

Devoir Surveillé 1

L'emploi des calculatrices personnelles est interdit.

Instructions générales

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction. La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Le candidat prendra soin de bien numéroter les questions.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Etude des propriétés physiques et chimiques de l'eau de mer

Océanographie : Science qui a pour objet l'étude des mers et des océans, du milieu marin et de ses frontières ainsi que des organismes qui y vivent.

L'océanographie consiste à étudier les océans par l'utilisation de diverses sciences de base telles que la physique, la chimie, la biologie, la géologie, les mathématiques étant évidemment omniprésentes. [...]

Les études en océanographie physique sont menées d'une part par une observation directe des propriétés et des mouvements des masses d'eau, d'autre part par application des principes de la physique de base, m' mécanique et thermodynamique, pour déterminer et comprendre les mouvements observés. [...]

Mesurer pour connaître, puis connaître pour modéliser et enfin modéliser pour comprendre. Ensuite seulement viendra la prévision. Tel est le credo des océanographes actuels. [...]

Document 1. Océanographie physique, Nathalie Daniault, Ecole Navale, UBO, 02/2005

1) Océanographie physique

1.1) Capacité thermique de l'eau

Si la terre est habitable, c'est un peu à l'océan que nous le devons. En effet, par la redistribution de la chaleur vers les pôles qu'il effectue (il participe à ce transport à parité avec l'atmosphère) l'océan contribue à maintenir la température des zones équatoriales plus basses et celle des hautes latitudes plus hautes qu'elles ne le seraient en l'absence de ce transport de chaleur.

La capacité calorifique* de l'eau ($\approx 4000 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, environ 4 fois celle de l'air) fait que l'océan est le régulateur thermique de l'atmosphère : une couche de 2,5m de la surface océanique peut stocker autant de chaleur que la totalité de l'atmosphère**. [...]

Ainsi 2,5m d'eau ont la même capacité calorifique par unité de surface que toute l'épaisseur de l'atmosphère.

En d'autres termes, la chaleur nécessaire pour augmenter de 1K toute l'atmosphère est identique à celle nécessaire pour augmenter de 1K, 2,5m d'océan.

* = capacité thermique, on notera $c = 4 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

** = atmosphère limitée à la troposphère

Document 2. Océanographie physique, Nathalie Daniault, Ecole Navale, UBO, 02/2005

- 1) Enoncer le premier principe de la thermodynamique pour une transformation élémentaire. On précisera tous les termes entrant dans sa composition, ainsi que leurs unités.
- 2) Définir la notion d'enthalpie. Donner son unité.
- 3) Montrer que pour une transformation monobare et réversible, la variation élémentaire d'enthalpie est égale au transfert thermique élémentaire du système avec l'extérieur.
- 4) Définir la notion de capacité thermique à pression constante. Que peut-on dire dans le cas d'un fluide incompressible et indilatable ? On exprimera en particulier la variation élémentaire d'enthalpie en fonction de la capacité thermique.
- 5) Relier pour une transformation monobare et réversible, le transfert thermique élémentaire à la capacité thermique.
- 6) En utilisant les données de l'annexe 1, expliquer la phrase du document 2 : « une couche de 2,5m de la surface océanique peut stocker autant de chaleur que la totalité de l'atmosphère ».

1.2) Le système océan-atmosphère

Néanmoins, le système océan-atmosphère est un système couplé car c'est la circulation atmosphérique (le vent) qui est responsable pour une large part de la circulation générale des océans, aussi comprend-on que l'explication globale des phénomènes climatiques passe par l'étude de la dynamique océanique. On comprend également que la protection des mers revêt une importance capitale : on peut parler ici du problème du CO₂ dont l'augmentation (30% en 100 ans), liée à l'utilisation du charbon et du pétrole, pourrait, par "effet de serre" faire croître la température moyenne de l'atmosphère causant la fonte des calottes polaires, avec les conséquences que l'on imagine. L'océan jouera-t-il un rôle de buvard ?

