

E3a PSI 2019 PhCh :

A : naissance de la houle

A.1. En coordonnées cartésiennes, les vecteurs de base sont constants, donc on peut facilement attribuer à l'opérateur Nabla des

$$\text{pseudo-coordonnées, donc pour chacun des deux indices } i, \overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{grad}} \phi_i) = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} \frac{\partial \phi_i}{\partial x} \\ \frac{\partial \phi_i}{\partial y} \\ \frac{\partial \phi_i}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial y \partial z} - \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial z \partial y} \\ \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial z \partial x} - \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial y \partial x} \end{pmatrix}.$$

Si on admet que les potentiels des vitesses, ϕ_1 et ϕ_2 sont au moins de classe C^2 , alors on peut appliquer le théorème de Schwarz, et obtenir que $\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{grad}} \phi_i) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$, ce qui donne bien $\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{v}_i) = \vec{0}$.

On rencontre des champs irrotationnels notamment en électrostatique : $\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{E}) = \vec{0}$. C'est d'ailleurs ce qui permet d'introduire le potentiel électrostatique V .

A.2. Comme pour la corde vibrante, on a $\tan(\alpha(x, t)) = \frac{\partial \eta}{\partial x}(x, t)$. Et si on se limite aux petits angles, on peut assimiler la tangente de l'angle à l'angle lui-même, ce qui donne bien $\alpha(x, t) \simeq \frac{\partial \eta}{\partial x}(x, t)$.

A.3. On projette dans la base des coordonnées cartésiennes : $\vec{n}(x, t) = \cos(\alpha(x, t)) \vec{e}_z - \sin(\alpha(x, t)) \vec{e}_x$.
Et les développements limités à l'ordre 1 en α donnent bien $\vec{n}(x, t) = \vec{e}_z - \alpha(x, t) \vec{e}_x$.

A.4. Question pas facile facile. En fait, il faut juste penser que chaque point de la courbe qui définit l'interface entre les deux fluides, se déplace selon le vecteur \vec{n} . En effet, si le point se déplaçait selon la tangente, la frontière en ce point ne bougerait pas. Autrement dit, la vitesse de l'interface en x à l'instant t est $\frac{\partial \eta}{\partial t}(x, t) \vec{n}(x, t)$.

Et, par continuité, cette vitesse est égale à la composante normale du champ des vitesses dans chaque fluide, au voisinage de ce point : $\vec{V}_1(x, \eta(x, t), t) \cdot \vec{n}(x, t) = \frac{\partial \eta}{\partial t}$ et $\vec{V}_2(x, \eta(x, t), t) \cdot \vec{n}(x, t) = \frac{\partial \eta}{\partial t}$.

D'où, pour l'indice 1 :

$$(-U \vec{e}_x + v_{1x}(x, \eta(x, t), t) \vec{e}_x + v_{1z}(x, \eta(x, t), t) \vec{e}_z) \cdot (\vec{e}_z - \alpha(x, t) \vec{e}_x) = \frac{\partial \eta}{\partial t},$$

C'est-à-dire $U\alpha(x, t) - v_{1x}(x, \eta(x, t), t)\alpha + v_{1z}(x, \eta(x, t), t) = \frac{\partial \eta}{\partial t}$, ce qui est bien la première équation (4) de l'énoncé.

De la même façon, pour l'indice 2 :

$$(U \vec{e}_x + v_{2x}(x, \eta(x, t), t) \vec{e}_x + v_{2z}(x, \eta(x, t), t) \vec{e}_z) \cdot (\vec{e}_z - \alpha(x, t) \vec{e}_x) = \frac{\partial \eta}{\partial t},$$

C'est-à-dire $-U\alpha(x, t) - v_{2x}(x, \eta(x, t), t)\alpha + v_{2z}(x, \eta(x, t), t) = \frac{\partial \eta}{\partial t}$, ce qui est bien la seconde équation (4) de l'énoncé.

