l'atmosphère

L'atmosphère est constituée de molécules de différents types.

À une molécule de type i correspond un nombre de molécules par unité de volume n_i et une polarisabilité $\alpha_i(\omega)$.

V.A -

V.A.1) Donner l'expression de la permittivité relative $\epsilon_r(\omega)$ de l'atmosphère en fonction des n_i , $\alpha_i(\omega)$ des molécules la constituant et de ϵ_0 .

V.A.2) En déduire l'équation de propagation d'une onde électromagnétique plane $\underline{E}(x, t) = \underline{E}_0 \exp j(\omega t - kx)$ dans l'atmosphère. Quelle signification physique peut-on donner à la partie réelle et à la partie imaginaire de k ?

V.B - On suppose que les propriétés électromagnétiques de l'atmosphère sont très proches de celles du vide et on se contente de l'effet au premier ordre de la présence des molécules de l'atmosphère.

V.B.1) En utilisant l'expression de l'intensité lumineuse (question III.B. polarisabilité électronique), montrer que la variation d'intensité lumineuse entre deux points d'abscisse x_0 et x est donnée par

$$\ln(I(x)/I(x_0)) \approx -\sum_i n_i \sigma_i(\omega)(x - x_0)$$

où $\sigma_i(\omega)$ est la section efficace d'absorption des molécules de type i que l'on exprimera en fonction des données du problème.

V.B.2) On se place dans le cas où il n'existe qu'un type de molécules et où le modèle de l'électron élastiquement lié est valable. Tracer l'allure de $\sigma(\omega)/\sigma_{\max}$ en fonction de ω/ω_0 (prendre $Q = 10$ pour tracer la courbe). σ_{\max} représente la valeur maximale de la section efficace. Commenter cette courbe.

V.B.3) Vous avez eu l'occasion d'utiliser une loi du type de celle obtenue en V.B.1, en travaux pratiques. Quelle est cette loi ? Décrivez en quelques lignes une mesure dans laquelle vous avez eu l'occasion de la mettre en oeuvre.

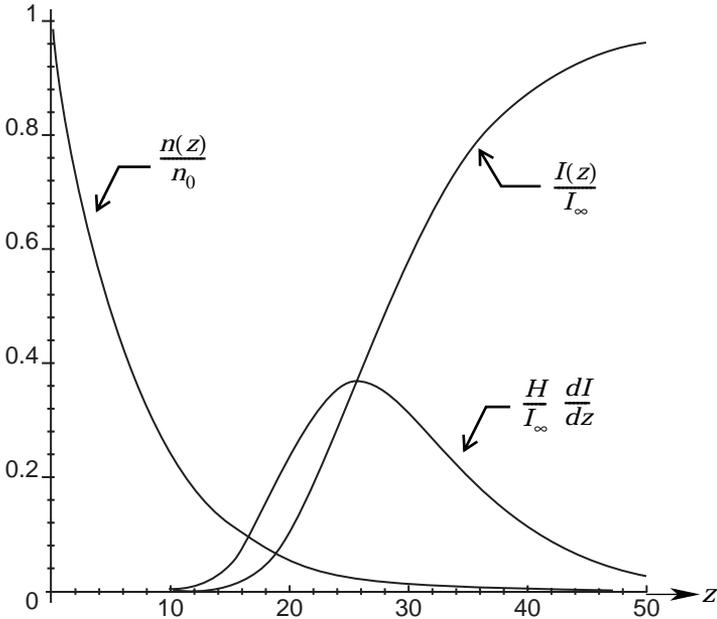
Partie VI - Mécanisme de formation de l'ozone dans la stratosphère

VI.A - La concentration en dioxygène en fonction de l'altitude vérifie la loi simplifiée $n(z) = n_0 \exp(-z/H)$ avec n_0 concentration en dioxygène au niveau du sol, égale à $9,3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, H étant une constante égale à 7 km . Montrer que ce modèle est compatible avec une atmosphère isotherme à la température T . On explicitera la relation entre T , H , la masse molaire de O_2 , et la constante molaire R des gaz parfaits. On donnera la valeur numérique de T .