Document 3. Océanographie physique, Nathalie Daniault, Ecole Navale, UBO, 02/2005

La présence d'eau liquide

On donne le diagramme pression-température (P, T) de l'eau :

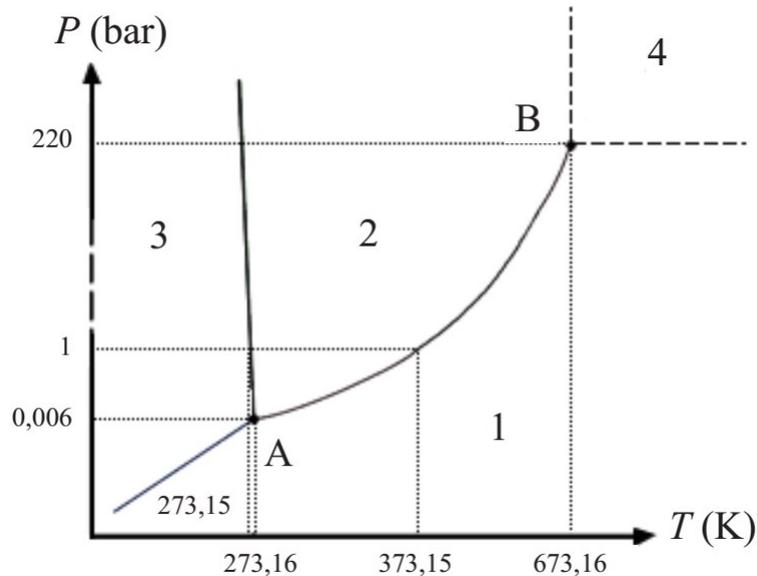


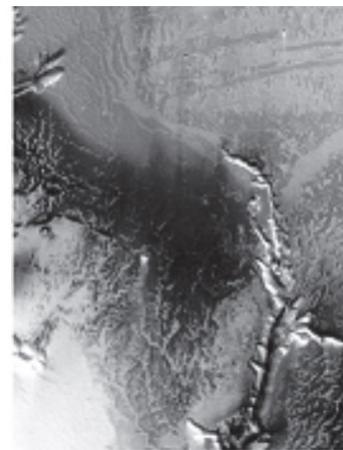
Figure 1. Diagramme (P, T) de l'eau

7) Associer à chaque domaine (numérotés de 1 à 4) l'état physique dans lequel se trouve l'eau parmi les propositions suivantes : solide, liquide, gaz et fluide supercritique.

8) Donner les noms des points A et B.

Si l'eau n'existe plus sous forme liquide, elle a dû néanmoins être présente sous cette forme dans le passé. Les volcans martiens ont dû éjecter de l'hydrogène et de l'oxygène qui ont donné naissance à de l'eau dont les canaux conservent la trace de son écoulement. Lors d'un refroidissement ultérieur de la planète, l'eau a dû disparaître sous forme de glace dans le sol.

Un élément qui vient confirmer cette hypothèse est la présence de dépôts de sel au creux de dépressions vers lesquelles serpentent des canaux.



Document 4. Espace et éducation, CRDP de l'académie de Versailles, janvier 2006.

Figure 2. Image de la caméra stéréoscopique haute résolution 2D du canyon d'Echus Chasma sur la planète Mars

Planètes	Distance au Soleil	Température moyenne en surface	Pression atmosphérique	Composition de leur atmosphère	$\frac{B_{planète}}{B_T}$
Mercur	0,30 à 0,47 UA	- 170 °C à 430 °C	$\sim 10^{-9}$ Pa	Quasiment sans atmosphère	10^{-2}
Vénus	0,72 UA	470 °C	$9,3 \cdot 10^6$ Pa	Principalement du dioxyde de carbone	Trop faible pour être mesuré
Terre	1 UA	- 93,2 °C à 56,7 °C	$1,013 \cdot 10^5$ Pa	~ 80 % de diazote ~ 20 % de dioxygène	1
Mars	1,4 à 1,7 UA	- 100 °C à 0 °C	600 Pa	Peu épaisse. Principalement du dioxyde de carbone	$2 \cdot 10^{-3}$

1 UA = $1,5 \cdot 10^{11}$ m : distance Terre-Soleil ; B_T : champ magnétique terrestre moyen ; $B_{planète}$: champ magnétique de la planète.

