

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

—

SESSION 2021

—

PHYSIQUE-CHIMIE

(Classes de terminale voie générale spécialité physique-chimie)

Durée : 5 heures

—

*L'usage de la calculatrice avec mode examen actif est autorisé.
L'usage de la calculatrice sans mémoire « type collègue » est autorisé.*

Consignes aux candidats

- Ne pas utiliser d'encre claire
- N'utiliser ni colle, ni agrafe
- Numérotter chaque page en bas à droite (numéro de page / nombre total de pages)
- Sur chaque copie, renseigner l'en-tête + l'identification du concours :

Concours / Examen : CGL

Epreuve : 101

Matière : PHCH

Session : 2021

Le temps d'un nuage



Le candidat est invité à se référer régulièrement à l'annexe qui contient les données nécessaires à la résolution du problème et un formulaire. Cette annexe se trouve au début du sujet. Les différents documents présents dans le sujet contiennent aussi des données nécessaires à la résolution des questions posées.

Les réponses aux questions ne sauraient être de simples affirmations et devront être accompagnées d'une justification.

Le sujet est constitué de quatre parties largement indépendantes.

Certaines questions, repérées par une barre en marge, sont des questions ouvertes ou des résolutions de problème. Les pistes de recherche doivent être consignées par le candidat sur sa copie ; si elles sont pertinentes, elles seront valorisées. À ces questions correspond une part significative du barème, il est donc vivement recommandé aux candidats de les aborder.

Annexe

- Constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$
- Masse de la Terre : $M_T = 5,97 \times 10^{24} \text{ kg}$
- Rayon de la Terre : $R_T = 6,37 \times 10^3 \text{ km}$
- Rayon du Soleil : $R_S = 6,95 \times 10^5 \text{ km}$
- Température de surface du Soleil : $T_S = 5,78 \times 10^3 \text{ K}$
- Constante gravitationnelle : $G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Accélération de la pesanteur au niveau du sol : $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$

Masses volumiques :

- air : $\rho_{\text{air}} = 1,0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

La constante de la troisième loi de Kepler est $\frac{4\pi^2}{Gm}$ où m est la masse de l'astre attracteur.

Équation d'état d'un gaz parfait : $PV = nRT$.

Aire d'une sphère de rayon R : $\mathcal{A}_S = 4\pi R^2$.

Conductivité molaire ionique λ_i^0 (en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) à 298 K :

Ions	H ⁺	Na ⁺	HO ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
λ_i^0 ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	35,0	5,00	19,8	4,45	7,14

Loi de Kohlrausch : La conductivité σ d'une solution électrolytique est reliée à la concentration en ions par la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_i^0 C_i ,$$

où λ_i^0 est la conductivité molaire ionique de l'ion i en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, C_i la concentration de l'ion i en solution en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et z_i la charge de l'ion.

HNO₃ est un acide fort

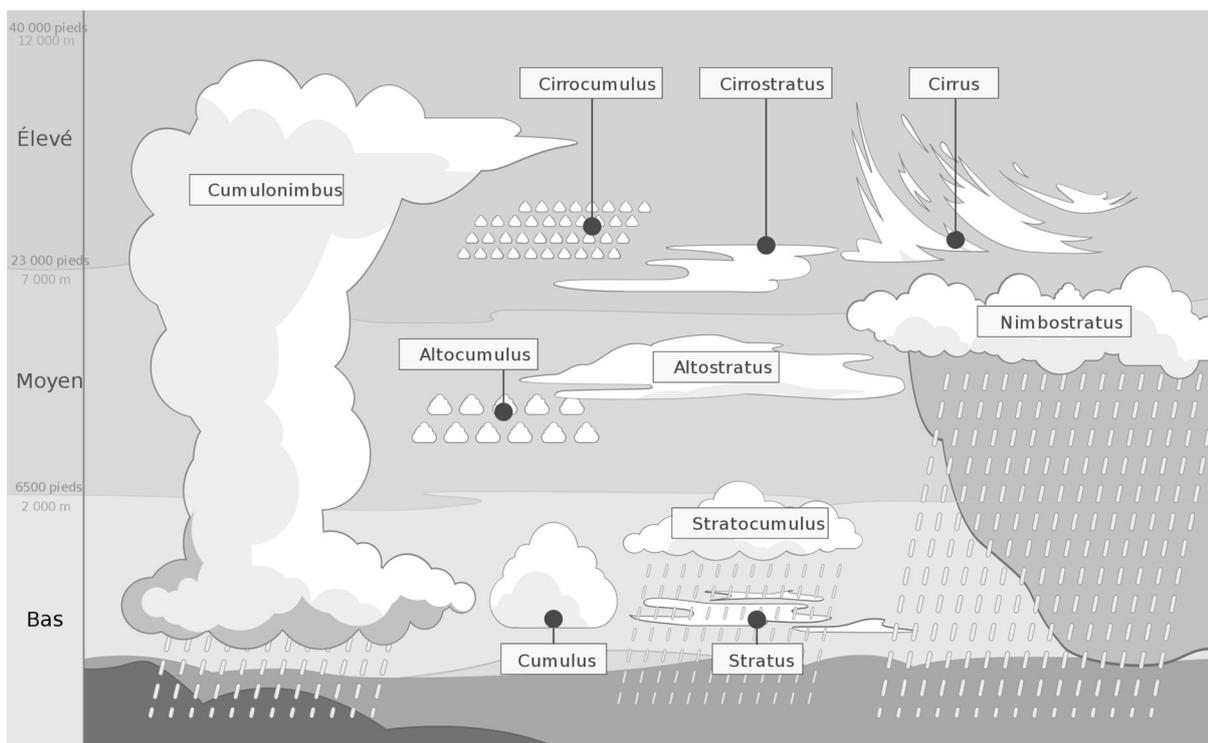
pK_a à 298 K :

- $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})) = 6,4$
- $\text{pK}_a(\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = 10,3$

Masses molaires :

- air sec : $M_{\text{sec}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- hydrogène : $M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- oxygène : $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- sodium : $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Différents types de nuages



D'après le site http://www.Cloud_types.fr.

Les nuages sont des éléments indispensables du climat de notre planète. La première raison vient du fait qu'ils sont nécessaires au cycle de l'eau et assurent les transferts entre les océans et la surface continentale. Ils permettent ainsi d'approvisionner les lacs et nappes phréatiques en eau douce. La seconde raison est qu'ils jouent un rôle important sur le bilan énergétique de la Terre. En effet, ils contrôlent en partie les rayonnements solaires incidents au niveau de la surface ainsi que les rayonnements émis par la surface de la Terre vers l'espace. La couverture nuageuse terrestre dépassant les 70%, il est donc crucial de comprendre le rôle joué par les nuages dans le bilan énergétique de la Terre et donc sur l'évolution climatique.

L'objet de ce problème est de comprendre quelques aspects de la physique des nuages et de leurs impacts sur le climat. La première partie est destinée à mettre en œuvre un modèle physique simple pour interpréter la variation des températures moyennes des planètes du système solaire. Dans la deuxième partie, on s'intéresse à la formation et à la stabilité des nuages. La troisième partie porte sur la chimie des nuages et le phénomène de pluies acides. Enfin, la dernière partie traite de l'impact énergétique des nuages sur le rayonnement infrarouge terrestre.

