

DS6 : Mécanique et chimie

- Durée : 4h.
- La calculatrice est autorisée.
- Chaque réponse doit être justifiée.
- Même lorsque ça n'est pas précisé, toute application numérique doit être précédée d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé.

Exercice 1 : LA PLUIE

I – Vitesse des gouttes de pluie

On s'intéresse à la chute dans l'air d'une goutte d'eau de diamètre D et de masse volumique $\rho = 1,0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. On prendra pour l'air une masse volumique égale à $\rho_a = 1,3 \text{ kg m}^{-3}$.

Le référentiel terrestre est supposé galiléen. L'axe Oz est vertical descendant. L'accélération de la pesanteur vaut $\vec{g} = g\vec{e}_z$ avec $g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$.

1. Définir un référentiel galiléen.
2. Exprimer le poids d'une goutte d'eau en fonction de D , ρ et g . Faire l'application numérique pour une goutte de 3 mm de diamètre.
3. Exprimer l'intensité de la poussée d'Archimède sur la goutte d'eau. Calculer sa valeur numérique pour une goutte de 3 mm de diamètre et justifier qu'on pourra la négliger dans la suite de l'exercice.

I.1 – Chute libre

On commence par négliger les frottements de l'air sur la goutte.

4. Déterminer l'équation différentielle vérifiée par l'altitude $z(t)$ de la goutte d'eau.
5. Résoudre l'équation différentielle. On prendra $z(0) = 0$, c'est-à-dire que l'origine du repère est placée au point de départ de la goutte, dans le nuage.
6. Déterminer le temps de chute t_c de la goutte d'eau en fonction de l'altitude h du nuage, ainsi que la vitesse de la goutte lorsqu'elle atteint le sol. Faire les applications numériques en estimant une valeur raisonnable de h .

I.2 – Frottements fluides

On admet que la seule autre force mise en jeu est la force de frottement, due à l'air, proportionnelle au carré de la vitesse v de la goutte. Elle s'écrit :

$$\vec{F}_{\text{frott}} = -C\pi\rho_a D^2 v^2 \vec{e}_z \quad \text{avec} \quad C = 6,0 \times 10^{-2} \quad (1)$$

7. Vérifier l'homogénéité de l'équation (1).
8. Expliquer qualitativement pourquoi la goutte d'eau finira par atteindre une vitesse limite \vec{v}_{lim} .
9. Montrer que la vitesse limite s'écrit

$$\vec{v}_{\text{lim}} = K\sqrt{D}\vec{e}_z \quad (2)$$

où K est un coefficient à exprimer en fonction de ρ , ρ_a , C et de g . Calculer la vitesse limite pour des diamètres égaux à 1 mm, 3 mm et 5 mm.

10. Expliquer comment les résultats obtenus montrent qu'il est nécessaire de prendre en compte les frottements fluides pour étudier une goutte de pluie.

Gunn et Kinzer ont mesuré en 1949 avec précision des vitesses limites de gouttes de différents diamètres. Les résultats de leurs mesures avec les barres d'incertitudes sont reportés sur la figure 1 ainsi que la représentation de la relation 2 en trait plein.

