Devoir libre de Sciences Physiques n°5 du 06-01-2025

Solutions —

Problème nº 1 – Solutions usuelles oxydantes

Banque PT 2018

A. L'eau de Javel

Préparation de l'eau de Javel

1. Il faut classer les espèces par nombre d'oxydation croissante de l'élément chlore. Tout d'abord no = -I pour Cl^- , puis no = 0 pour Cl_{2aq} et enfin no = +I pour HClO et ClO^- . Les espèces se classent du bas vers le haut par nombre d'oxydation croissant. Il ne faut pas être surpris de voir qu'une espèce peut très bien ne pas exister pour certaines valeurs du pH. On en conclut donc que $Esp_1 = \mathsf{Cl}^-$, $Esp_2 = \mathsf{ClO}^-$, $Esp_3 = \mathsf{HClO}$ et $Esp_4 = \mathsf{Cl}_{2aa}$.

2. Le domaine d'existence stable du dichlore est limité aux $pH \leq 2, 2$. Au-delà, le nombre d'oxydation 0 de l'élément chlore n'existe plus. On assiste à une réaction de dismutation donnée par l'équation qui combine les deux demi-équations électroniques suivantes :

$$\frac{1}{2}CI_2 + e^- \qquad \rightleftarrows \qquad CI^-$$

$$\frac{1}{2}CI_2 + H_2O \qquad \rightleftarrows \qquad HCIO + H^+ + e^-$$

$$CI_2 + H_2O \qquad \rightleftarrows \qquad CI^- + H^+ + HCIO$$

- 3. La droite (AB) représente la frontière pour les espèces du couple rédox $HCIO/CI^-$. La demi-équation électronique est $HCIO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CI^- + H_20$. La loi de NERNST s'écrit $E_3 = E_3^\circ + 0$, $03 \log \frac{[HCIO][H^+]}{[CI^-]C^\circ}$. À partir de cette expression et de la relation $pH = -\log \frac{[H^+]}{C^\circ}$, on trouve que facilement que la pente de la droite (AB) est $[-0,03\,\mathrm{V}\cdot pH^{-1}]$.
- 4. Le couple $\mathsf{HCIO}_{aq}/\mathsf{CIO}^-{}_{aq}$ est un couple acido-basique dans lequel l'élément chlore est au même degré d'oxydation. La frontière entre l'acide et la base ne peut qu'être une verticale. À ce pH, il y a autant de l'espèce soluble HCIO que de l'autre espèce aussi soluble CIO^- . La constante d'acidité est $K_A = \frac{[\mathsf{H}^+][\mathsf{CIO}^-]}{[\mathsf{HCIO}]C^\circ}$. Avec $[\mathsf{HCIO}] = [\mathsf{CIO}^-]$, on en déduit que $K_A = \frac{[\mathsf{H}^+]}{C^\circ}$, c'est-à-dire que $pH = pK_A$ à la frontière. On a donc $pK_A = 7,5$.
- **5.** Pour déterminer le potentiel standard du couple rédox $\mathsf{HCIO}/\mathsf{CI}^-$, on reprend la loi de NERNST et on utilise la valeur du potentiel au point A. Comme à la frontière, on a $[\mathsf{HCIO}] = [\mathsf{CI}^-]$, on peut écrire $E_3 = E_3^\circ 0,03pH_A$. On en déduit que $E_3^\circ = 1,43+0,03\times 2,2$. On trouve : $\boxed{E_3^\circ = 1,50\,\mathrm{V}}$.
- $\bf 6.$ Nous allons commencer par écrire que la réaction de formation de l'eau de Javel avec des ions H^+ pour faciliter l'équilibrage, puis, on passera en milieu basique en écrivant l'autoprotolyse de l'eau. Nous avons tout d'abord :

$$\frac{1}{2}\mathsf{CI}_2 + \mathsf{e}^- \quad \rightleftarrows \quad \mathsf{CI}^-$$

$$\frac{1}{2}\mathsf{CI}_2 + \mathsf{H}_2\mathsf{0} \quad \rightleftarrows \quad \mathsf{CIO}^- + 2\,\mathsf{H}^+ + \mathsf{e}^-$$

$$\mathsf{CI}_2 + \mathsf{H}_2\mathsf{O} \quad \rightleftarrows \quad \mathsf{CI}^- + \mathsf{CIO}^- + 2\,\mathsf{H}^+$$

À cette réaction, on va superposer l'autoprotolyse de l'eau pour obtenir un bilan auquel on ajoute les ions sodium Na^+ qui sont spectateurs :

$$Cl_2 + 2 HO^- + 2 Na^+ \rightleftharpoons ClO^- + Na^+ + Cl^- + Na^+ + H_2O$$

- 7. Si on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide, on va revenir dans le domaine d'existence de Cl_{2aq} qui va saturer la solution et se dégager sous forme de vapeur toxique : Cl_{2gaz} . Il est préférable d'être prudent et attentif aux étiquettes des produits chimiques utilisés dans la vie courante.
- 8. La maille de chlorure de sodium NaCl est représentée à la figure 1. Dans une maille cubique faces centrées (CFC), il y a un site octaédrique au centre de la maille et 12 autres (partagés entre 4 mailles contiguës)

dont les centres se situent au milieu de chacune des arêtes. Il y a donc 1 + 12/4 = 4 sites octaédriques appartiennent en propre à la maille.