A.5. Analysons les ordres en infiniment petit de chacune des équations (4) :

U est d'ordre 0 ; α est d'ordre 1, donc $U\alpha$ est d'ordre 1.

v_{ix} est d'ordre 1 ; α est d'ordre 1, donc $v_{ix}\alpha$ est d'ordre 2.

v_{iz} est d'ordre 1.

$\frac{\partial \eta}{\partial t}$ est d'ordre 1.

Ainsi, en se limitant aux termes d'ordre 1, on a :

$$U\alpha(x, t) + v_{1z}(x, \eta(x, t), t) = \frac{\partial \eta}{\partial t} \quad \text{et} \quad -U\alpha(x, t) + v_{2z}(x, \eta(x, t), t) = \frac{\partial \eta}{\partial t}$$

Et, en remplaçant $\alpha(x, t)$ par $\frac{\partial \eta}{\partial x}(x, t)$, conformément à A.2, et $v_{iz}(x, \eta(x, t), t)$ par $\frac{\partial \phi_i}{\partial z}(x, \eta(x, t), t)$, on obtient bien :

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial z}(x, \eta(x, t), t) + U \frac{\partial \eta}{\partial x}(x, t) = \frac{\partial \eta}{\partial t}(x, t) \quad \text{et} \quad \frac{\partial \phi_2}{\partial z}(x, \eta(x, t), t) - U \frac{\partial \eta}{\partial x}(x, t) = \frac{\partial \eta}{\partial t}(x, t).$$

A.6. Les formes que l'on nous propose, seront plus explicites en soulignant les grandeurs complexes :

$$\begin{aligned} \underline{\phi}_1(x, z, t) &= \underline{A}_1 \exp(ikx + kz + \lambda t + i\omega t) = \underline{A}_1 \exp(i(kx + \omega t)) \times e^{kz} \times e^{\lambda t} \\ \underline{\phi}_2(x, z, t) &= \underline{A}_2 \exp(ikx - kz + \lambda t + i\omega t) = \underline{A}_2 \exp(i(kx + \omega t)) \times e^{-kz} \times e^{\lambda t} \\ \underline{\eta}(x, t) &= \underline{B} \exp(ikx + \lambda t + i\omega t) = \underline{B} \exp(i(kx + \omega t)) \times e^{\lambda t}. \end{aligned}$$

On voit donc que ces expressions correspondent à des ondes progressives, se propageant parallèlement à (Ox) , dans le sens x décroissant, si $k > 0$.

Contrairement à ce qu'on nous dit, les ondes ne sont pas planes : en plus de la dépendance en x liée à la propagation, il y a une dépendance en z traduisant le fait que l'onde s'atténue à mesure que l'on s'éloigne de l'interface : logique en particulier dans l'eau de mer ; plus on s'enfonce dans la profondeur, moins on ressent la houle.

Et (mais on anticipe sur la question suivante) il y a une dépendance temporelle en $e^{\lambda t}$ qui traduit soit une amplification, soit une atténuation.

A.7. Clairement, pour qu'il y ait instabilité, il faut que $\lambda > 0$.

A.8. C'est du calcul bête et méchant : on remplace dans les équations obtenues en A.5.

On obtient pour l'indice 1 :

$$k\underline{A}_1 \exp(i(kx + \omega t) \times e^{k\underline{\eta}(x,t)}) \times e^{\lambda t} + Uik\underline{B} \exp(i(kx + \omega t) \times e^{\lambda t}) = (\lambda + i\omega)\underline{B} \exp(i(kx + \omega t) \times e^{\lambda t})$$

Puis, en simplifiant par $\exp(i(kx + \omega t) \times e^{\lambda t})$, non nul :

$$k\underline{A}_1 \times e^{k\underline{\eta}(x,t)} + Uik\underline{B} = (\lambda + i\omega)\underline{B}$$

Mais le mouvement étant infiniment petit d'ordre 1, $|k\underline{\eta}(x,t)| \ll 1$, donc $e^{k\underline{\eta}(x,t)} \simeq 1$:

$$k\underline{A}_1 + Uik\underline{B} = (\lambda + i\omega)\underline{B} = (\underline{\sigma})\underline{B}, \text{ ce qui donne bien : } k\underline{A}_1 - (\underline{\sigma} - Uik)\underline{B} = 0.$$