I. Température de surface d'une planète

1) Température de surface d'une planète sans atmosphère

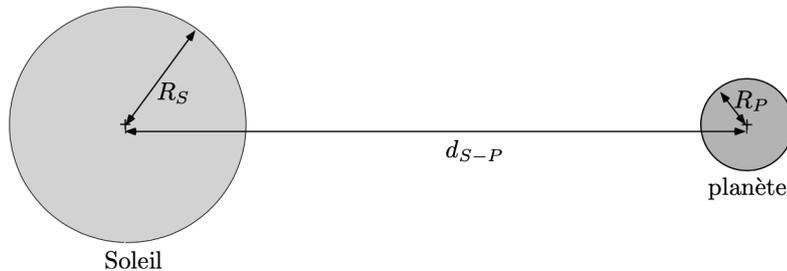


Figure 1 – Planète du système solaire.

Considérons une planète du système solaire supposée sphérique de rayon R_P et située à une distance d_{S-P} du Soleil (*cf.* figure 1). La surface de la planète est modélisée comme un corps chaud de température de surface uniforme T_P émettant un rayonnement de puissance P_P donné par la loi de Stefan-Boltzmann :

$$P_P = \sigma T_P^4 \mathcal{A} , \quad (1)$$

où $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ est la constante de Stefan et \mathcal{A} est l'aire de la surface de la planète. Le Soleil est lui aussi modélisé comme un corps chaud sphérique de rayon R_S et de température de surface uniforme T_S dont le rayonnement émis suit la loi de Stefan-Boltzmann.

1. Exprimer la puissance totale P_S émise par le Soleil en fonction de σ , T_S et R_S .

La puissance solaire étant émise de manière isotrope, seule une partie de cette puissance est effectivement reçue par la planète. La puissance solaire P_{rS} reçue par la planète s'écrit

$$P_{rS} = P_S \frac{\pi R_P^2}{4\pi d_{S-P}^2} . \quad (2)$$

2. Interpréter le rapport des deux surfaces qui intervient dans l'équation (2).

La planète réfléchit vers l'espace une proportion A , appelée albédo, du rayonnement solaire incident.

3. Donner l'expression de la puissance solaire P_{aS} absorbée par la planète en fonction de A , P_S , R_P et d_{S-P} .

En l'absence d'atmosphère, la température de surface d'une planète du système solaire résulte d'un équilibre entre la puissance solaire absorbée et la puissance émise par rayonnement par la planète.

4. À l'équilibre thermique, écrire le bilan de puissance pour la surface de la planète et montrer que la température de surface T_P de la planète s'écrit

$$T_P = T_S \left(\frac{(1-A)R_S^2}{4d_{S-P}^2} \right)^{1/4}. \quad (3)$$

Les valeurs de la distance moyenne d_{S-P} , de l'albédo A , de la température de surface T_P calculée et de la température de surface moyenne T_{mes} mesurée de quelques planètes du système solaire sont données dans la table 1.

Planète	Mercure	Vénus	Terre	Mars	Jupiter
d_{S-P} (u.a.)	0,39	0,72	1,00	1,52	5,2
A	0,12	0,75	0,31	0,25	0,34
T_P (K)	$4,3 \times 10^2$	$2,3 \times 10^2$		$2,1 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$
T_{mes} (K)	400	730	290	225	124

Table 1 – Distance moyenne d_{S-P} , albédo A , température de surface T_P calculée et température de surface moyenne T_{mes} mesurée de quelques planètes du système solaire.

L'unité astronomique (u.a.) est une unité de longueur définie par : 1 u.a. = $1,5 \times 10^{11}$ m.

- Calculer la température de surface de la Terre dans le cadre du modèle sans atmosphère.
- Sur un même graphique, représenter la température de surface T_P calculée et la température de surface moyenne T_{mes} mesurée en fonction de la distance moyenne d_{S-P} en unité astronomique.
- Discuter de la pertinence du modèle sans atmosphère.

2) Influence de l'atmosphère sur la température de surface de la Terre

Le premier modèle qui a permis de calculer une température raisonnable de la surface de la Terre a été introduit par Svante Arrhenius en 1896. Dans ce modèle, l'atmosphère terrestre est modélisée par une unique couche gazeuse homogène qui enveloppe l'ensemble de la planète. Elle est supposée parfaitement transparente dans le domaine visible de telle sorte qu'elle n'absorbe pas le rayonnement solaire incident mais en réfléchit une proportion A vers l'espace correspondant à l'albédo de la Terre. La surface de la Terre est modélisée par un corps chaud de température uniforme T_T émettant un rayonnement infrarouge de puissance P_T . L'atmosphère est supposée complètement opaque dans le domaine infrarouge de telle sorte qu'elle absorbe l'ensemble du rayonnement terrestre. À l'équilibre thermique, l'atmosphère émet elle aussi un rayonnement infrarouge, de puissance P_a , supposée identique en direction de l'espace et de la Terre. La surface terrestre absorbe à son tour le rayonnement infrarouge provenant de l'atmosphère (*cf.* figure 2).

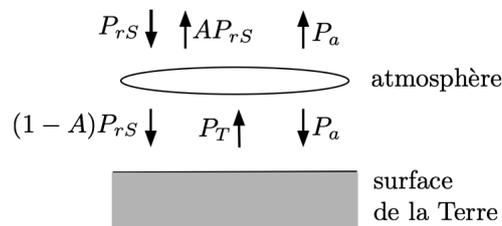


Figure 2 – Bilan de puissance en présence d'une atmosphère.

L'expression de la puissance solaire reçue par la Terre P_{rS} au sommet de l'atmosphère est

$$P_{rS} = P_S \frac{\pi R_T^2}{4\pi d_{S-T}^2}. \quad (4)$$

où d_{S-T} représente la distance entre le Soleil et la Terre et R_T est le rayon de la Terre.

8. À l'équilibre thermique, écrire le bilan de puissance pour la surface de la Terre.
9. À l'équilibre thermique, écrire le bilan de puissance pour l'atmosphère.
10. En déduire que la température de surface de la Terre T_T s'écrit

$$T_T = T_S \left(\frac{(1-A)R_S^2}{2d_{S-T}^2} \right)^{1/4}, \quad (5)$$

11. Calculer la température de surface de la Terre dans le cadre de ce modèle. Commenter.
12. Comment nomme-t-on l'effet d'augmentation de la température de surface de la Terre en raison de la présence de l'atmosphère?

II. Formation des nuages

Un nuage se forme lorsqu'il y a liquéfaction de vapeur d'eau en altitude. Ce phénomène s'observe naturellement à cause de la dynamique ascensionnelle de certaines masses d'air dans l'atmosphère.