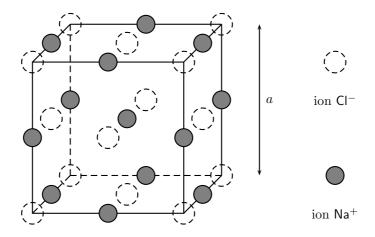


FIGURE 1 – Maille cristallographique de Na⁺ + Cl⁻

- 9. Le nombre d'ions chlorures dans la maille est $N_{\mathsf{Cl}^-} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$. Les ions sodium occupent tous les sites octaédriques, on en a donc autant que de sites, à savoir $N_{\mathsf{Na}^+} = 4$. Dans la maille représentée à la figure 1, il y a donc | 4 entités | chlorure de sodium NaCl. La coordinence représente le nombre de plus proches voisins d'une entité donnée. On peut facilement constater que si l'on prend le point de vue d'un ion chlorure CI-, on compte 6 ions Na⁺ situés à la distance a/2. En inversant le point de vue, on peut aussi trouver 6 voisins Cl⁻ pour un ion Na^+ à la même distance a/2. On a donc les deux coordinances identiques (6,6)
- 10. La masse volumique de NaCl est calculée comme la masse volumique moyenne de la maille. On a 4 entités NaCl dans le volume a^3 . On nous donne la masse molaire, il faut diviser par la constante d'Avogadro pour écrire : $\mu_{\mathsf{NaCl}} = \frac{4M_{\mathsf{NaCl}}}{N_A a^3}$. Avec les valeurs numériques proposées, on arrive à : $\mu_{\mathsf{NaCl}} \simeq 2\,000\,\mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{-3}$
- 11. Comme nous l'avons vu avant en parlant de la coordinence, la distance la plus courte entre 2 ions différents est la moitié de l'arête. On a donc une condition de tangence entre les cations et les anions qui s'écrit $R_{\mathsf{Na}^+} + R_{\mathsf{CI}^-} = \frac{a}{2}$
- 12. Les anions les plus proches le sont sur la diagonale d'une face de longueur $a\sqrt{2}$. Le contact défavorable par l'interaction de COULOMB ne se fait pas si $2R_{\text{Cl}^-} < \frac{a\sqrt{2}}{2}$
- 13. La déduction de la condition précédente est immédiate, on doit avoir $\frac{R_{\text{Na}^+}}{R_{\text{Cl}^-}} = \frac{a}{2R_{\text{Cl}^-}} 1$. La condition est

Dosage indirect de l'eau de Javel

- 14. L'ordre d'introduction des réactifs dans l'erlenmeyer est très important parce que si l'on met l'acide dans la solution S_0 avant les ions iodures, on observera un dégagement gazeux de dichlore traduisant la décomposition de l'eau de Javel. On risque de provoquer une réaction d'oxydo-réduction non désirée
 - 15. Les deux demi-équations d'oxydoréduction des couples $CIO^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CI^- + H_2O$ et $I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$.
 - 16. Le bilan réactionnel est la simple addition des deux demi-équations électroniques précédentes :

$$CIO^{-} + 2I^{-} + 2H^{+} \rightleftharpoons CI^{-} + I_{2} + H_{2}O$$

Pour prouver que cette réaction est quantitative et qu'elle peut donc servir de support à un dosage, on calcule sa constante d'équilibre. On commence par écrire les lois de NERNST pour les deux couples, en particulier pour le couple $\mathsf{CIO}^-/\mathsf{CI}^-$ que l'on repère par l'indice 6. On a $E_6 = E_6^\circ + 0,03 \log \frac{\left[\mathsf{CIO}^-\right]\left[\mathsf{H}^+\right]^2}{\left[\mathsf{CI}^-\right]C^{\circ\,2}}$ et $E_5 = E_5^\circ + 0,03 \log \frac{\left[\mathsf{I}_2\right]C^\circ}{\left[\mathsf{I}^-\right]^2}$.

À l'équilibre, on a $E_6=E_5$. On en déduit la constante d'équilibre : $K^{\circ}(T)=10^{\frac{E_6^{\circ}-E_3^{\circ}}{0.03}}$. Pour pouvoir déterminer la valeur numérique, il faut déterminer E_6° . On peut réaliser une combinaison linéaire entre la demi-équation concernant ce couple et la réaction d'acido-basicité HClO

ClO⁻+H⁺, notée (7) dont la constante d'équilibre est K_A . En effectuant une simple addition, on obtient la demi-équation rédox du couple HClO/Cl⁻ dont on connaît le potentiel standard E_3° . Par additivité des enthalpies libres standard, on trouve que $\Delta_r G_6^\circ + \Delta_r G_7^\circ = \Delta_r G_3^\circ$. Avec les expressions des enthalpies libres standard, on arrive à $-2\mathcal{F}E_6^\circ - RT \ln K_A = -2\mathcal{F}E_3^\circ$. En passant en log à base 10, on obtient $E_6^\circ - 0,03pK_A = E_3^\circ$. Cela nous permet de déterminer $E_6^\circ = 1,73\,\mathrm{V}$. Enfin, on trouve $K^\circ(T) = 10^{41} \gg 1$. Comme cette constante est très élevée, la réaction peut servir de support à un dosage.