Tableau 1. Enquête sur l'univers, Audouze et Chièze, Nathan, mai 1990

9) D'après le texte du document 4, sous quel état physique se trouve essentiellement l'eau sur Mars aujourd'hui ? Valider cette hypothèse en vous aidant du tableau 1 et du diagramme (P, T) de l'eau (Figure 1).

On s'intéresse au sel présent sur Mars.

10) Quelle observation réalisée à la surface de la Terre peut faire penser aux géologues qu'il y avait auparavant de l'eau, là où se trouvent aujourd'hui des dépôts de sel à la surface de Mars ?

La chlore a pour symbole ${}_{17}^{35}\text{Cl}$.

11) Donner la composition d'un atome de cet élément.

12) Donner la configuration électronique du chlore dans son état fondamental.

13) En déduire la formule de l'ion monoatomique le plus stable de cet élément. Justifier.

Le chlorure de sodium cristallise sous la forme d'un réseau cubique faces centrées où la maille des ions chlorure est décalée d'une demi-arête par rapport aux ions sodium.

14) Représenter une maille de ce cristal. On appellera a son paramètre de maille. Déterminer le nombre d'ions chlorure et d'ions sodium dans une maille.

15) En déduire la formule chimique de ce cristal. De l'électroneutralité du cristal, déduire la charge de l'ion sodium. A quelle famille de la classification périodique l'élément sodium appartient-il ?

16) Un logiciel de simulation nous permet de déterminer le paramètre $a = 564 \text{ pm}$ de la maille. A partir de cette unique donnée est-il possible de déterminer le rayon r_{Cl} de l'ion chlorure et le rayon r_{Na} de l'ion sodium ? Justifier.

L'influence de la concentration en dioxyde de carbone

Conventionnellement, l'atmosphère d'une planète est divisée en plusieurs couches. On s'intéresse au modèle simplifié de la couche la plus basse appelée troposphère : le gaz contenu dans la troposphère d'une planète est assimilé à un gaz parfait et on suppose que la température de la troposphère est uniforme et égale à T_0 .

On note n la quantité de matière de gaz contenue dans la troposphère, V le volume de gaz contenu dans la troposphère et M la masse molaire de ce même gaz. Pour repérer l'altitude, on place un axe (Oz) vertical dirigé vers le haut dont l'origine est située à la surface du sol. On définit la pression $P(z)$ et la masse volumique $\rho(z)$ du gaz de la troposphère à l'altitude z . On suppose enfin que l'intensité de la pesanteur g ne varie pas avec l'altitude de la troposphère.

17) Rappeler la loi des gaz parfaits et leurs unités des grandeurs qui y figurent. En déduire une expression de la masse volumique $\rho(z)$ du gaz de la troposphère en fonction de la pression $P(z)$ du gaz, de la constante des gaz parfait R , de la température T_0 et de la masse molaire M .

18) On suppose que chaque couche de la troposphère est en équilibre statique dans le référentiel galiléen du sol. Montrer que la pression $P(z)$ peut se mettre sous la forme : $P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{z}{H}\right)$ où P_0 est la pression à l'altitude $z = 0$ et H est un paramètre que l'on exprimera en fonction de M, g, R et T_0 . Quelle est l'unité de H ?

On donne le profil de température de l'atmosphère terrestre (figure 3).