De même pour l'indice 2 :

$$-k\underline{A}_2 \exp(i(kx + \omega t) \times e^{-k\underline{\eta}(x,t)}) \times e^{\lambda t} - Uik\underline{B} \exp(i(kx + \omega t) \times e^{\lambda t}) = (\lambda + i\omega)\underline{B} \exp(i(kx + \omega t) \times e^{\lambda t})$$

Puis, en simplifiant par $\exp(i(kx + \omega t) \times e^{\lambda t})$, non nul :

$$-k\underline{A}_2 \times e^{-k\underline{\eta}(x,t)} - Uik\underline{B} = (\lambda + i\omega)\underline{B}$$

Mais le mouvement étant infiniment petit d'ordre 1, $|k\underline{\eta}(x,t)| \ll 1$, donc $e^{-k\underline{\eta}(x,t)} \simeq 1$:

$$-k\underline{A}_2 - Uik\underline{B} = (\lambda + i\omega)\underline{B} = (\underline{\sigma})\underline{B}, \text{ ce qui donne bien : } -k\underline{A}_2 - (\underline{\sigma} + Uik)\underline{B} = 0.$$

A.9. Dans un écoulement parfait stationnaire, homogène, incompressible, sans pièce mécanique mobile, si le référentiel est galiléen et les seules forces de volume sont celles de pesanteur, la quantité $P + \mu gz + \frac{1}{2}\mu v^2$ se conserve le long d'une ligne de courant, l'axe (Oz) étant vertical ascendant.

Mais a priori, ici, l'écoulement n'est pas stationnaire.

A.10. Les équations de A.8 donnent :

$$\underline{A}_1 = \frac{(\underline{\sigma} - Uik)}{k} \underline{B} \quad \text{et} \quad \underline{A}_2 = -\frac{(\underline{\sigma} + Uik)}{k} \underline{B}.$$

En remplaçant dans la relation donnée au A.9 :

$$\rho_1 \frac{(\underline{\sigma} - Uik)^2}{k} \underline{B} + \rho_2 \frac{(\underline{\sigma} + Uik)^2}{k} \underline{B} + g(\rho_1 - \rho_2)\underline{B} = 0.$$

On peut simplifier par \underline{B} qui n'est pas nul, sinon il n'y aurait pas de mouvement de l'interface, et on obtient bien :

$$\underline{a} \frac{(\underline{\sigma} - Uik)^2}{k} + \underline{b} \frac{(\underline{\sigma} + Uik)^2}{k} + g(\rho_1 - \rho_2) = 0 \quad \text{avec } \underline{a} = \rho_1 \text{ et } \underline{b} = \rho_2.$$

A.11. Les valeurs des masses volumiques qu'on nous donne dans cette question ne servent à rien puisque la figure donnée après donne directement ce que l'on cherche.

Attention toutefois à prendre les bonnes valeurs des vitesses.

Comme on nous le dit, quand il y a un vent de vitesse U_v au-dessus d'une mer « immobile » (c'est-à-dire sans courant marin), c'est comme si on avait $U = \frac{U_v}{2}$ dans le fluide 2, et $-U = -\frac{U_v}{2}$ dans le fluide 1.

On obtient k_{min} par lecture graphique ; puis on en déduit les longueurs d'onde maximales $\lambda_{max} = \frac{2\pi}{k_{min}}$:

U_v (km/h)	10	100
U (km/h)	5,0	50
k_{min} (m^{-1})	$1,0 \cdot 10^3$	10
λ_{max}	6,4 mm	64 cm

Les valeurs que l'on trouve pour les longueurs d'ondes sont étonnamment petites. Le modèle ne prend pas en compte la viscosité ni la tension superficielle.