- 17. Comme la stechiométrie de la réaction est de 1 pour 1 pour les entités évoquées, on a : $n_{CIO^-} = n_{l_2}$
- 18. La demi-équation électronique des ions thiosulfate est : $2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e^-$. On obtient aussi par simple addition le bilan du dosage en retour :

$$I_2 + 2 S_2 O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4 O_6^{2-}$$

- 19. On constate, en raison de la stœchiométrie de la réaction précédente que $n_{\mathsf{S}_2\mathsf{O}_3^{2-}} = 2n_{\mathsf{I}_2}$. En combinant avec la relation précédente sur les nombres de moles, on arrive à la relation $n_{\mathsf{S}_2\mathsf{O}_3^{2-}} = 2n_{\mathsf{CIO}^-}$. On a donc $n_{\mathsf{CIO}^-} = \frac{c_2V_E}{2} = 1,5 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$.
- 20. La quantité d'ions hypochlorite provient de $V_0=10\,\mathrm{mL}$ de la solution S_0 qui possède donc une concentration $c_0=0,15\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Comme pour obtenir S_0 , on avait effectué une dilution au 1/10, la solution de départ est donc de concentration en ions hypochlorite $1,5\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Pour vérifier l'étiquette du fabricant, il faut trouver le degré chlorométrique D. On utilise la loi des gaz parfaits. $1\,\mathrm{L}$ d'eau de Javel possède $1,5\,\mathrm{mol}$ d'ions $\mathsf{CIO^-}$ ce qui libère autant de moles de dichlore Cl_{2gaz} . On a donc un volume $V=\frac{nRT}{p}=\frac{1,5\times 8,3\times 273}{10^5}$. On trouve $V=\frac{1}{2}$ C'est un peu moins que la valeur fournie sur l'étiquette, l'eau de Javel s'est déjà un peu décomposée.
- 21. Il est bien sûr évident de voir que l'eau de javel doit être conservée à basse température. On peut toutefois le quantifier dans le cadre des courbes fournies. En effet, 3 mois cela fait environ 90 jours. Sur le graphique, la différence est considérable à 90 jours pour l'eau de Javel conservée à $20\,^{\circ}\text{C}$ où la concentration est encore d'environ $1,5\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (c'est d'ailleurs la valeur qui a été proposée pour faire le calcul du dosage...) alors que pour une température de $40\,^{\circ}\text{C}$, la concentration en ions hypochlorite est inférieure à $0,1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 22. L'énoncé évoque la loi d'Arrhénius : $k = A \exp{-\frac{E_a}{RT}}$. k est la constante de vitesse, A un facteur préexponentiel sans grande importance car on ne fera que comparer deux constantes de vitesse à des températures différentes, R est la constante molaire des gaz parfaits, T la température et E_a l'énergie d'activation. Cette dernière représente le seuil d'énergie qu'il faut fournir aux entités qui réagissent pour que la réaction s'effectue.
- 23. Cette question est une façon un peu détournée de faire réfléchir à l'ordre de la réaction. On sait que si la réaction est d'ordre 1 alors le temps de demi-réaction souvent noté $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale. Si on observe la courbe à $\theta = 30\,^{\circ}\text{C}$, on peut constater que la concentration initiale est divisée par 2 aux environs de 50 jours. Ensuite, cette concentration est à nouveau divisée par 2 à environ 100 jours. Enfin, on peut voir encore une division par 2 pour 150 jours. Cela est quand même caractéristique d'un ordre 1. En conclusion, on dira que la conservation de la solution concentrée suit le même processus que celle de la solution diluée. Dans ces conditions, autant proposer dans le commerce une solution concentrée dans la limite d'une éventuelle dangerosité pour l'utilisateur.