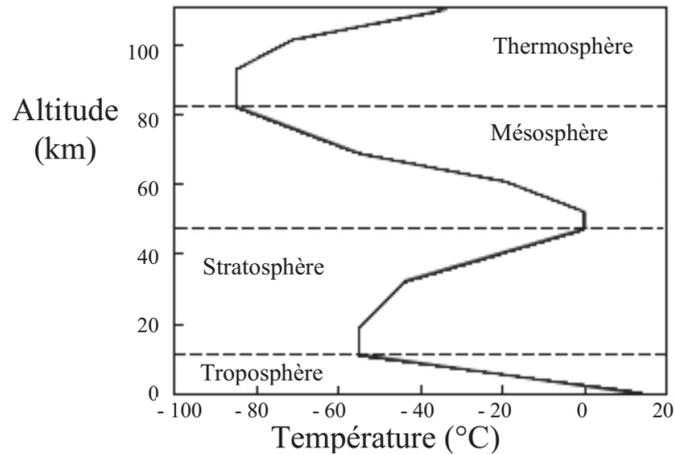


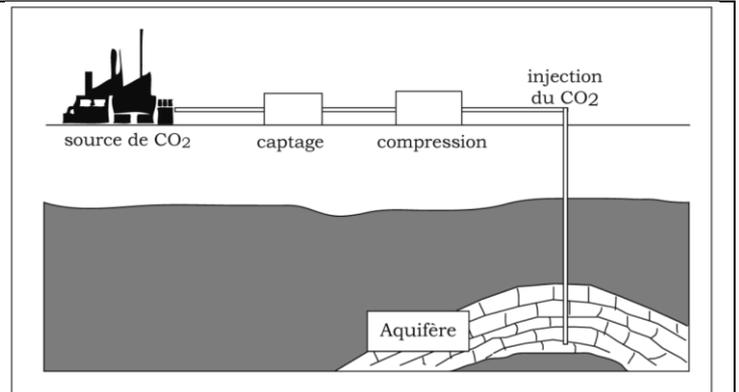
Figure 3. Profil de température de l'atmosphère terrestre.

19) D'après la figure 3, le modèle simplifié de la troposphère adopté à la question précédente vous paraît-il justifié ? Dans le cas contraire, quel autre modèle relatif à la température aurait-on pu employer ? Justifier.

20) D'après le tableau 1, comparer la distance par rapport au Soleil des planètes Mercure et Vénus, leur température moyenne en surface et la composition de leur atmosphère. Que peut-on déduire de l'influence de la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère d'une planète sur sa température ? Comment se nomme cet effet ?

Stockage du CO₂ dans des aquifères salins

Le CO₂ gazeux est capté à la sortie, par exemple, d'une usine. Il subit alors une série de compressions successives jusqu'à obtention d'un fluide. Ce dernier est ensuite injecté dans un aquifère salin dont la profondeur est nécessairement supérieure à 800 m. Dans de telles conditions de température et de pression le CO₂ est supercritique. Moins dense que la saumure de l'aquifère, il monte puis s'accumule sous un piège structural (une roche composée par exemple d'argile).



Document 5. Principe du stockage

On considère une quantité n_0 de CO₂ occupant un volume $V_0 = 10\text{m}^3$ à une température $T_0 = 298\text{K}$ et une pression $P_0 = 1\text{bar}$. Ce gaz, que l'on considérera comme parfait, est :

- 1- mis au contact d'un thermostat à la température $T_1 = 280\text{K}$ et à volume constant : transformation isochore
- 2- comprimé très lentement (tout en restant au contact du thermostat) de façon à réduire son volume à $V_1 = 2,5\text{m}^3$: transformation isotherme.

21) Représenter schématiquement sur un diagramme de Clapeyron ces deux transformations. On expliquera le tracé de chacune des courbes.

22) Pour la première transformation, donner l'expression du travail et du transfert thermique reçu par le gaz.

23) Pour la première transformation, donner l'expression de l'entropie échangée par le gaz.

24) Donner l'expression de l'entropie créée lors de la première transformation. Commenter brièvement les signes des valeurs d'entropies trouvées.

25) Pour la deuxième transformation, donner l'expression du travail et du transfert thermique reçus par le gaz.