1) Formation d'un nuage dans la basse atmosphère

L'air est constitué d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau. Tant qu'il n'y a pas de liquéfaction, l'air sec et la vapeur d'eau peuvent être assimilés à des gaz parfaits. Pour un volume V d'air à la température T , la pression totale de l'air est $P = n_{\text{tot}}RT/V$ où n_{tot} est la quantité de matière totale de gaz dans le volume V . L'air, qui est un mélange de gaz parfaits, se comporte donc comme un unique gaz parfait à la température T . Soit $n_{\text{H}_2\text{O}}$ la quantité de matière de vapeur d'eau contenue dans l'air, on appelle pression partielle en vapeur d'eau la quantité

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \frac{RT}{V}, \quad (6)$$

où $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.

On observe un phénomène de liquéfaction, c'est-à-dire l'apparition de gouttes d'eau liquide dans l'air lorsqu'à une température T fixée la pression partielle en vapeur d'eau $P_{\text{H}_2\text{O}}$ est telle que

$$P_{\text{H}_2\text{O}} \geq P_{\text{sat}}(T), \quad (7)$$

où $P_{\text{sat}}(T)$ est la pression de vapeur saturante de l'eau. La courbe de pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température est donnée en figure 3.

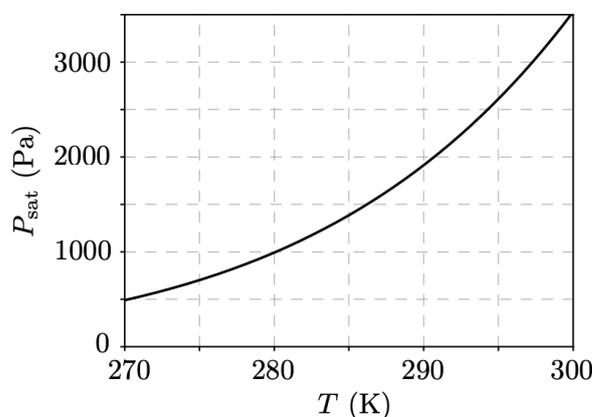
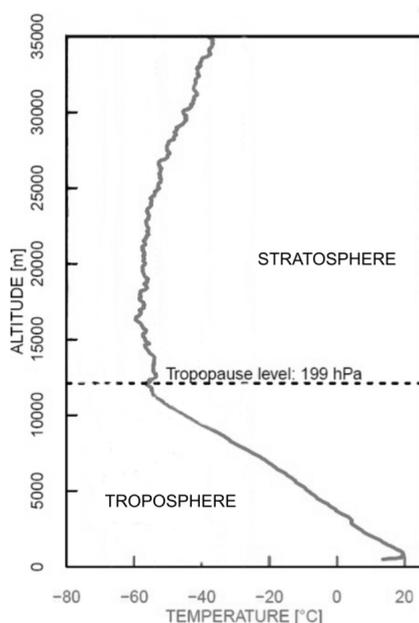


Figure 3 – Pression de vapeur saturante P_{sat} de l'eau en fonction de la température T .

Document n°1 : Température en fonction de l'altitude dans l'atmosphère issue d'un sondage aérologique à Payerne.

D'après le site <http://www.météosuisse.ch/>



Dans la suite, on notera $T_0 = 298 \text{ K}$ et $P_0 = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$ la température et la pression au niveau du sol.

13. L'évolution de la température en fonction de l'altitude z dans la basse atmosphère, appelée troposphère, est modélisée par une loi affine s'écrivant

$$T(z) = T_0 - \lambda z \quad \text{où } \lambda \text{ est une constante.} \quad (8)$$

Estimer la valeur de la constante λ .

Tant qu'il n'y a pas de liquéfaction, l'air se comporte comme un gaz parfait et la pression totale P à l'intérieur d'un petit volume V d'air, qui s'élève dans la troposphère, suit une loi de la forme

$$PV^\gamma = \text{cste} \quad \text{avec, pour l'air, } \gamma = 1,4. \quad (9)$$

14. Montrer que la pression totale et la température à l'intérieur d'un petit volume V d'air en ascension satisfont la relation

$$P(z)^{1-\gamma} T(z)^\gamma = \text{cste} . \quad (10)$$

15. En déduire l'expression de $P(z)$ en fonction de P_0 , T_0 , γ et z où P_0 et T_0 représentent respectivement la pression totale et la température au niveau du sol.

16. On considère un air possédant une humidité spécifique $\Pi = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{sec}}} = 1\%$ où $m_{\text{H}_2\text{O}}$ représente la masse de vapeur d'eau et m_{sec} la masse d'air sec. En remarquant que $\Pi \ll 1$, on peut considérer $m_{\text{sec}} \approx m_{\text{tot}}$ où m_{tot} est la masse totale de gaz. Montrer que la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'air, à une altitude z , s'écrit

$$P_{\text{H}_2\text{O}}(z) = \frac{M_{\text{sec}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \Pi P(z) , \quad (11)$$

où $M_{\text{H}_2\text{O}}$ et M_{sec} sont respectivement les masses molaires de l'eau et de l'air sec.

On se propose d'évaluer numériquement, à l'aide du programme Python de la figure 4, la valeur de la pression partielle $P_{\text{H}_2\text{O}}$ à différentes altitudes z .

```

1. z=[]          #liste d'altitudes (m)
2. T=[]          #liste de températures (K)
3. P=[]          #liste de pressions totales (Pa)
4. PH2O=[]      #liste de pressions partielles de vapeur (Pa)
5.
6. for i in range(0,20):
7.     z.append(500+i*100)
8.     T.append(à compléter)
9.     P.append(1.0e5*(298/(T[i]))**(-1.4/0.4))
10.    PH2O.append((29/18)*0.01*P[i])

```

Figure 4 – Programme Python permettant d'évaluer numériquement $P_{\text{H}_2\text{O}}$ à différentes altitudes z . Les numéros des lignes du programmes sont indiquées sous la forme d'un numéro suivi d'un point à gauche de la ligne correspondante. L'instruction `l.append(x)` permet d'ajouter l'élément x à la fin d'une liste l .

17. Donner les valeurs : du premier élément, du pas en altitude et du dernier élément de la liste z . Combien d'éléments contient cette liste une fois la boucle « pour » terminée ?
18. Compléter la ligne 8. du programme Python de la figure 4 afin de créer une liste T contenant les valeurs de température de l'air aux différentes altitudes contenues dans la liste z .

Sur la figure 5, les valeurs calculées de $P_{\text{H}_2\text{O}}$ grâce au programme Python sont représentées en fonction de la température T de l'air et sont superposées à la courbe de $P_{\text{sat}}(T)$ de la figure 3.

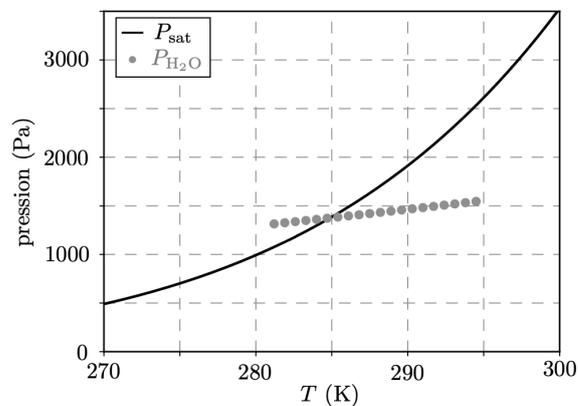


Figure 5 – Représentation graphique de P_{sat} et $P_{\text{H}_2\text{O}}$ en fonction de la température T .