B. Le percarbonate de sodium

- **24.** On a $\Delta_r S^\circ = S_{\mathsf{H}_2\mathsf{O}}^\circ + \frac{1}{2} S_{\mathsf{O}_{2gaz}}^\circ S_{\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2}^\circ$. Le calcul donne $\Delta_r S^\circ = 30\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$. Le signe de l'entropie standard de réaction est positif : cela traduit une augmentation du désordre lorsque la réaction se déroule. Ceci est la conséquence de la production de gaz. Pour cette réaction, on a $\Delta_r n_{gaz} = +\frac{1}{2}$.
- **25.** Comme le dioxygène est un corps simple pris dans son état standard à savoir l'état gaz sous une pression $p = p^{\circ} = 1$ bar, son enthalpie standard de formation est nulle par convention. On a $\Delta_f H_{\mathcal{O}_{2gaz}}^{\circ} = 0$.
- **26.** Grâce à la loi de HESS, on écrit que $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{\mathsf{H}_2\mathsf{O}}^\circ + \frac{1}{2} \Delta_f H_{\mathsf{O}_2}^\circ \Delta_f H_{\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2}^\circ$. On trouve assez facilement que $\Delta_r H^\circ = -100\,\mathrm{kJ\cdot mol}^{-1}$. La réaction est exothermique.
- 27. On utilise la loi d'action des masses : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ avec $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ T \Delta_r S^\circ$. Cela permet de calculer la constante de la réaction en écrivant que : $K^\circ(T) = \exp(\frac{\Delta_r S^\circ}{R} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT})$. Comme $K^\circ = 1, 0 \times 10^{19} \gg 1$, l'eau oxygénée n'est pas stable du point de vue thermodynamique.
- **28.** On peut utiliser la loi de Van't Hoff $\frac{\mathrm{d} \ln K^{\circ}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2}$, comme la réaction est exothermique $\Delta_r H^{\circ} < 0$, une augmentation de température entraı̂ne une diminution de la constante d'équilibre. On favorise, alors, le sens indirect. On peut aussi proposer de raisonner avec la loi de modération de Van't Hoff, en disant qu'une

augmentation de la température est la conséquence d'un apport énergétique et que le système va tendre à consommer cette énergie en évoluant dans le sens endothermique qui est le sens indirect.

- **29.** On peut écrire le quotient réactionnel $Q=\frac{a_{\mathsf{H}_2\mathsf{O}}a_{\mathsf{O}_2}^{1/2}}{a_{\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2}}$. On a $a_{\mathsf{H}_2\mathsf{O}}=1$ puisque c'est le solvant et par conséquent le quotient réactionnel s'écrit : $Q=\frac{p_{\mathsf{O}_2}C^\circ}{p^\circ[\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2]}=\frac{pC^\circ}{p^\circ[\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2]}$ car la pression n'est due qu'au dioxygène. Si on augmente p, on voit que le quotient réaction Q augmente, on va avoir $Q>K^\circ(T)$. Le système va réagir pour évoluer vers l'état d'équilibre et donc faire diminuer le quotient réactionnel en se déplaçant dans le sens indirect. On peut aussi utiliser le fait que $\Delta_r n_{gaz}=\frac{1}{2}>0$. Par la loi de modération de LE CHÂTELIER, on aura une évolution dans le sens qui produit moins de gaz lors d'une augmentation de pression. On trouve bien à nouveau le sens indirect.
- **30.** Pour minimiser la décomposition de l'eau oxygénée, il faut opérer à T et p élevées. On favorise thermodynamiquement le sens indirect. Ces conditions ne sont pas évidentes à réunir pour des raisons économiques et aussi pour des raisons de sécurité!

Aspect cinétique

- 31. Un catalyseur est une entité qui <u>accélère</u> la réaction sans intervenir dans le bilan réactionnel. Il est régénéré après avoir participé au processus réactionnel.
 - 32. Le catalyseur agit sur l'énergie d'activation en la diminuant, voir le schéma de la figure 2.

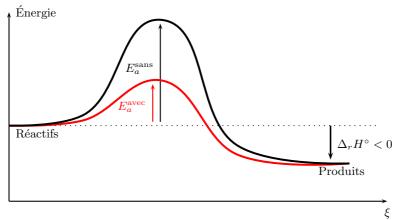


FIGURE 2 – Influence du catalyseur sur l'énergie d'activation

- 33. Ici, c'est une catalyse entre un métal à l'état solide et une solution aqueuse à l'état liquide, on dira que c'est une catalyse solide-liquide.
- **34.** Par définition de l'ordre d'une réaction, on a $v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k [H_2O_2]^{\alpha}$ où α est l'ordre de la réaction et k la constante de vitesse qui ne dépend que de la température.
- **35.** L'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée est alors $\frac{\text{d}[\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2]}{\text{d}t} + k \left[\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2\right] = 0.$ La solution est de la forme $[\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2] = \left[\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2\right]_0 \exp{-kt}$ que l'on peut linéariser en passant à la version logarithmique : $\boxed{\ln{\left[\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2\right]} = \ln{\left[\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2\right]_0 kt}}.$
 - **36.** Pour un ordre 2, on a rapidement $\frac{d[\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2]}{[\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2]^2} = -k\mathrm{d}t$ qui s'intègre selon : $\frac{1}{[\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2]} = \frac{1}{[\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2]_0} + kt$
- 37. Pour déterminer l'ordre de la réaction, on effectue le tracé du graphique $\ln [\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2] = f(t)$ et celui de $\frac{1}{[\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2]} = g(t)$ afin de voir celui qui a le meilleur coefficient de corrélation. Ceci, c'est bien sûr possible lorsque la calculatrice est autorisée. Ici, on peut tracer sur la copie les deux courbes rapidement. Cela devrait suffire pour choisir un ordre entre 1 et 2. Maintenant, si l'on regarde le tableau des valeurs proposées, on voit très clairement que pour le graphique $\frac{1}{[\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2]} = g(t)$ ce n'est pas linéaire du tout, la courbe augmente de plus en plus vite au cours du temps. Il suffit de comparer les écarts pour des durées identiques. Quand on fait la même chose pour $\ln [\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2] = f(t)$, on a quelque chose de beaucoup plus régulier. Une conclusion sans équivoque s'impose : la réaction est d'ordre 1. On utilise donc $\ln [\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2]_{35} = \ln [\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2]_0 kt_{35}$. Cela donne $2, 1 = k \times 35$. On en déduit la valeur de la constante de vitesse $k = 0,06 \, \mathrm{min}^{-1}$.
- **38.** Le temps de demi-réaction est le temps qu'il aura fallu pour que la moitié de l'eau oxygénée soit décomposée. On écrit alors $[\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2] = \frac{1}{2} \left[\mathsf{H}_2\mathsf{O}_{20} \right] = \exp{-kt_{1/2}}$. On a donc $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$. On trouve que $t_{1/2} \simeq 12 \, \mathrm{min}$.
- **39.** On peut encore déterminer graphiquement ce temps de demi-réaction à partir du graphique $[H_2O_2] = h(t)$. Il suffit de tracer une courbe grâce aux points que l'on possède et rechercher le moment où $[H_2O_2] = \frac{1}{2} [H_2O_2]_0$.