26) Pour la deuxième transformation, donner l'expression l'entropie échangée par le gaz.

27) Donner l'expression de l'entropie créée lors de la deuxième transformation. Commenter brièvement.

2) Propriétés physiques de l'eau de mer

2.1) Variation de la pression avec la profondeur

L'océan est supposé isotherme et considéré comme un fluide incompressible et homogène de masse volumique ρ_0 . A la profondeur $z = 0$, l'océan est en contact avec l'atmosphère à la pression P_0 . On suppose que l'intensité de la pesanteur g ne varie pas avec la profondeur. Pour repérer la profondeur, on place un axe (Oz) vertical dirigé vers le haut dont l'origine est située à la surface de l'océan.

28) Redémontrer l'équation de la statique des fluides en réalisant un bilan de forces sur une particule de fluide de volume élémentaire dV .

29) Déterminer l'expression de la pression $p(z)$. Représenter son évolution. Justifier la phrase souvent citée par les plongeurs : « en plongée, on rencontre un bar tous les 10 mètres ».

2.2) Influence de la pression sur la densité de l'eau

Dans la partie précédente, on a supposé que la masse volumique de l'eau des océans ne variait pas. On va ici s'intéresser à ses variations en fonction de la pression.

Les mouvements océaniques sont contrôlés par la masse volumique de l'eau de mer. L'équation d'état de l'eau de mer indique que la masse volumique ρ est une fonction de la pression p , la température T et de la salinité S . Cette relation est non linéaire, mais approximativement :

ρ augmente de 1kg/m^3 quand : T diminue de 5°C , S augmente de 1‰ et p augmente de 200 dbar^* .

* : Le dbar est l'unité usuelle de pression en océanographie physique. $1\text{ dbar} \approx 10^4\text{ Pa}$

Document 6. Océanographie physique, Nathalie Daniault, Ecole Navale, UBO, 02/2005

30) D'après le document 6, on peut exprimer la masse volumique dans l'eau de mer en fonction de la pression sous la forme : $\rho - \rho_0 = \alpha(p - P_0)$. Expliquer cette forme et donner la valeur de α . On précisera son unité.

31) En réutilisant l'équation de la statique des fluides, donner l'équation différentielle dont $p(z)$ est solution. La résoudre et donner une expression de $p(z)$ en fonction de P_0 , α , ρ_0 , g et z .

32) Montrer que, pour des profondeurs faibles, les deux expressions de $p(z)$ trouvées aux questions 22 et 24 sont compatibles.

2.3) Température potentielle

La température joue un rôle prépondérant sur la masse volumique de l'eau. Mais la température varie aussi avec la pression. On a en effet une variation adiabatique de la température avec la pression. Considérons une masse d'eau, dont la salinité reste constante. On la descend à 4000m de profondeur au cours d'une transformation adiabatique et réversible. D'une température de $T(0) = 5^\circ\text{C}$ à la surface, elle atteint à l'arrivée une température de $T(4000) = 5,45^\circ\text{C}$.

33) Montrer qu'une transformation adiabatique réversible peut aussi être qualifiée d'isentropique.

34) Démontrer la seconde identité thermodynamique.

35) Montrer alors qu'on peut exprimer le transfert thermique par : $\delta Q = CdT - Vdp$. En déduire la variation de température avec la pression et justifier l'augmentation de température avec la profondeur.

Pour pouvoir étudier la variation de la masse volumique en fonction de la température, il faut pouvoir se soustraire de sa variation en fonction de la pression. On souhaite alors comparer deux masses d'eau à la même profondeur. On utilise fréquemment la masse volumique à la pression atmosphérique, soit : $\rho(S, T, P_0)$. On définit alors la température potentielle comme la température atteinte par un élément de fluide ramené adiabatiquement à la surface océanique.

36) La température potentielle sera-t-elle plus faible ou plus élevée que la température « in-situ », température à la profondeur z de départ de la transformation ?