19. À partir des réponses aux questions précédentes, évaluer l'altitude de formation du nuage. Commenter.
20. Pourquoi le modèle développé dans cette partie n'est-il pas adapté pour décrire la formation de nuages dans la haute atmosphère ?

2) Chute d'une goutte d'eau

Considérons un nuage qui s'est formé à une altitude de $h = 1000$ m. On suppose qu'une goutte sphérique de rayon $R = 0,075$ mm, qui s'est formée dans la partie inférieure du nuage, chute en direction du sol avec une vitesse initiale nulle. On note ρ_{eau} et ρ_{air} les masses volumiques respectives de l'eau et de l'air et g l'accélération de la pesanteur. L'étude est menée dans le référentiel du sol suivant un axe (Oz) vertical descendant.

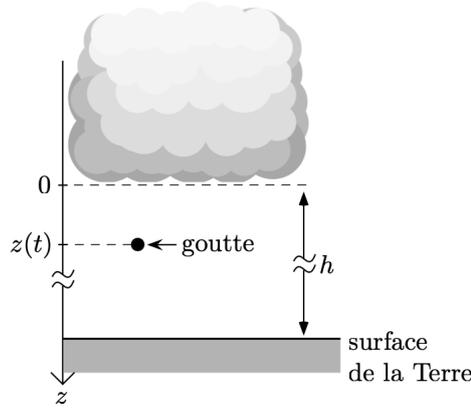


Figure 6 – Goutte d'eau chutant d'un nuage.

Lors de sa chute dans l'air, la goutte animée d'un mouvement à la vitesse \vec{v} subit une force de frottement appelée force de traînée dont l'expression est

$$\vec{F}_t = -\frac{1}{2}C_D(\text{Re})\rho_{\text{air}}\pi R^2\|\vec{v}\|\vec{v}, \quad (12)$$

où $\text{Re} = \frac{2R\rho_{\text{air}}\|\vec{v}\|}{\eta}$ est un nombre sans dimension appelé nombre de Reynolds avec $\eta = 1,8 \times 10^{-5}$ U.S.I la viscosité de l'air. L'expression du coefficient C_D dépend de la valeur du nombre de Reynolds, on distingue deux cas utiles par la suite :

- pour $\text{Re} < 1$: le coefficient C_D s'écrit

$$C_D(\text{Re}) = \frac{24}{\text{Re}} ; \quad (13)$$

- pour $1 < \text{Re} < 5$: le coefficient C_D s'écrit

$$C_D(\text{Re}) = \frac{24}{\text{Re}} + \frac{9}{2} . \quad (14)$$

Dans toute la suite, la poussée d'Archimède est négligée par rapport aux autres forces s'appliquant sur la goutte.

21. Par une analyse dimensionnelle, déterminer l'unité dans le système international de la viscosité dynamique η .

On suppose dans un premier temps que $\text{Re} < 1$.

22. Établir l'équation différentielle vérifiée par la composante verticale $v_z = \vec{v} \cdot \vec{u}_z$ de la vitesse de la goutte et la mettre sous la forme

$$\frac{dv_z}{dt} + \frac{v_z}{\tau} = g , \quad (15)$$

où τ sera exprimé en fonction de η , R et ρ_{eau} .

23. Montrer qu'en régime permanent, la goutte atteint une vitesse limite $v_{\text{lim},1}$. Donner son expression et calculer sa valeur.

24. Calculer la valeur du nombre de Reynolds en régime permanent. Discuter de la validité de l'hypothèse $Re < 1$.

On suppose maintenant que $1 < Re < 5$.

25. Montrer que, sous cette hypothèse, la vitesse limite $v_{\text{lim},2}$ de la goutte est solution de l'équation

$$\frac{3\rho_{\text{air}}R}{8\eta}v_{\text{lim},2}^2 + v_{\text{lim},2} - \frac{2g\rho_{\text{eau}}R^2}{9\eta} = 0. \quad (16)$$

26. Calculer la valeur de la vitesse limite $v_{\text{lim},2}$ puis la valeur du nombre de Reynolds en régime permanent. Discuter de la validité de l'hypothèse $1 < Re < 5$.

La courbe de la figure 7 représente la vitesse v_z en fonction du temps dans les premiers instants du mouvement de la goutte. On note v_{lim} la vitesse limite de la goutte déterminée dans le cadre de la modélisation dont l'hypothèse a été validée.

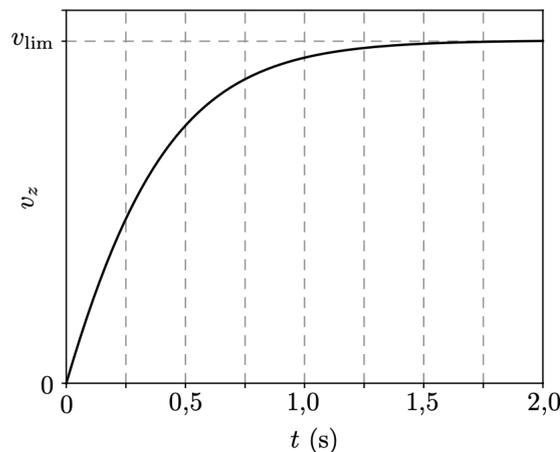


Figure 7 – Vitesse de chute v_z au début du mouvement de la goutte en fonction du temps t .

27. Montrer que la distance parcourue par la goutte durant le régime transitoire est très petite devant celle parcourue durant le régime permanent. En déduire que l'on peut raisonnablement supposer que la chute de la goutte se fait à vitesse constante égale à la vitesse limite de la goutte.
28. Calculer la durée de chute de la goutte, c'est-à-dire la durée nécessaire pour qu'elle atteigne le sol.
29. Commenter la valeur de la durée de chute obtenue à la question précédente. Expliquer en quoi le modèle développé dans cette partie est trop simple pour rendre compte de la chute d'une goutte de pluie.
30. Par définition, la poussée d'Archimède est égale à l'opposé du poids de l'air déplacé par la goutte. Justifier *a posteriori* l'hypothèse selon laquelle la poussée d'Archimède peut être négligée devant les autres forces s'appliquant sur la goutte.

3) Résolution de problème : orage et coup de foudre

Les nuages d'orage sont des cumulonimbus. Ces gros nuages, en forme d'enclume, dont la base est située à une altitude d'environ 1 km et le sommet à plus de 10 km, sont composés de gouttes d'eau aux faibles altitudes et de grêlons à leur sommet.

Lors des orages, les cumulonimbus sont le lieu de forts mouvements de convection ascendant et descendant provoquant des collisions entre les particules de glace et les gouttes d'eau. Des charges électriques apparaissent alors par frottement à l'intérieur du nuage. Les grêlons du sommet se chargent positivement et les gouttes d'eau à sa base se chargent négativement. La partie du nuage qui se trouve en regard de la surface de la Terre étant chargée négativement, la surface de la Terre se charge positivement par influence (*cf.* figure 8). L'ensemble composé de la base du nuage et de la surface de la Terre se comporte globalement comme un condensateur plan dont la capacité est $C = \varepsilon_0 A/d$ avec $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ la permittivité diélectrique du vide, A l'aire de la base du nuage et d son altitude. La tension entre les armatures de ce condensateur atmosphérique peut atteindre 20 MV.