B : Le projet Searev

B.1. Attention, grosse maladresse dans l'énoncé, qui a « copié-collé » un article, dans lequel il y avait des notes de bas de page, et des renvois numérotés, mais qui n'a pas reproduit ces notes. Du coup, le « 25 MW³ par km² » peut prêter à confusion !

L'exposant 3 après MW est en réalité un renvoi vers une 3^{ème} note de bas de page !

Un raisonnement très grossier peut être le suivant :

Une certaine masse M d'eau est en mouvement. Pour l'évaluer, prenons la surface totale S_O des océans, qui représente une fraction α (de l'ordre de 70%) de la surface S_T de la Terre : $S_O = \alpha 4\pi R_T^2$.

Ce qu'on appelle une vague est la partie bombée de l'eau, entre deux creux. Donc, a étant l'ordre de grandeur de la hauteur des vagues, pour évaluer la masse M d'eau en mouvement, on peut prendre comme volume d'eau environ $a \frac{S_O}{2}$,

$$d'où $M \simeq \rho_{eau} a \frac{S_O}{2} = \rho_{eau} \alpha a 2\pi R_T^2$.$$

L'énergie cinétique de cette masse est donc, U étant l'ordre de grandeur de la vitesse des vagues :

$$E_c = \frac{1}{2} M U^2 = \rho_{eau} \alpha a \pi R_T^2 U^2.$$

Si cette énergie « se dissipe » en une durée τ d'environ 1 jour, si on ne la laissait pas se dissiper, on pourrait récupérer cette énergie pendant une durée moyenne τ . D'où l'ordre de grandeur de la puissance cinétique de la houle :

$$\mathcal{P} \simeq \frac{\rho_{eau} \alpha a \pi R_T^2 U^2}{\tau}.$$

B.2. Numériquement, $\mathcal{P} \simeq 1 \text{ TW}$. C'est étonnamment très proche de la valeur donnée dans l'énoncé (entre 1,3 et 2 TW).

B.3. Accélération : $\vec{a}(M) = \left(\frac{d^2 \overline{OM}}{dt^2} \right)_{R_{Terre}}$

Quand un flotteur est posé sur la surface de la mer en présence de houle, le mouvement du flotteur dans le référentiel terrestre est plutôt un mouvement elliptique. Pour faire simple, ici, on considère le mouvement vertical rectiligne sinusoïdal.

La quantité 2α représente la hauteur de la houle crête à crête.

La quantité ω_H correspond à $\frac{2\pi}{T_H}$, en notant T_H la période temporelle des vagues.

$$\text{B.4. } \vec{a}(M) = \left(\frac{d^2 \overline{OO'}}{dt^2} \right)_{R_{Terre}} + \left(\frac{d^2 \overline{O'M}}{dt^2} \right)_{R_{Terre}} = \frac{d^2}{dt^2} (\alpha \cos(\omega_H t) \vec{e}_z) + \left(\frac{d^2 \overline{O'M}}{dt^2} \right)_{R_{Terre}},$$

ce qui donne bien $-\alpha \omega_H^2 \cos(\omega_H t) \vec{e}_z + \left(\frac{d^2 \overline{O'M}}{dt^2} \right)_{R_{Terre}}$.

Et puisque $\overline{O'M} = \ell \vec{e}_r$, avec ℓ constant, $\frac{d^2 \overline{O'M}}{dt^2} = -\ell \dot{\theta}^2 \vec{e}_r + \ell \ddot{\theta} \vec{e}_\theta$

B.5. Le théorème de la résultante cinétique, appliqué à la masse m dans le référentiel terrestre, s'écrit :

$$m \vec{a}(M) = -m g \vec{e}_z - T \vec{e}_r ;$$

$$D'où $m [-\alpha \omega_H^2 \cos(\omega_H t) \vec{e}_z - \ell \dot{\theta}^2 \vec{e}_r + \ell \ddot{\theta} \vec{e}_\theta] = -m g \vec{e}_z - T \vec{e}_r$.$$

$$\text{Or, } \vec{e}_z = -\cos \theta \vec{e}_r + \sin \theta \vec{e}_\theta.$$

On remplace puis on projette selon le vecteur \vec{e}_θ :