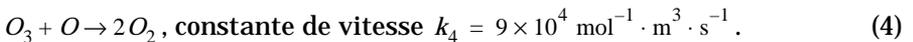
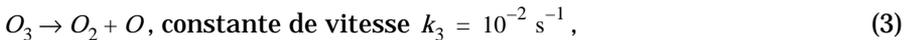
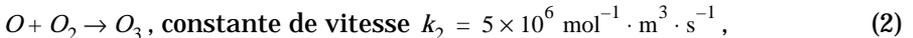
VI.B - L'atmosphère absorbe le rayonnement solaire pour des longueurs d'onde inférieures à 255 nm selon une loi semblable à celle vue dans la partie V. Si z est l'altitude et $I(z)$ l'intensité du rayonnement solaire dans ce domaine de longueurs d'onde : $(dI)/(dz) = -n(z)\sigma_{o_2}I$ où $n(z)$ est la concentration en dioxygène et σ_{o_2} est la section efficace d'absorption du dioxygène $\sigma_{o_2} = 6 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

VI.B.1) Déterminer la loi d'évolution de $I(z)$. On posera I_∞ l'intensité du rayonnement solaire en dehors de l'atmosphère.

VI.B.2) Les allures de $n(z)/n_0$, $I(z)/I_\infty$ et $(H/I_\infty)(dI/dz)$ sont données sur le graphe suivant. Commenter ces courbes dans le domaine de la stratosphère ($10 \text{ km} < z < 50 \text{ km}$). Peuvent-elles expliquer le fait que la température croît avec z dans celle-ci ?



VI.C - La création d'ozone est décrite par le modèle classique de CHAPMAN constitué des actes élémentaires suivants :



On supposera :

- que la formation de l'ozone ne perturbe pas la densité du dioxygène qui sera donnée par l'expression vue à la question VI.A,
- que les vitesses des réactions (2) et (3) sont grandes par rapport aux vitesses v_1 et v_4 ,
- que l'atome d'oxygène est supposé vérifier l'approximation de l'état quasi-stationnaire,

- que la constante de vitesse k_1 est proportionnelle à l'intensité du rayonnement solaire $k_1 = k_v \cdot I(z)$ où $I(z)$ est l'intensité du rayonnement solaire vu en VI.B.

VI.C.1) Pourquoi les photons absorbés lors de la réaction (1) doivent-ils avoir une longueur d'onde inférieure à 255 nm ?

VI.C.2) Quelle relation entre les différentes constantes de vitesse et concentrations peut-on déduire de la remarque sur les vitesses des réactions (2) et (3) ?

VI.C.3) Déterminer la concentration volumique en ozone $n_{O_3}(z)$ en fonction de $n(z)$, $I(z)$, k_v , k_2 , k_3 , k_4 .

VI.C.4) Montrer que cette concentration passe par un maximum en fonction de l'altitude.

VI.C.5) Déterminer le maximum de concentration de l'ozone ainsi que l'altitude correspondante sachant qu'à cette altitude $k_1 = 2 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$.

Partie VII - Les types de LIDAR

VII.A - Principe du LIDAR

On s'intéresse maintenant au principe du LIDAR (lire l'introduction pour les explications).

VII.A.1) En supposant que le Laser émet une impulsion entre les instants 0 et τ très proches, quelle relation simple existe-t-il entre la distance H des particules qui rétrodiffusent la lumière et l'instant t de retour de l'impulsion ?