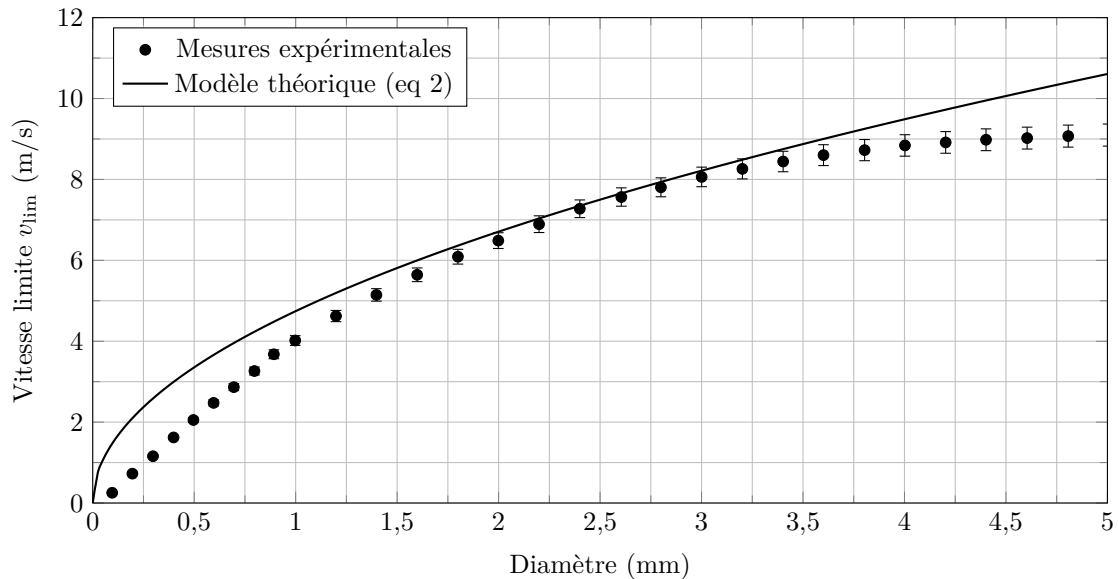


FIGURE 1 – Influence du diamètre de la goutte sur la vitesse limite

11. Pour quelle(s) raison(s) le modèle théorique obtenu à la question 9 n'est-il pas validé pour toutes les tailles de gouttes ?

II – Disdromètre à impact

Selon les précipitations, la taille des gouttes de pluie est très variable. La distribution des tailles de goutte, qui renseigne sur les événements météorologiques, doit souvent être mesurée. On utilise pour cela un disdromètre (« *Distribution of Drops Meter* »).

On suppose dans cette partie que la vitesse limite atteinte par une goutte de diamètre D qui tombe dans l'atmosphère est donnée par la relation :

$$\vec{v}_{lim} = K\sqrt{D}\vec{e}_z \quad \text{avec} \quad K = 150 \text{ m}^{1/2}\text{s}^{-1} \quad (3)$$

Il existe deux types de disdromètres : le plus ancien est le distromètre à impact (figure 2).

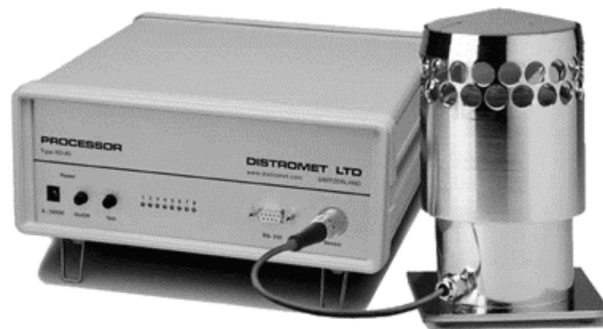


FIGURE 2 – Disdromètre Joss-Waltvogel.

Il se compose d'une platine sensible recevant les gouttes de pluie de masse $m(D)$ ayant atteint leur vitesse limite et d'un système de traitement permettant la mesure de celle-ci.

On modélise la platine par un disque plan horizontal, de rayon R et de masse M , relié à un support fixe par l'intermédiaire d'une suspension, modélisée par un système masse-ressort amorti.

On note k la raideur du ressort liant la platine au support, ℓ_0 sa longueur à vide et λ le coefficient de frottement traduisant l'amortissement du disque : la force de frottement, qui s'oppose à la vitesse de la platine, s'écrit donc $\vec{f} = -\lambda\vec{v}_{platine}$.

La goutte exerce, lors de son impact sur la platine, une force $\vec{F}(t) = F(t)\vec{e}_z$ verticale sur celle-ci.

Le référentiel lié au support est supposé galiléen.

Le déplacement de la platine du disdromètre par rapport à sa position d'équilibre est $Z(t)$ (figure 3).

On considérera qu'une fois qu'une goutte a impacté le disdromètre, elle est évacuée de la platine (qui possède en réalité une légère pente). La goutte n'intervient donc que par la force \vec{F} qu'elle impose lors de l'impact, et pas par son poids une fois l'impact terminé.

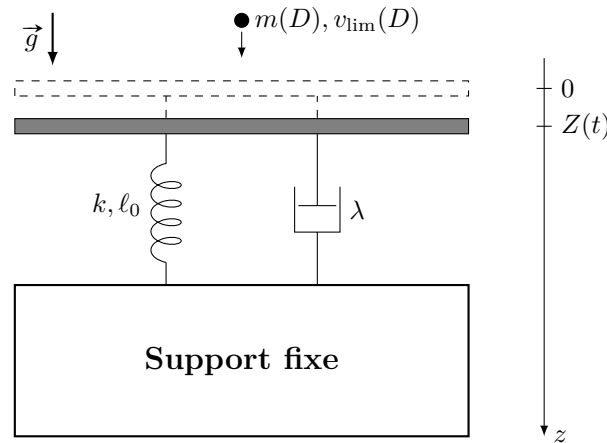


FIGURE 3 – Modélisation du disdromètre à impact à platine.

12. Déterminer la longueur $\ell_{\text{éq}}$ du ressort à l'équilibre de la platine, sans impact de goutte.
13. Montrer que l'équation liant $Z(t)$ à $F(t)$ est :

$$\frac{d^2 Z(t)}{dt^2} + \gamma \frac{dZ(t)}{dt} + \beta Z(t) = \frac{F(t)}{M} \quad (4)$$

et exprimer les coefficients γ et β en fonction de k , M et de λ .