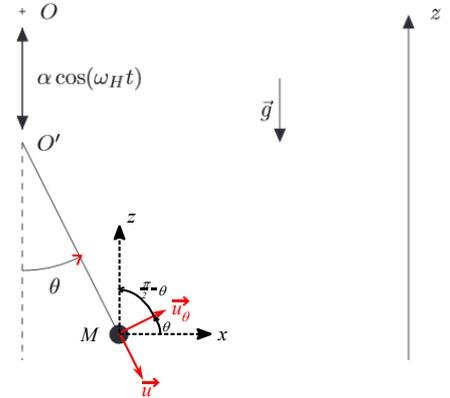
$$m [-\alpha \omega_H^2 \cos(\omega_H t) \sin \theta + \ell \ddot{\theta}] = -m g \sin \theta ;$$

$$\text{Et après simplification, } \ell \ddot{\theta} - \alpha \omega_H^2 \cos(\omega_H t) \sin \theta + g \sin \theta = 0,$$

$$\text{Ou encore } \ddot{\theta} + \left(\frac{g}{\ell} - \frac{\alpha \omega_H^2}{\ell} \cos(\omega_H t) \right) \sin \theta = 0 ;$$

$$\text{Que l'on peut écrire : } \ddot{\theta} + \frac{g}{\ell} \left(1 - \frac{\alpha \omega_H^2}{g} \cos(\omega_H t) \right) \sin \theta = 0 .$$

C'est bien de la forme $\ddot{\theta} + \omega_0^2 (1 - \lambda \cos(\omega_H t)) \sin \theta = 0$ en posant $\omega_0 = \sqrt{\frac{g}{\ell}}$ et $\lambda = \frac{\alpha \omega_H^2}{g}$.



B.6.

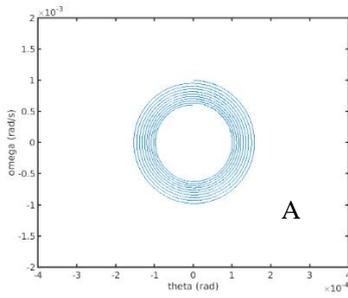
Rappels :

- dans tout portrait de phase, la trajectoire de phase décrit un mouvement dans le sens horaire.

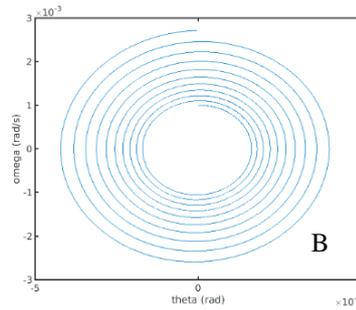
En effet, une trajectoire de phase s'obtient toujours en traçant (courbe paramétrique) une grandeur $\frac{dx}{dt}(t)$ en fonction de la grandeur $x(t)$. (Ici, $x = \theta$). Donc quand $\frac{dx}{dt}(t) > 0$ (partie haute de la trajectoire), $x(t)$ est une fonction croissante du

temps, donc le point se déplace vers la droite. Et quand $\frac{dx}{dt}(t) < 0$ (partie basse de la trajectoire), $x(t)$ est une fonction décroissante, donc le point se déplace vers la gauche.

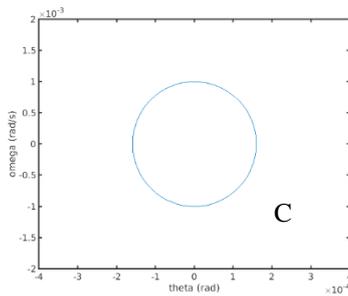
- Dans une équation différentielle du second ordre, on a un système stable si les trois coefficients sont de même signe, instable dans le cas contraire.



On voit que la trajectoire est une spirale convergente, donc le système est stable : c'est le pendule simple amorti. $f > 0$.



On voit que la trajectoire est une spirale divergente, donc le système est instable : c'est le pendule simple amplifié. $f < 0$.