Cette haute tension n'est pourtant pas suffisante pour ioniser l'air entre le nuage et la surface de la Terre. Un coup de foudre est en fait initié par l'émission de traceurs (particules chargées) qui s'échappent de la base du nuage. Ces traceurs, accélérés par la différence de potentiel entre le nuage et le sol, progressent à une vitesse de l'ordre de $200 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ et ionisent, par collision, l'air sur leur passage créant ainsi un canal conducteur. Lorsqu'un traceur s'approche suffisamment de la surface terrestre, la tension entre le traceur et le sol est telle qu'une décharge ascendante du sol jusqu'au traceur est produite. Un canal conducteur est ainsi formé. Il relie directement le sol au nuage : une puissante décharge sur une durée de l'ordre de $500 \mu\text{s}$ se produit. C'est le coup de foudre qui engendre éclair et tonnerre.

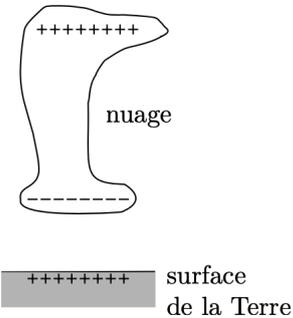


Figure 8 – Séparation de charges au niveau d'un nuage d'orage.

31. Évaluer l'ordre de grandeur de l'intensité du courant circulant lors d'un coup de foudre. En déduire un ordre de grandeur de l'énergie transportée par la foudre. Discuter l'intérêt de mettre en place un dispositif de récupération de cette énergie.

III. Chimie des nuages et acidité des eaux de pluie

L'eau de pluie présente une acidité naturelle. Cette acidité provient de la présence de dioxyde de carbone $\text{CO}_2(\text{g})$ dans l'atmosphère qui se dissout dans l'eau des nuages sous forme d'acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$. La présence de cet acide en solution conduit à une eau de pluie dont le pH est naturellement égal à environ 5,6.

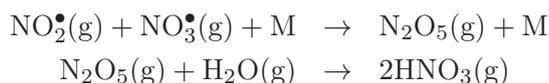
On observe parfois des précipitations beaucoup plus acides, on parle alors de « pluies acides ». L'acidification supplémentaire des eaux de pluie provient d'une pollution atmosphérique locale. Les pollutions à l'« azote » ($\text{NO}_x^\bullet(\text{g})$) ou au « soufre » ($\text{SO}_2(\text{g}), \text{SO}_3(\text{g})$) sont des causes majeures d'acidification des eaux de pluie respectivement par formation d'acide nitrique et d'acide sulfurique une fois dissouts dans l'eau des nuages.

Dans cette partie, on s'intéresse au mécanisme d'acidification d'une eau de pluie lors d'une pollution au dioxyde d'azote $\text{NO}_2^\bullet(\text{g})$. Le \bullet signifie que cette molécule est un radical, c'est-à-dire qu'elle possède un électron célibataire lui conférant une grande réactivité. Le dioxyde d'azote gazeux est transformé en acide nitrique dans l'atmosphère suivant deux mécanismes ayant lieu en phase gazeuse, l'un se déroulant de jour et l'autre de nuit

- de jour :



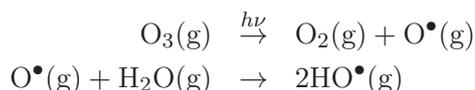
- de nuit :



où M est une impureté. On s'intéresse par la suite à la formation d'acide nitrique de jour.

1) Formation du radical hydroxyde dans l'atmosphère

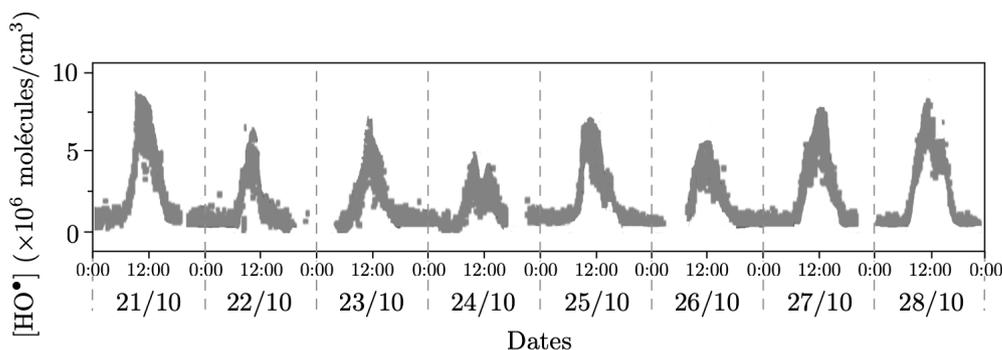
La formation de l'acide nitrique $\text{HNO}_3(\text{g})$ lors de la journée met en jeu le radical hydroxyde $\text{HO}^\bullet(\text{g})$ qui se forme à partir de l'ozone atmosphérique $\text{O}_3(\text{g})$ selon le mécanisme :



où $h\nu$ représente l'énergie d'un photon absorbé par la molécule d'ozone.

Document n°2 : Concentration des radicaux hydroxyde en fonction du temps. Mesures issues de la campagne STORM effectuée à Shenzhen (Chine) entre le 21 octobre et le 1^{er} novembre 2018.

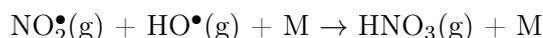
D'après F. Wang *et al.*, « *Development of a field system for measurement of tropospheric OH radical using laser-induced fluorescence technique* », Optics express, Vol. 27, No. 8 (2019)



32. Représenter le schéma de Lewis du radical HO^\bullet . Expliquer sa grande réactivité.
33. Quel est l'effet de l'absorption du photon par une molécule d'ozone ?
34. L'énergie molaire de liaison entre deux atomes de la molécule d'ozone est $\mathcal{E}_{\text{m,cov}} = 390 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Déterminer une condition sur la longueur d'onde λ de la lumière interagissant avec la molécule d'ozone pour que le mécanisme réactionnel puisse avoir lieu. À quel domaine du spectre électromagnétique appartient la radiation lumineuse ?
35. Interpréter l'évolution temporelle de la concentration des radicaux hydroxyde HO^\bullet .
36. Estimer la concentration moyenne en radicaux hydroxyde HO^\bullet à 12:00. On donnera la concentration en mole par litre de gaz ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

2) Cinétique de formation d'acide nitrique atmosphérique en journée

On s'intéresse à la cinétique de la réaction de formation de l'acide nitrique $\text{HNO}_3(\text{g})$ en journée selon le mécanisme :



Les mesures expérimentales montrent que ce mécanisme conduit à un taux de transformation moyen de $\text{NO}_2^\bullet(\text{g})$ sur une journée de plusieurs pour cent par heure.

37. Proposer une interprétation du rôle de M dans cette étape.
38. Donner l'expression de la vitesse volumique v de disparition à la date t de $\text{NO}_2^\bullet(\text{g})$ en fonction de $\frac{d[\text{NO}_2^\bullet(\text{g})](t)}{dt}$.