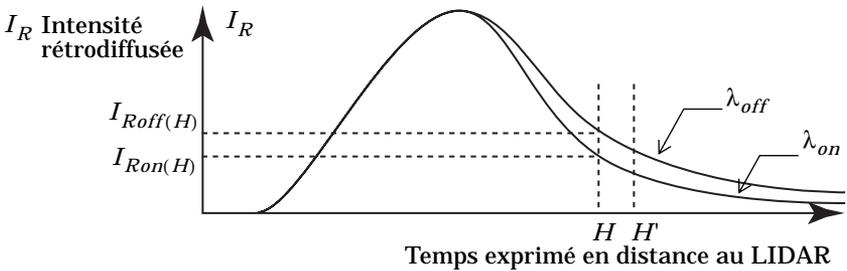
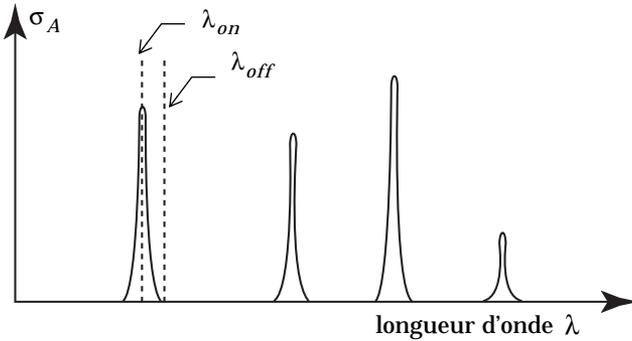
VII.A.2) Quelle est la durée maximale de l'impulsion Laser pour que la résolution spatiale en altitude du LIDAR soit de l'ordre de 30 m ?

VII.B - Principe du DIAL

On suppose que lors de la propagation du faisceau Laser entre les altitudes H_0 et H , l'intensité lumineuse varie selon la loi évoquée dans la partie V (propagation d'une onde plane dans l'atmosphère) : $\ln(I(H)/I(H_0)) \approx -\sum_i n_i \sigma_i(\omega)(H - H_0)$ où $\sigma_i(\omega)$ est la section efficace d'absorption des particules de type i .

Pour éviter d'étudier la relation entre intensité rétrodiffusée et intensité incidente, on utilise le principe du DIAL (Differential Absorption Lidar, Lidar à absorption différentielle) basé sur les points suivants :

- Au voisinage d'une fréquence caractéristique du spectre d'une molécule A , sa section efficace $\sigma_A(\omega)$ d'absorption est importante.
- Loin de cette fréquence, la section efficace d'absorption σ_A de la molécule est très faible.



Si on émet successivement deux faisceaux Laser de longueur d'onde λ_{on} et λ_{off} suffisamment proches où λ_{on} correspond à une fréquence caractéristique d'une molécule A (H_2O , N_2 ou O_3), on peut admettre que la seule différence provient de la variation de section efficace d'absorption de la molécule considérée. Montrer que si la densité de particules n_A est constante entre H et H'

$$n_A \approx \frac{1}{2(H - H')[\sigma_A(\lambda_{on}) - \sigma_A(\lambda_{off})]} \ln\left(\frac{I_{Ron}(H)I_{Roff}(H')}{I_{Ron}(H')I_{Roff}(H)}\right)$$

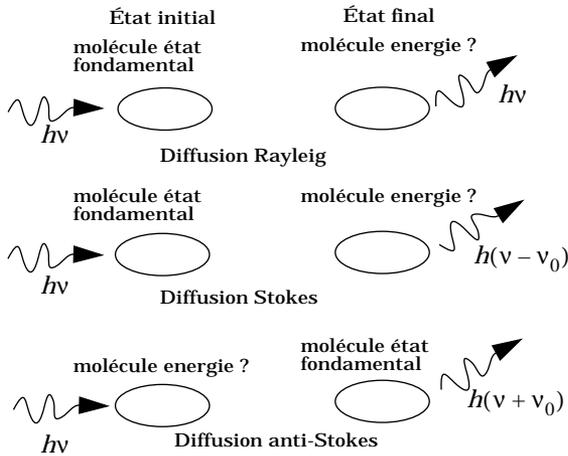
VII.C - LIDAR Raman

Le LIDAR Raman est basé sur un phénomène de diffusion particulier appelé diffusion Raman. Soit une molécule polyatomique A ne présentant pas de moment dipolaire permanent. La polarisabilité électronique α_e dépend alors de la variation de distance Δl entre les noyaux : au premier ordre $\alpha_e = \alpha_{e_0} + \beta \Delta l$.