On voit que la trajectoire est une ellipse (et même un cercle grâce à un choix particulier des échelles horizontale et verticale), donc le régime est périodique. C'est un oscillateur harmonique : c'est le pendule simple libre (sans frottements). $f = 0$.

B.7. Pour $f = 0$, on a $\ddot{\theta} + \omega_0^2(1 - \lambda \cos(\omega_H t)) \sin \theta = 0$. Et, dans le cadre de petits mouvements, $\ddot{\theta} + [\omega_0^2(1 - \lambda \cos(\omega_H t))]\theta = 0$.

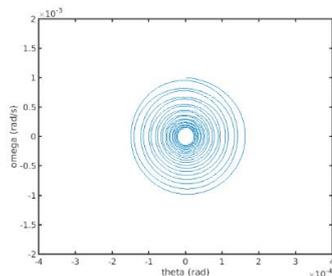
Cela correspond bien à un oscillateur harmonique dont la pulsation dépend du temps, et s'écrit :

$$\omega(t) = \omega_0 \sqrt{1 - \lambda \cos(\omega_H t)}$$

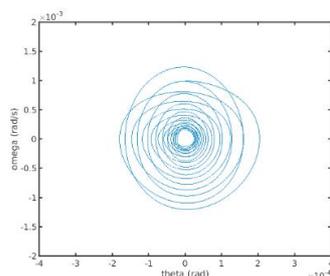
B.8. L'équation différentielle est $\ddot{\theta} + [\omega_0^2(1 - \lambda \cos(\omega_H t))]\theta = 0$, donc bien de la forme $\ddot{\theta} + \nu \theta = 0$, avec $\nu = \omega_0^2(1 - \lambda \cos(\omega_H t))$.

L'instabilité correspond à $\nu < 0$, ce qui ne peut arriver que pour $\lambda > 1$, c'est-à-dire $\alpha > \frac{g}{\omega_H^2}$.

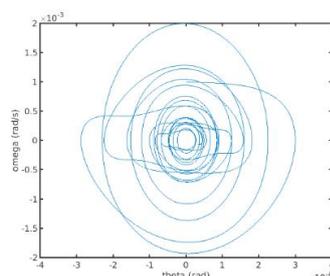
B.9.



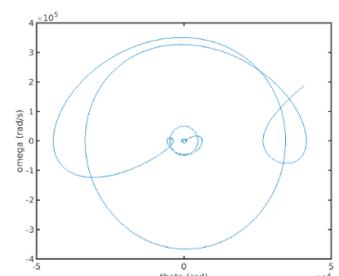
$\lambda = 0,1$



$\lambda = 0,5$



$\lambda = 1$



$\lambda = 2$

On voit bien que pour les deux dessins de gauche ($\lambda < 1$), la trajectoire de phase ne diverge pas.

Pour $\lambda = 2$, elle diverge clairement, d'ailleurs les échelles ne sont pas du tout les mêmes que pour les 3 autres dessins.

Pour $\lambda = 1$, on est à la limite : il y a des instants où ν s'annule, puis il devient à nouveau positif.

B.10. On trace la courbe représentative de la fonction de ω_H : $f(\omega_H) = \frac{g}{\omega_H^2}$

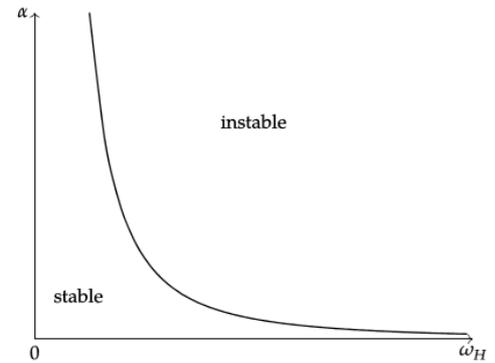
Cf ci-contre.

Si α est au-dessus de la courbe, on a $\alpha > \frac{g}{\omega_H^2}$, c'est-à-dire $\lambda > 1$ donc le système est instable.