On peut aussi tracer la tangente au graphique à la date t=0, l'intersection avec l'asymptote donne le temps caractéristique $\tau=\frac{1}{k}$. On peut ainsi conclure avec $t_{1/2}=\tau \ln 2$.

40. Si la réaction avait été réalisée à une température plus élevée, la constante k de vitesse aurait été plus grande et la temps de demi-réaction $t_{1/2}$ plus faible.

Problème nº 2 – Gouttes de pluie

X PC 2016

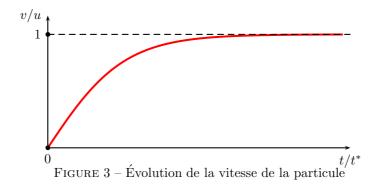
A. Chute d'une goutte d'eau

- 1. Il est raisonnable de proposer $r = 1 \text{ mm et } v = 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- **2.** La goutte d'eau tombe sous l'effet de son poids $\rho_e \frac{4}{3}\pi r^3 g \vec{e}_x$, elle subit la poussée d'Archimède due à l'air $-\rho_a \frac{4}{3}\pi r^3 g \vec{e}_x$ et la force de traînée fournie : $\vec{F} = -\frac{1}{2}C_x\rho_a\pi r^2v^2 \vec{e}_x$.
- 3. Dans le référentiel terrestre supposé galiléen le temps de la chute, on écrit la relation de la Dynamique que l'on projette sur l'axe Ox, on donc $\rho_e \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = (\rho_e \rho_a) \frac{4}{3}\pi r^3 g \frac{1}{2}C_x\rho_a\pi r^2v^2$. On obtient donc $\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = \frac{\rho_e \rho_a}{\rho_e} g \frac{3C_x\rho_a}{8\rho_e r}v^2$. Comme $\rho_e \gg \rho_a$, on peut négliger la poussée d'Archimède. En divisant par g, on obtient

l'équation différentielle $\frac{1}{g}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=1-\frac{v^2}{u^2}$ avec $u=\sqrt{\frac{8\rho_e rg}{3C_x\rho_a}}$. Si on se situe en régime permanent, on obtient v=u.

La vitesse u est donc la vitesse limite de chute. Comme on le verra ensuite, la goutte d'eau est très rapidement en mouvement de chute rectiligne et uniforme.

- 4. On peut écrire l'équation différentielle sous la forme $\frac{1}{g}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=(1+\frac{v}{u})(1-\frac{v}{u})$ ce qui permet d'écrire que $\frac{\mathrm{d}v}{(1+\frac{v}{u})(1-\frac{v}{u})}=g\mathrm{d}t$. Or, on a $\frac{1}{(1+\frac{v}{u})(1-\frac{v}{u})}=\frac{\alpha}{1+\frac{v}{u}}+\frac{\beta}{1-\frac{v}{u}}$. En réduisant au même dénominateur et en comparant les deux expressions, on arrive $\alpha=\beta=\frac{1}{2}$. On transforme alors l'équation à intégrer pour obtenir $\frac{\frac{\mathrm{d}v}{u}}{1+\frac{v}{u}}+\frac{\frac{\mathrm{d}v}{u}}{1-\frac{v}{u}}=\frac{2g}{u}\mathrm{d}t$. L'intégration passe par les logarithmes et conduit à $\frac{u+v}{u-v}=\exp\frac{2g}{u}t$ en tenant compte bien sûr d'une vitesse initiale nulle. On arrive finalement à l'expression de la vitesse : $v=u\frac{\exp\frac{2g}{u}t-1}{\exp\frac{2g}{u}t+1}$.
- 5. L'allure de l'évolution $v/u = f(t/t^*)$ où $t^* = \frac{u}{2g}$ est fournie à la figure 3. Avec la rapidité de croissance des exponentielles, on peut voir que l'atteint très rapidement la vitesse limite u.