On modélise la loi d'évolution de la vitesse volumique de disparition de $\text{NO}_2^\bullet(\text{g})$ dans le mécanisme précédent par une loi de vitesse d'ordre 1 de telle sorte que l'expression de cette vitesse s'écrive

$$v(t) = k[\text{HO}^\bullet(\text{g})](t)[\text{NO}_2^\bullet(\text{g})](t), \quad (17)$$

avec $k = 3,8 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ la constante de vitesse.

39. En supposant que $[\text{HO}^\bullet(\text{g})]$ est constante égale à sa valeur à 12:00, déterminer l'expression de $[\text{NO}_2^\bullet(\text{g})](t)$. On notera $[\text{NO}_2^\bullet(\text{g})]_0$ la concentration initiale en $\text{NO}_2^\bullet(\text{g})$.
40. Déterminer l'expression du temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ et calculer sa valeur.
41. Calculer le taux de transformation à 12:00 de $\text{NO}_2^\bullet(\text{g})$ en acide nitrique dans l'atmosphère en pourcentage par heure. Commenter la valeur du taux de transformation calculée par rapport à la valeur moyenne journalière mesurée expérimentalement.

3) Titrage d'une eau de pluie acide

Une eau de pluie de $\text{pH}=4,1$ est prélevée au voisinage d'un site où l'on soupçonne une pollution à l'azote à cause d'un rejet de $\text{NO}_2^\bullet(\text{g})$ important. Pour évaluer l'ampleur de cette pollution, on réalise un dosage de $V_0 = 200 \text{ mL}$ d'eau de pluie par une solution de soude ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

42. Proposer un protocole expérimental précis permettant de préparer la solution de soude à la concentration voulue à partir d'hydroxyde de sodium (NaOH) solide. On précisera notamment le type de verrerie utilisé, ainsi que les valeurs de volume(s) et masse(s) utiles.
43. Pourquoi est-il utile de titrer la solution de soude avant de l'utiliser ?
44. Réaliser un schéma du montage expérimental permettant le titrage de l'eau de pluie.

Le titrage de l'eau de pluie est suivi par conductimétrie. La courbe représentant la conductivité modifiée $\sigma(V + V_0)$ en fonction du volume V de soude versé est représentée sur la figure 9.

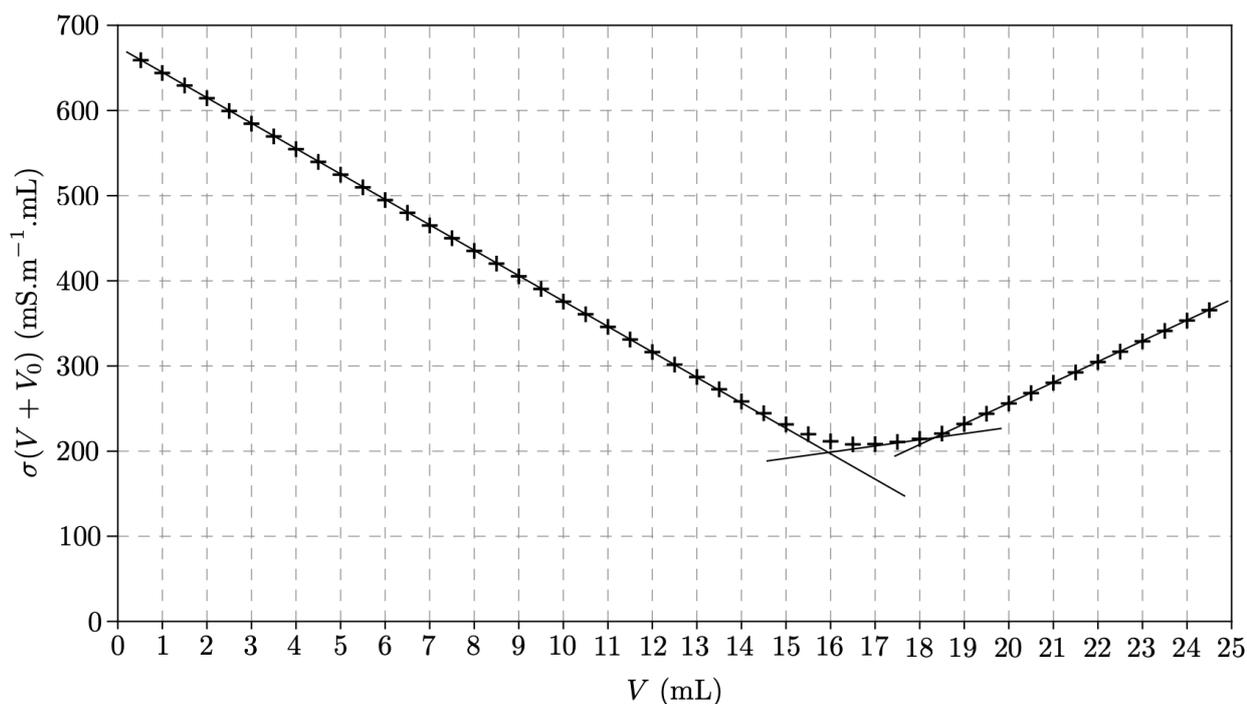


Figure 9 – Suivi conductimétrique du titrage de 200 mL d'eau de pluie par la soude à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On représente ici la conductivité modifiée $\sigma(V + V_0)$ en fonction du volume V de soude versé. Les droites correspondent aux tangentes à la courbe sur ses parties linéaires.

45. Écrire les équations des réactions qui modélisent la dissolution de l'acide nitrique gazeux $\text{HNO}_3(g)$ et du dioxyde de carbone gazeux $\text{CO}_2(g)$ dans l'eau.
46. Déterminer les formes prédominantes des espèces acides en solution au début du dosage.
47. Écrire les équations des deux réactions supports du titrage.
48. Déterminer les valeurs des constantes d'équilibre de chacune de ces transformations. Expliquer pourquoi ces transformations peuvent être considérées comme totales.

On observe expérimentalement que la réaction impliquant l'acide nitrique s'effectue en premier.

49. Expliquer les changements de pentes observés sur la courbe de titrage de la figure 9.
50. Déterminer les volumes équivalents V_{eq1} et V_{eq2} . On prendra soin de détailler la méthode utilisée.
51. Déterminer les concentrations en acides nitrique et carbonique.
52. Une eau de pluie présente en moyenne une concentration de $4,8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide nitrique. L'eau de pluie titrée ici est-elle plus polluée que la moyenne ?

IV. Effet des nuages sur le rayonnement infrarouge terrestre

Les nuages jouent un rôle important dans le bilan radiatif de la Terre, mais ils restent une des composantes les plus difficiles à appréhender et à modéliser. Afin de mieux comprendre l'effet des nuages sur le climat, une méthodologie consiste à construire des modèles simples à partir d'observation de bilans radiatifs en présence de couverture nuageuse.