VII.C.1) Montrer que si Δl varie sinusoidalement à la fréquence ν_0 , le dipôle induit par un champ électrique de fréquence ν rayonne aux trois fréquences $\nu - \nu_0$ (diffusion Stokes), ν (diffusion Rayleigh) et $\nu + \nu_0$ (diffusion anti-Stokes). C'est l'effet Raman. L'interprétation quantique est la suivante : la différence d'énergie de la molécule entre son état fondamental E_0 et son premier état excité de vibration est $h\nu_0$.

VII.C.2) Reproduire le schéma ci-dessous et le compléter en justifiant.

VII.C.3) La longueur d'onde associée aux vibrations de la molécule est $\lambda_0 = 2730 \text{ nm}$.

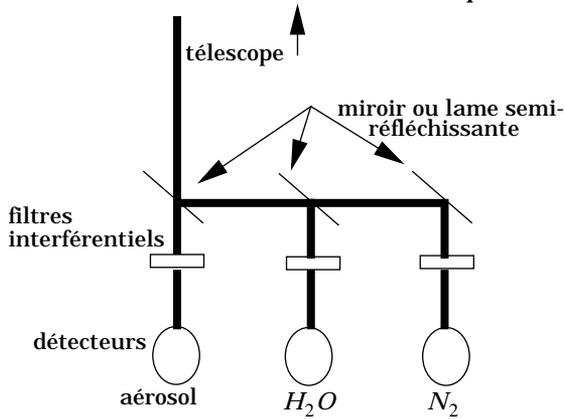


- À quel domaine de longueur d'onde, ceci correspond-il ?
- Sachant que la répartition des molécules vérifie la statistique de Boltzmann $n(E) = K_0 \exp(-E/k_B T)$ où $n(E)$ est le nombre de molécules d'énergie E et T la température, que peut-on dire des intensités relatives des raies Stokes et anti-Stokes à $T = 300 \text{ K}$?

VII.C.4) Les énergies de vibration de l'eau et du diazote correspondent respectivement aux longueurs d'onde de 2730 nm et 4290 nm . Le Laser utilisé a pour longueur d'onde $\lambda_0 = 355 \text{ nm}$. Il n'y a pas d'effet Raman pour les aérosols.

- Préciser la longueur d'onde que doivent laisser passer les filtres optiques du LIDAR Raman (filtres passe bande à bande étroite) de la figure ci-après.

b) Donner alors le rapport entre les intensités mesurées par les détecteurs en supposant que les filtres n'introduisent aucune atténuation dans leur bande passante. On introduira différentes sections efficaces que l'on définira.



Données numériques :

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} ; \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1} = 1,26 \times 10^{-6} \text{ SI} ;$$

$$\epsilon_0 = (36\pi \times 10^9)^{-1} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1} = 8,84 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1} ;$$

$$\text{Constante de Boltzmann } k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} ; \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = 4/3 .$$

Masse de l'électron $m_e = 9 \times 10^{-31} \text{ kg}$, masse du proton $m_p = 1836 m_e$.

Masse du noyau d'hélium $m_{He} \approx 4 m_p$, charge de l'électron $-e$

avec $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$. Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante de gravitation : $G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ SI}$.

Numéros atomiques :

Atome	O	S	H	He
Z	8	16	1	2

Enthalpies molaires standard de formation et entropies molaires standard :

	$SO_2(g)$	$O_2(g)$	$SO_3(g)$
$\Delta_f H^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	-297		-396
$S^\circ (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	248	205	257

$pK_a(HSO_4^-/SO_4^{2-}) = 2$; la première acidité est forte.

$pK_a(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6,3$; $pK_a(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$,

Constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,32$ SI .

1 Debye (D) = $3,33 \times 10^{-30}$ C · m ,

Constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34}$ J · s .

Longueur de la liaison OH : 96 pm .

••• FIN •••