- **6.** La durée pour atteindre la vitesse limite est de l'ordre de quelques t^* , prenons par exemple $5t^*$. On peut dire que l'ordre de grandeur la longueur caractéristique est fixée par le produit de la vitesse limite et de la durée $t^* \simeq 0, 5$ s. On peut donc poser $H^* = 5ut^*$. On trouve $u = 8, 9 \, \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ et $H^* \simeq 20 \, \text{m}$. Tous les calculs ont été réalisés avec $r = 1 \, \text{mm}$.
- 7. Les calculs ont été réalisés à la question précédente. Peu de temps après avoir quitté le nuage, la goutte d'eau a atteint sa vitesse limite.

B. Effort mécanique

8. I est la hauteur d'eau qui se forme par unité de temps. Si on raisonne pour une surface S, le volume d'eau par unité de temps sera $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = SI = S\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t}$. La densité de courant de gouttes d'eau est $j = N_0 u$, c'est la quantité de gouttes d'eau qui traversent une section unité par unité de temps, j s'exprime en $\mathrm{m}^{-2} \cdot \mathrm{s}^{-1}$. Le flux de gouttes d'eau est $jS = N_0 uS$ correspond au nombre de gouttes d'eau arrivant sur la surface S par unité de temps. On a donc un volume d'eau arrivant par unité de temps qui est $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = N_0 u S \frac{4}{3} \pi r_0^3 = IS$. On en déduit

que : $I = \frac{4}{3}\pi r_0^3 N_0 u$. Pour faire l'application numérique, il faut recalculer u car le rayon proposé est moitié de celui pris au début de l'énoncé. On trouve $u=6,3\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$. On en déduit que $N_0=\frac{3I}{4\pi r_0^3 u}=3,1\times 10^3\,\mathrm{m^{-3}}$.

- 9. Si le volume disponible pour N_0 gouttes d'eau est $V = 1 \,\mathrm{m}^3$ et d_0 la distance moyenne entre deux gouttes. on peut considérer que chaque goutte dispose d'un volume d_0^3 et par conséquent, on a la relation $N_0 d_0^3 = 1$ On trouve $d_0 = \left(\frac{1}{N_0}\right)^{1/3} = 7,7 \,\text{cm}.$
- ${f 10.}$ Le domaine de précipitation (atmosphère et gouttes) intercepté par le pare-brise entre les instants t et t+dt est un cylindre de hauteur udt et de section ℓh inclinée d'un angle α par rapport à la section droite, c'est-à-dire, à la section perpendiculaire à la vitesse $u\vec{e}_x$, voir le schéma de la figure 4.

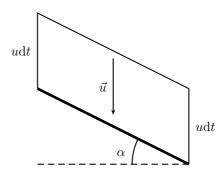


FIGURE 4 – Pluie interceptée par le pare-brise

- 11. Les gouttes d'eau qui frappent le pare-brise entre les dates t et t+dt sont contenues dans le volume $dV = h\ell udt\cos\alpha$. Il y en a donc $N_0h\ell udt\cos\alpha$. Pour chaque goutte d'eau, on une quantité de mouvement initiale $\rho_e \frac{4}{3} \pi r_0^3 \vec{u}$ et une quantité de mouvement finale difficile à évaluer mais l'eau s'écoule assez lentement sur le pare-brise. Pour simplifier, on néglige la quantité de mouvement finale. La variation de quantité de mouvement d'une goutte d'eau est donc $-\rho_e \frac{4}{3}\pi r_0^3 \vec{u}$. Pour l'ensemble des gouttes d'eau, la variation de quantité de mouvement est donc $d\vec{p}_{tot} = -\rho_e \frac{4}{3}\pi r_0^3 N_0 H \ell u^2 \cos \alpha \vec{e}_x dt$. La force due au pare-brise et subie par l'ensemble des gouttes d'eau est : $\frac{\mathrm{d}\vec{p}_{tot}}{\mathrm{d}t} = -\rho_e \frac{4}{3}\pi r_0^3 N_0 H \ell u^2 \cos\alpha \vec{e}_x$. Par le principe des actions réciproques, la force exercée par la pluie sur le pare-brise est l'opposé de celle que nous venons de calculer. On a donc bien la forme proposée en écrivant que $k = N_0 \frac{4}{3} \pi r_0^3$. Puisque N_0 est un nombre par unité de volume et que $\frac{4}{3} \pi r_0^3$ est un volume, on en déduit que kne possède pas de dimension.
- 12. On trouve $F_0 = 1.5 \times 10^{-2} \,\mathrm{N}$. C'est une force très faible, il est rare que la pluie ait des effets mécaniques au contraire de la grêle pour laquelle les grêlons ont un taille et donc une masse beaucoup plus importante et aussi une vitesse plus élevée que les gouttes de pluie.
- 13. Pour un avion de ligne, on a une vitesse de l'ordre de $1000 \, \mathrm{km} \cdot \mathrm{h}^{-1}$, il faut environ une heure pour aller de Nice à Lille ou de Nantes à Strasbourg (à partir de quel aéroport?...). Cela correspond à $W = 280 \,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$
- 14. Il faut composer les vitesses. La vitesse de la pluie par rapport au sol est $u\vec{e}_x$, la vitesse du sol par rapport à l'avion est l'opposé de la vitesse de l'avion par rapport au sol, c'est-à-dire que cette vitesse est $-W\vec{e}_{u}$. La vitesse de la pluie par rapport à l'avion est donc la somme des deux vitesses précédentes : $u\vec{e}_x - W\vec{e}_y$. Compte tenu du fait que $W \gg u$, on pourra dire que la vitesse de la pluie arrivant sur le pare-brise est $-W\vec{e}_{y}$. Les gouttes d'eau sont contenues dans un volume de section droite $\ell h \sin \alpha$ puisque l'orientation est tournée de 90 $^\circ$ et toujours de longueur donnée par la distance parcourue pendant dt à savoir Wdt.
- 15. Par rapport au premier calcul que l'on a effectué, il suffit de permuter les rôles de $\cos \alpha$ pour $\sin \alpha$ et ensuite celui de u pour W et enfin le vecteur unitaire \vec{e}_x sera remplacé par $-\vec{e}_y$. La force subie par le pare-brise
- devient $\vec{F} = -k\rho_e S \sin \alpha W^2 \vec{e}_y$.