1) Observation satellitaire de la couverture nuageuse

Le satellite artificiel CALIPSO est dédié à l'observation de la Terre. Il est en orbite depuis juin 2006 et fournit des profils verticaux des nuages et aérosols de haute définition. Ce satellite, dont on étudie le mouvement dans le référentiel géocentrique, est en orbite héliosynchrone autour de la Terre. Cette orbite particulière lui permet de survoler la face éclairée et la face sombre toujours à la même heure solaire locale. Le satellite CALIPSO survole la face éclairée (jour) à $13\text{h}45 \pm 25$ min et la face sombre (nuit) à $1\text{h}45 \pm 25$ min. Il effectue un tour de la Terre en 99 min.

53. En supposant que l'orbite du satellite CALIPSO est circulaire, déterminer la valeur de son altitude.

54. Déterminer la valeur de la vitesse v du satellite sur l'orbite héliosynchrone.

Le satellite CALIPSO est équipé d'un LIDAR lui permettant de mesurer l'altitude et l'épaisseur des nuages. Un LIDAR fonctionne sur le même principe que le RADAR mais l'onde électromagnétique utilisée se situe dans le domaine visible. Le système LIDAR embarqué sur le satellite CALIPSO se compose d'un laser émettant un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm sous forme d'impulsions lumineuses d'une durée de $\tau_{\text{imp}} = 20$ ns à une fréquence de $f_e = 1/T_e = 20,16$ Hz.

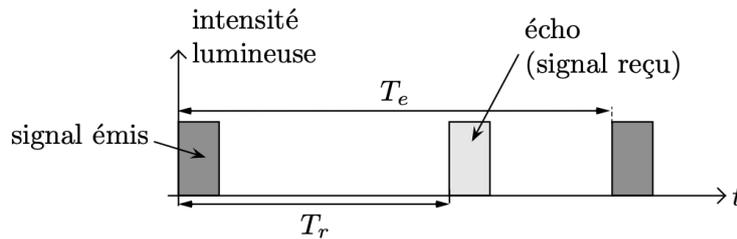


Figure 10 – Signaux lumineux émis et reçus par un LIDAR. T_e représente la durée séparant l'émission de deux impulsions lumineuses successives par le laser composant le LIDAR et T_r représente la durée entre l'émission d'une impulsion lumineuse et la réception de l'écho associé.

Une impulsion laser est émise par le LIDAR au niveau du satellite en direction de la Terre. La présence d'un nuage dans l'atmosphère crée un écho, c'est-à-dire qu'une partie de l'impulsion lumineuse est renvoyée en direction du satellite (*cf.* figure 10). On note T_r la durée entre l'émission d'une impulsion lumineuse et la réception par le satellite de l'écho associé. L'analyse de cet écho permet d'en déduire l'altitude du sommet du nuage ainsi que son épaisseur.

55. Donner l'expression de la distance d séparant le satellite du sommet du nuage en fonction de T_r et de la célérité c de la lumière dans le vide.

56. Déterminer la valeur de la distance maximale d_{max} entre le satellite et le nuage donnant lieu à une détection sans ambiguïté de l'altitude du nuage. Discuter la pertinence de cette méthode de détection.

Le satellite étant en mouvement, il réalise des mesures d'altitude des nuages depuis différents points de son orbite.

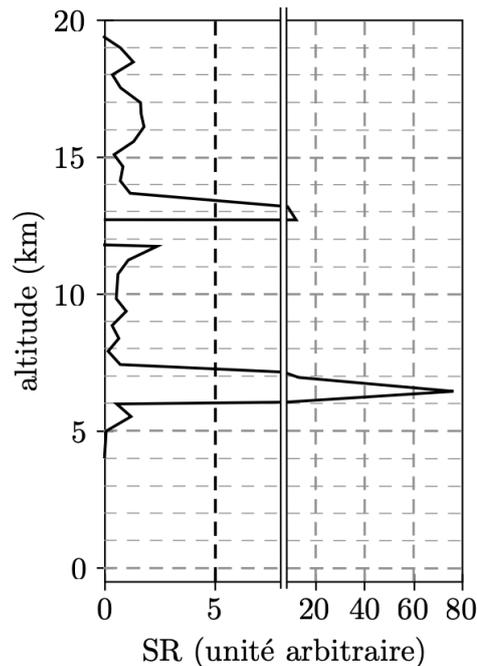
57. Estimer la valeur de la résolution latérale du sondage atmosphérique effectué par le satellite CALIPSO.

2) Résultats d'observations

Le résultat d'une observation LIDAR par le satellite CALIPSO en un point de l'atmosphère est donné sur le document 3.

Document n°3 : Signal LIDAR reçu (SR) par le satellite selon l'altitude de renvoi de l'impulsion lumineuse.

D'après la thèse de Thibault Vaillant de Guelis. « *Apport des observations par lidar spatial pour comprendre l'effet radiatif des nuages dans l'infrarouge* ». Météorologie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017.



58. Sur le signal LIDAR du document 3, identifier la présence de nuages ainsi que l'altitude de leur sommet.

Par la suite, on classe les résultats des observations LIDAR en trois catégories :

- **ciel clair** correspondant à une absence de nuage au point de mesure ;
- **nuage opaque** correspondant à l'observation d'un nuage pour lequel aucun signal LIDAR n'est transmis ;
- **nuage fin** correspondant à l'observation d'un nuage pour lequel une partie du signal LIDAR est transmise.

59. Pour chaque nuage identifié sur le document 3, déterminer s'il s'agit d'un nuage fin ou opaque.

3) Détermination de l'effet des nuages sur le rayonnement infrarouge de la Terre

Dans toute la suite, on appelle flux surfacique Φ associé à un rayonnement, la puissance transportée par ce rayonnement par unité de surface. Cette quantité s'exprime en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$. Par exemple, pour un rayonnement de puissance P émis de manière uniforme par une surface d'aire \mathcal{A} , le flux surfacique est $\Phi = P/\mathcal{A}$.

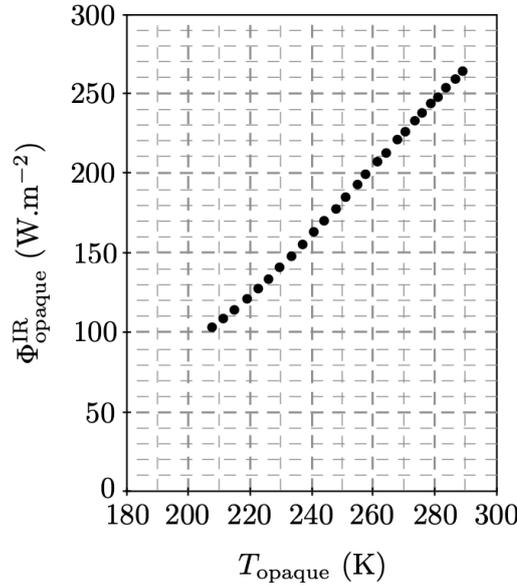
On note respectivement $\Phi_{\text{opaque}}^{\text{IR}}$, $\Phi_{\text{fin}}^{\text{IR}}$ et $\Phi_{\text{clair}}^{\text{IR}}$ les flux surfaciques infrarouges au-dessus des zones présentant des nuages opaques, fins ou un ciel clair et C_{opaque} , C_{fin} et C_{clair} leurs couvertures respectives correspondant au pourcentage de la surface de la Terre occupée respectivement par des nuages opaques, fins ou un ciel clair.