Si α est au-dessous de la courbe, on a $\alpha < \frac{g}{\omega_H^2}$, c'est-à-dire $\lambda < 1$ donc le système est stable.

Pour $f_H = 0,5$ Hz, $\frac{g}{\omega_H^2} \approx 1$ m. Donc il y a amplification si la houle atteint

environ 1 mètre d'amplitude (2 mètres crête à crête). C'est un peu élevé ; il serait souhaitable que searev fonctionne (avec amplification) aussi pour des houles plus petites.



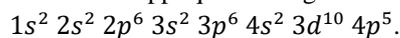
D : Composition de l'eau de mer

D.1.

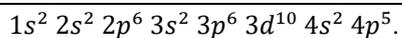
Rappel des règles pour trouver la configuration électronique :

- Règle de **Klechkowski** : les électrons sont répartis au fur et à mesure dans les OA de manière à obtenir la configuration la plus stable possible : On remplit les OA à $n + l$ croissant et à $n + l$ égal, à n croissant. Il y a cependant quelques exceptions.
- Principe de **Pauli** (non utile ici) : Dans un atome, deux électrons ne peuvent pas être décrits par les quatre mêmes nombres quantiques. En conséquence, chaque OA ne peut accueillir que deux électrons avec des spins opposés.
- Règle de **Hund** (non utile ici) : Si un groupe d'OA dégénérées n'est pas complètement rempli, l'état fondamental est obtenu en répartissant les électrons sur le maximum d'OA avec des spins parallèles.

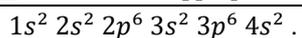
Élément **brome** : $Z = 35$. En appliquant la règle de Klechkowski, on obtient :



Et il est habituel de présenter le résultat en rangeant les orbitales par n croissant :



Élément **calcium** : $Z = 20$. En appliquant la règle de Klechkowski, on obtient :



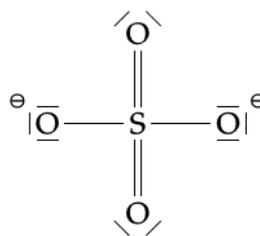
D.2. Le brome gagne facilement un électron pour compléter sa couche externe et avoir la même structure électronique que le gaz rare le plus proche, le krypton : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$. On obtient ainsi l'ion bromure $\boxed{\text{Br}^-}$.

Le calcium perd facilement deux électrons pour vider sa couche externe et avoir la même structure électronique que le gaz rare le plus proche, l'argon : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. On obtient ainsi l'ion calcium $\boxed{\text{Ca}^{2+}}$.

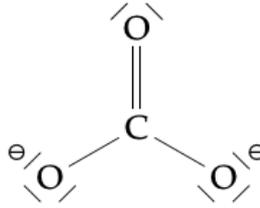
D.3. La particularité physique du dibrome ? Ben à part dire que c'est un liquide brun, je ne vois pas trop ...

L'élément chimique brome est dans l'avant-dernière colonne : la famille des halogènes.

D.4. Pour l'ion sulfate : on compte les électrons de valence : 6 pour S, 6 pour chaque O, et on ajoute les deux de la charge de l'ion, cela fait 32 en tout, donc 16 doublets. Et sachant (cf énoncé) que l'atome de S est au centre, on obtient la structure de Lewis ci-contre.

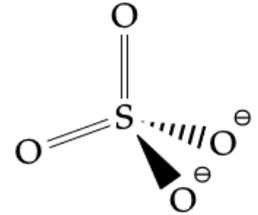


Pour l'ion carbonate : on compte les électrons de valence : 4 pour C, 6 pour chaque O, et on ajoute les deux de la charge de l'ion, cela fait 24 en tout, donc 12 doublets. Et sachant (cf énoncé) que l'atome de C est au centre, on obtient la structure de Lewis ci-contre

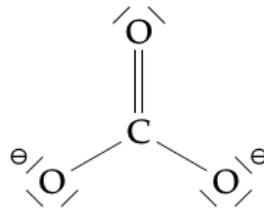


D.5. Méthode VSEPR : vue en PCSI, premier semestre, mais pas vu en MPSI ni PTSI !