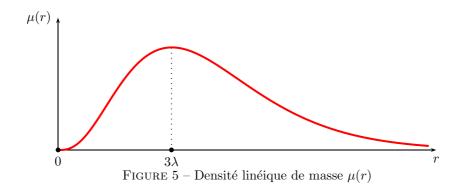
 16. Comme $\sin \alpha = \cos \alpha$, on a $F = F_0 \left(\frac{W}{u}\right)^2$. On trouve une force $F = 30 \,\mathrm{N}$. C'est un peu plus élevé qu'avant puisque la vitesse est plus grande mais cela ne représente pas une force importante sur le pare-brise.

C. Distribution du rayon des gouttes

- 17. On doit nécessairement avoir $N_0 = \int_0^\infty n(r) dr = n_0 \int_0^\infty \exp{-\frac{r}{\lambda}} dr$. On trouve dans un premier temps que $N_0 = n_0 [-\lambda \exp{-\frac{r}{\lambda}}]_0^\infty = n_0 \lambda$. On peut donc conclure que : $N_0 = n_0 \lambda$.
- **18.** La probabilité $P(r \le \lambda) = \int_0^{\lambda} dP(r) = \frac{n_0}{N_0} \int_0^{\lambda} \exp{-\frac{r}{\lambda}} dr$. On trouve : $P(r \le \lambda) = 1 \frac{1}{e}$. Pour les rayons au-delà de λ , on a la probabilité complémentaire à 1. C'est donc $P(r > \lambda) = \frac{1}{e}$. On voit dans cette loi que la

probabilité est de 63% jusqu'à λ et de 37% au-delà. Les petits rayons par rapport à λ sont plus représentés que les grands.

- 19. Le rayon moyen est donné par le calcul $\langle r \rangle = \int_0^\infty r \mathrm{d} P(r)$. On a donc $\langle r \rangle = \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty r \exp{-\frac{r}{\lambda}} \mathrm{d} r$. On pose $u = \frac{r}{\lambda}$. On peut alors écrire que $\langle r \rangle = \lambda \int_0^\infty u \exp{-u} \mathrm{d} u$. On peut donner le résultat de cette intégrale grâce au formulaire fourni par l'énoncé mais il est bon de savoir la calculer par une intégration par partie. On pose $f = u, \ f' = 1, \ g' = \exp{-u}$ et donc $g = -\exp{-u}$. On a donc $\langle r \rangle = \lambda \left([-u \exp{-u}]_0^\infty + \int_0^\infty \exp{-u} \mathrm{d} u \right)$. Le calcul est simple finalement, on trouve : $\overline{\langle r \rangle = \lambda}$. Le probabilité est deux fois plus forte pour les rayons inférieurs au rayon moyen que pour les rayons supérieurs. On illustre là un fait courant la moyenne n'est pas la médiane des rayons car les rayons grands pèsent moins dans la moyenne que les petits rayons.
- **20.** On a n(r)dr = dN est le nombre de gouttes de rayon compris entre r et r + dr. $dM(r) = \rho_e \frac{4}{3}\pi r^3 dN$ est donc la masse de ces gouttes.
 - **21.** on a $\mu(r) = \rho_e n_0 \frac{4}{3} \pi r^3 \exp{-\frac{r}{\lambda}}$. L'allure de la fonction est donnée à la figure 5.