2.4) Salinité de l'eau de mer

La salinité 1902, symbole S , était exprimée en g/kg d'eau de mer ou ‰. La détermination directe de la salinité est une opération trop délicate et trop lente pour pouvoir être utilisée dans des mesures de routine. Dans la pratique océanographique, la salinité a été déduite, jusqu'en 1961, de la chlorinité puis progressivement à partir de cette date, elle a été déduite des mesures de conductivité électrique.

La chlorinité est la masse en grammes des halogènes contenus dans un kilogramme d'eau de mer, les ions bromure et iodure étant remplacés par leur équivalent en ions chlorure.

Actuellement, on utilise la relation suivante entre salinité (symbole S) et chlorinité (symbole Cl) :

$$S\text{‰} = 0,030 + 1,8050 \times Cl\text{‰}$$

Document 7. Définition de la salinité

On détermine la chlorinité de l'eau de mer par la méthode de Mohr.

Le titrage (document 8) des ions chlorure Cl^- se fait par précipitation avec les ions argent (I) Ag^+ en présence d'ions chromate CrO_4^{2-} . A l'équivalence, tous les ions chlorure ont été consommés, les ions argent agissent alors avec les ions chromate et on constate l'apparition d'un précipité rouge brique de chromate d'argent Ag_2CrO_4 . Tous les ions halogénure présents dans l'eau de mer réagissent de la même façon. On mesure bien par cette méthode la chlorinité. L'étude sera faite en ne considérant que l'ion chlorure.

On dispose de 100 mL d'eau de mer (solution S_0) de concentration C_0 en ions chlorure. Compte tenu de la forte teneur en ions chlorure dans l'eau de mer, cette solution est diluée dix fois, on obtient la solution S_1 . On appellera C_1 la concentration en ions chlorure dans cette solution.

On prélève $V_1 = 5,0\text{mL}$ de la solution S_1 , on les place dans un bécher et on y ajoute 0,50 mL de solution de chromate de potassium ($2K^+, CrO_4^{2-}$) de concentration $C = 0,050\text{mol.L}^{-1}$. On appelle S_2 , la solution ainsi obtenue d'un volume de 5,5 mL.

On ajoute alors, à la burette, une solution de nitrate d'argent (Ag^+, NO_3^-) de concentration $C_{Ag} = 0,025\text{mol.L}^{-1}$. Le précipité rouge brique de chromate d'argent apparaît pour un volume versé $V_{Ag,E} = 11,0\text{mL}$ de nitrate d'argent.

Document 8. Protocole du dosage

37) Écrire l'équation de la réaction de titrage.

38) Quelle réaction se produit à partir de l'équivalence et permet donc de la repérer.

39) Quelle est la concentration des ions chlorure dans la solution S_1 ? dans la solution S_0 ? En déduire la chlorinité puis la salinité de l'échantillon d'eau de mer (on considérera pour simplifier que l'eau de mer a une densité de 1,00). Pour les applications numériques, on pourra s'aider de l'annexe 2.

Annexe 1 : Données

Pression atmosphérique	$P_0 = 1,00 \cdot 10^5 \text{Pa}$
Masse volumique de l'eau de mer à P_0	$\rho_0 = 1000 \text{kg.m}^3$
Masse volumique de l'air à P_0	$\rho_{air} = 1 \text{kg.m}^3$
Capacité thermique massique de l'eau de mer	$c = 4 \text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
Capacité thermique massique de l'air	$c_{air} = 1 \text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$
Épaisseur de la troposphère	$h_{trop} = 10 \text{km}$
Rayon de la Terre	$R_{terre} = 6371 \text{km}$
Masse molaire du chlore	$M_{Cl} = 35,5 \text{g.mol}^{-1}$

Annexe 2 : Formules et applications numériques

$\frac{2,5 \times 11}{5} = 5,5$	$5,5 \times 35,5 = 195$
$0,030 + 1,8050 \times 19,5 = 35,2$	