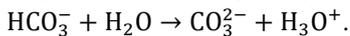
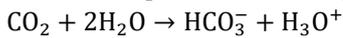
Pour l'ion sulfate : pas de doublet non liant sur l'atome de S, donc on a du AX_4E_0 , donc une structure 3D type tétraèdre, avec un O sur chaque sommet et le S au centre :



Pour l'ion carbonate : pas de doublet non liant sur l'atome de C, donc on a du AX_3E_0 , donc une structure 2D type triangle, avec un O sur chaque sommet et le C au centre :



D.6. Les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- et carbonate CO_3^{2-} sont présents dans l'eau de mer du fait de la dissolution du dioxyde de carbone (qui est un diacide) présent dans l'air :



Du coup, la dissolution de CO_2 dans l'eau de mer la rend plus acide (pH plus faible), et cela dissout certaines substances comme les coraux, les carapaces de certains crustacés ...

E : Etude d'une batterie à l'eau de mer

E.1. Le potentiel standard E^0 d'un couple Ox/Red est le potentiel de ce couple quand tous les composants sont dans leur état standard.

Nernst : $E = E^0 + \frac{RT \ln 10}{nF} \log(\prod a_i^{\nu_i})$, où les a_i sont les activités des constituants physico-chimiques figurant dans la demi-réaction (sans prendre en compte les électrons), et les ν_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques, pris positifs pour les constituants situés du même côté que les électrons (donc même côté que l'oxydant) dans la demi-réaction.

Rappel : à 298 K, $\frac{RT \ln 10}{nF} = 0,059 \text{ V}$, souvent arrondi à 0,06 V, et parfois noté α .

n est le nb d'électrons apparaissant dans la demi-réaction.

E.2. Couples de l'eau :

$$\text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_2 \quad \text{et} \quad E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) + 0,06 \log\left(\frac{h}{\sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{P^0}}}\right)$$

Donc pour $P_{\text{H}_2} = P^0$, cela donne $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,06 \text{ pH}$, et finalement, $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,06 \text{ pH}$.

$$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} \quad \text{et} \quad E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + 0,03 \log\left(h^2 \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0}}\right).$$

Donc pour $P_{\text{O}_2} = P^0$, cela donne $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH}$, puis $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$.

E.3. $\text{MnO}_4^- + 3e^- + 4\text{H}^+ = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 + \frac{0,06}{3} \log(h^4 [\text{MnO}_4^-]).$$

Et à la limite d'apparition du solide MnO_2 , quasiment tout le manganèse est sous forme de MnO_4^- , donc $[\text{MnO}_4^-] \approx c_{\text{tra}} = C_0 = 0,1 \text{ mol/L}$.

$$\text{Puis } E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = 1,59 + 0,02 \log(h^4 \times 0,1) = 1,57 - 0,08 \text{ pH}$$

Cela correspond assez bien à la droite du diagramme de l'énoncé ; en particulier, à pH=10, on trouve $E=0,77$.

E.4. On ajoute le diagramme de l'eau par-dessus celui du manganèse : voir schéma ci-contre.

La cathode en MnO_2 a une partie de son domaine contenue dans la bande de l'eau, donc MnO_2 est stable dans l'eau.

E.5. Un cristal ionique a une température de fusion élevée car les interactions électrostatiques entre les cations et les anions sont très attractives.

La conductivité électrique d'un cristal ionique est faible car les électrons sont localisés autour des atomes : les électrons des atomes les moins électronégatifs sont cédés aux atomes les plus électronégatifs ; il n'y a donc pas d'électrons « libres ».

La forte solubilité des cristaux ioniques vient du fait que, précisément, les atomes sont déjà présents dans les cristaux sous forme ionique. L'eau est un solvant qui les dissocie bien (grâce à la polarité de ses molécules d'eau), puis stabilise bien les espèces chargées, grâce à sa solvatation (coquille de molécules d'eau autour des ions) et à sa forte permittivité diélectrique (solvant dispersant).