- **22.** Le rayon des gouttes dont la contribution à la masse totale (par unité de volume) est la plus importante est obtenu en dérivant l'expression $f(r) = r^3 \exp{-\frac{r}{\lambda}}$. On a $\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r} = 3r^2 \exp{-\frac{r}{\lambda}} \frac{r^3}{\lambda} \exp{-\frac{r}{\lambda}}$. On voit facilement que $\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r} = 0$ pour : $r = 3\lambda$.
- 23. La masse moyenne des gouttes est donnée par $\langle m \rangle = \int_0^\infty \rho_e \frac{4}{3} \pi r^3 \mathrm{d} P(r)$. Lorsqu'on utilise la loi de probabilité, cela revient à écrire $\langle m \rangle = \rho_e \frac{4}{3} \pi \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty r^3 \exp{-\frac{r}{\lambda}} \mathrm{d} r$. On effectue toujours le même changement de variable pour arriver à $\langle m \rangle = \rho_e \frac{4}{3} \pi \lambda^3 \int_0^\infty u^3 \exp{-u} \mathrm{d} u$. Avec l'aide de l'énoncé, on obtient la valeur de l'intégrale $\int_0^\infty u^3 \exp{-u} \mathrm{d} u = 3! = 6$. Finalement, la masse moyenne des gouttes d'eau est : $\boxed{\langle m \rangle = \rho_e 8 \pi \lambda^3}$.
 - **24.** La masse d'une goutte de rayon $\langle r \rangle = \lambda$ est $m_{r_{moy}} = \rho_e \frac{4}{3} \pi \lambda^3$. On constate facilement que : $\sqrt{\langle m \rangle} = 6 m_{r_{moy}}$.
- **25.** Il faut comprendre que le rôle de $N_0 r_0^3$ dans la loi où toutes les gouttes ont le même rayon est maintenant joué par $\int_0^\infty r^3 \mathrm{d}N$. On va donc calculer cette intégrale : $\int_0^\infty r^3 \mathrm{d}N = \frac{N_0}{\lambda} \int_0^\infty r^3 \exp{-\frac{r}{\lambda}} dr$. On retrouve le même calcul que pour la masse moyenne. On trouve facilement que $\int_0^\infty r^3 \mathrm{d}N = N_0 \lambda^3 6$. On remplace dans l'expression de la force pour écrire $\vec{F}_D = -6QN_0\lambda^3\vec{e}_y$.
- **26.** Le rapport demandé est tout simplement $\varphi = |F_D|/|F| = 6$. En effet, on prend un rayon moyen $\langle r \rangle = r_0 = \lambda$.
- 27. La force exercée est donc 6 fois plus importante, on a $F_d = 6 \times 30 = 180 \,\mathrm{N}$. C'est un peu plus conséquent qu'avant puisque cela correspond au poids d'une masse $m = 18 \,\mathrm{kg}$. On maintient une pression de $p_0 = 1 \,\mathrm{bar}$ à l'intérieur de l'avion alors qu'à l'extérieur à l'altitude de vol, elle est sans doute de l'ordre du dixième de la pression atmosphérique. On néglige la pression extérieure. La pression intérieure est responsable d'une force $p_0 \ell h$. En transposant la pression en PASCAL, on obtient une force de $5 \times 10^4 \,\mathrm{N}$ qui est très grande devant la force due à la pluie.
- **28.** La loi de Marshall-Palmer est $n(r) = n_0 \exp{-\frac{r}{\lambda}}$. On a donc $\ln n = \ln n_0 \frac{r}{\lambda}$. On peut passer au logarithme à base 10. On a $\log n = \log n_0 \frac{r}{\lambda \ln 10}$. Pour que la distribution modèle proposée fonctionne, il faudrait avoir des droites décroissantes sur le graphique. C'est assez satisfaisant sauf pour les rayons faibles.
- 29. Le plus faible régime de précipitation est celui pour lequel n(r) possède les plus petites valeurs et surtout pour lequel la surface sous la courbe (intégrale) est la plus petite car cela traduit le plus petit nombre de gouttes. C'est donc le régime e) de la figure proposée. En traçant une droite sur la partie des rayons supérieurs à 1 mm, on trouve $n_0 = 10^3$ en m⁻³· mm⁻¹. Pour trouver λ , il faut raisonner sur la pente. On voit que pour $r_1 = 2$ mm,

on a $\log n = \log 100 = 2$ alors que pour $r_2 = 6$ mm, on trouve $\log n = \log 0, 01 = -2$. On a donc $4 = \frac{r_2 - r_1}{\lambda \ln 10}$. On en déduit que $\lambda \simeq 0, 45$ mm, ce qui est relativement en accord avec le fait que l'énoncé nous ait fait écrire $\lambda = r_0 = 0, 5$ mm.

- **30.** Le rayon moyen $\langle r \rangle = \lambda = 0,45$ mm. On en déduit facilement que $N_0 = n_0 \lambda = 450$. Ici, on est nettement en-dessous de la première évaluation effectuée dans le début de l'étude pour laquelle on avait $N_0 = 3,1 \times 10^3$.
- 31. Comme on l'a déjà dit, la loi de distribution de MARSHALL-PALMER n'est pas adaptée aux faibles rayons des gouttes d'eau et donc aux petites gouttes d'eau et le rayon moyen est nettement inférieur au rayon médian (50% de probabilité d'être en-dessous et 50% d'être au-dessus). Pour le rayon moyen, on a donc des chances d'avoir un résultat assez correct puisque le poids des grosses gouttes est moindre. Pour le calcul de $N_0 = n_0 \lambda$, on a deux sources d'erreurs puisque le modèle détermine n_0 et λ . Pour la force, c'est sans doute encore plus incertain puisque cette force évolue en $N_0 \lambda^3$, le terme λ^3 provoque des erreurs importantes. Je pense que la valeur la moins incertaine est : $\langle r \rangle = \lambda$.