60. Exprimer le flux surfacique infrarouge total de la Terre Φ_T^{IR} en fonction de $\Phi_{\text{opaque}}^{\text{IR}}$, $\Phi_{\text{fin}}^{\text{IR}}$ et $\Phi_{\text{clair}}^{\text{IR}}$ et des couvertures C_{opaque} , C_{fin} et C_{clair} .

Le flux surfacique infrarouge émis par une zone de l'atmosphère ainsi que la température locale peuvent être mesurés par le satellite artificiel CERES. En corrélant les données des satellites CERES et CALIPSO, on peut mesurer des flux surfaciques infrarouges des nuages opaques $\Phi_{\text{opaque}}^{\text{IR}}$ et fins $\Phi_{\text{fin}}^{\text{IR}}$ en fonction de leur température T_{opaque} et T_{fin} .

Document n°4 : Flux surfaciques mesurés au-dessus de nuages opaques en fonction de leur température.

D'après la thèse de Thibault Vaillant de Guelis. « Apport des observations par lidar spatial pour comprendre l'effet radiatif des nuages dans l'infrarouge ». Météorologie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017.



61. Les données du document 4 peuvent-elles être modélisées par la loi de Stefan-Boltzmann ?
62. Modéliser par une loi affine l'évolution du flux surfacique $\Phi_{\text{opaque}}^{\text{IR}}$ en fonction de la température du nuage T_{opaque} .

Pour les nuages fins, on observe que le flux surfacique $\Phi_{\text{fin}}^{\text{IR}}$ présente une évolution affine avec la température mesurée du nuage T_{fin} . La modélisation donne

$$\Phi_{\text{fin}}^{\text{IR}} = \varepsilon_{\text{fin}} (2,1T_{\text{fin}} - 331) + (1 - \varepsilon_{\text{fin}}) \Phi_{\text{clair}}^{\text{IR}} , \quad (18)$$

où ε_{fin} est le coefficient d'opacité du nuage fin avec $0 \leq \varepsilon_{\text{fin}} \leq 1$ et $\varepsilon_{\text{fin}} = 0$ dans le cas d'un nuage parfaitement transparent.

On définit le coefficient CRE comme étant l'impact des nuages sur le flux infrarouge par rapport à un ciel clair

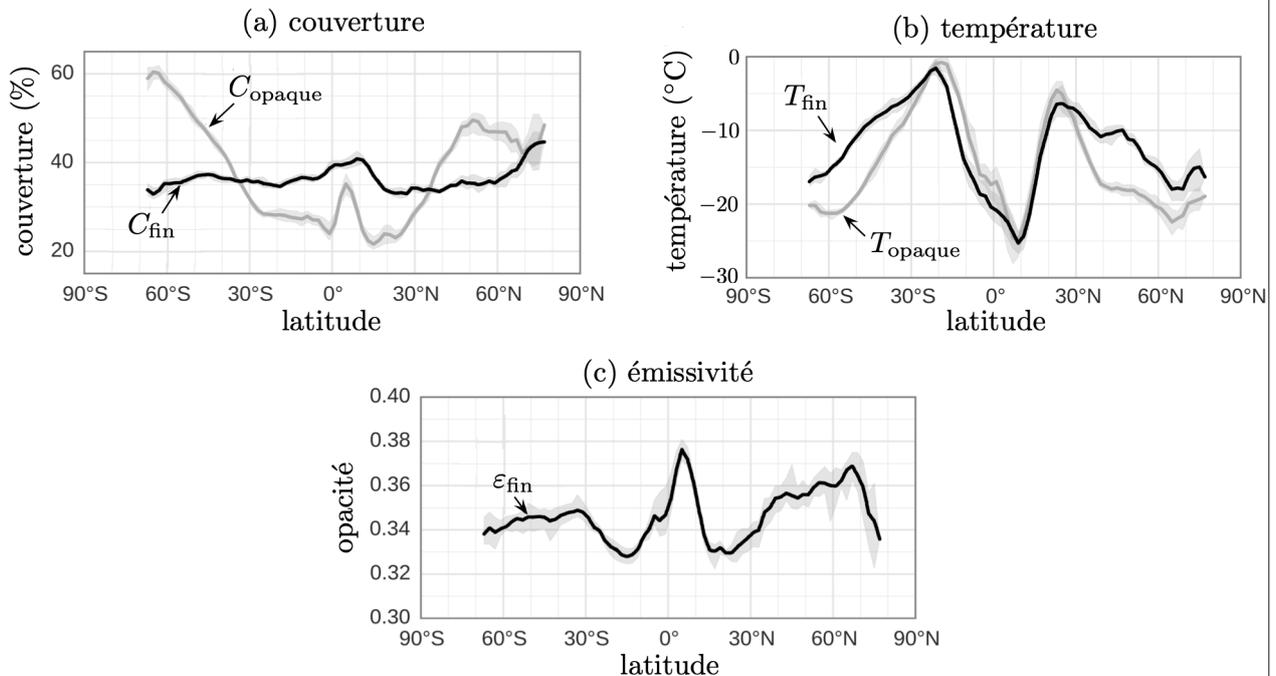
$$\text{CRE} = \Phi_{\text{clair}}^{\text{IR}} - \Phi_T^{\text{IR}} , \quad (19)$$

où Φ_T^{IR} correspond au flux infrarouge total de la Terre et $\Phi_{\text{clair}}^{\text{IR}} = 270 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

63. Exprimer le CRE en fonction de $\Phi_{\text{clair}}^{\text{IR}}$, ε_{fin} , T_{opaque} et T_{fin} .
64. On peut isoler deux composantes dans l'expression du CRE : une composante $\text{CRE}_{\text{opaque}}$ caractérisant l'influence des nuages opaques et une composante CRE_{fin} caractérisant l'influence des nuages fins. Donner les expressions de $\text{CRE}_{\text{opaque}}$ et CRE_{fin} .

Document n°5 : (a) Mesures des couvertures C_{opaque} et C_{fin} en fonction de la latitude. (b) Mesures des températures des nuages opaques T_{opaque} et fins T_{fin} en fonction de la latitude. (c) Mesures du coefficient d'opacité ε_{fin} des nuages fins en fonction de la latitude.

D'après la thèse de Thibault Vaillant de Guelis. « Apport des observations par lidar spatial pour comprendre l'effet radiatif des nuages dans l'infrarouge ». Météorologie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017.



65. Quelles sont les latitudes pour lesquelles $\text{CRE}_{\text{opaque}}$ est maximal? Même question pour CRE_{fin} .
66. Calculer l'ordre de grandeur des valeurs moyennes sur l'ensemble de la Terre des contributions au CRE des nuages opaques $\overline{\text{CRE}}_{\text{opaque}}$ et fins $\overline{\text{CRE}}_{\text{fin}}$. Quel type de nuages présente l'effet le plus important sur le CRE?
67. En déduire un ordre de grandeur du $\overline{\text{CRE}}$ moyen total.
68. Conclure sur l'effet global des nuages sur le rayonnement infrarouge terrestre. Dans quel sens contribuent-ils au bilan radiatif terrestre?