14. Donner les expressions en fonction de β et γ , puis de k , M et λ , de la pulsation propre ω_0 et du facteur de qualité Q de l'oscillateur modélisé par ce système.

La force $F(t)$ est modélisée par :

$$F = F_0 = m(D) \frac{v_{\text{lim}}(D)}{\tau(D)} \quad \text{pour } 0 < t < \tau$$

$$= 0 \quad \text{pour } t > \tau \quad (5)$$

15. Donner la signification physique de τ et justifier que son ordre de grandeur est $\tau(D) \approx \frac{D}{v_{\text{lim}}(D)}$.
On utilise en pratique un facteur correctif $\xi = 0,65$ tel que

$$\tau(D) = \xi \frac{D}{v_{\text{lim}}(D)} \quad (6)$$

Calculer τ pour $D = 2,5$ mm.

16. On se place à $0 \leq t \leq \tau(D)$ et on souhaite que la réponse du disdromètre soit la plus rapide possible, c'est-à-dire que le système doit être en régime critique. Quelle doit être la relation entre les coefficients β et γ ? Pour les questions suivantes, on se place dans ce cas.
17. Le système étant à l'équilibre avant la chute de la goutte, montrer que la réponse du disdromètre s'écrit alors pour $0 \leq t \leq \tau$:

$$Z(t) = \frac{F_0}{k} \left[1 - \left(1 + \gamma \frac{t}{2} \right) e^{-\gamma t/2} \right] \quad (7)$$

18. Comment choisir γ pour réaliser $Z(\tau) = \frac{F_0}{k}$? Montrer alors que $Z(\tau)$ est proportionnel à D^α et donner la valeur de α .
19. Tracer l'allure de $Z(t)$ pour $0 \leq t \leq 2\tau$.
20. Comment la mesure de $Z(t)$ permet-elle de connaître D ?

On souhaite dimensionner la platine du disdromètre de manière à ce que les impacts des gouttes de pluie puissent être captés individuellement. Pour cela, il ne faut pas qu'il y ait en moyenne plus d'une goutte qui tombe sur la platine pendant la durée 2τ d'un impact.

On considère une averse dont toutes les gouttes ont le même diamètre D , tombent à la vitesse $v_{\text{lim}}(D)$ et sont réparties en volume de manière homogène avec une densité volumique N .

La vitesse limite atteinte par une goutte de diamètre D qui tombe dans l'atmosphère est donnée par l'équation (3) et la durée de l'impact est donnée par l'équation (6) avec $\xi = 0,65$.

21. Exprimer le nombre de gouttes G tombant sur la surface S du disdromètre pendant la durée 2τ d'un impact, en fonction de N , S , D et de ξ . On pourra remarquer que les gouttes qui tombent sur la surface S pendant la durée 2τ sont initialement contenues dans un cylindre dont on déterminera le volume.

22. En déduire l'expression de la surface maximale S_{\max} du capteur du disdromètre permettant d'éviter des chevauchements du signal dus à deux impacts successifs.

Exercice 2 : LE NICKEL DE SABATIER

Dès 1897, P. SABATIER étudie la réaction entre le dihydrogène et l'éthylène sur le nickel, le cobalt et le fer fraîchement réduits avant emploi et maintenus à 300 °C. Il obtient à chaque fois un gaz renfermant une forte proportion d'éthane, et constate que le métal ne s'altère pas et qu'il peut être utilisé indéfiniment.

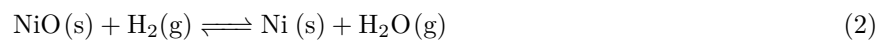
Puis s'intéressant plus en détail à l'action du nickel, il note son action catalytique, et propose une méthode permettant d'obtenir du nickel pur et finement divisé : le « nickel de SABATIER ».

Ce catalyseur est obtenu en deux étapes, à partir du carbonate de nickel :

- Étape 1 : dissociation thermique du carbonate de nickel



- Étape 2 : réduction de l'oxyde de nickel :



I – Étude thermodynamique de l'étape 1

La réaction (1) est effectuée à la température de 298 K. À cette température, la constante d'équilibre de la réaction est $K_1^\circ = 5,77 \times 10^{-2}$. Les gaz seront assimilés à des gaz parfaits de constante $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

- Énoncer le critère général d'évolution d'un système chimique. On introduit $\text{NiCO}_3(\text{s})$ et $\text{NiO}(\text{s})$. Quel est le sens d'évolution du système ?
- On suppose que la réaction (1) atteint un état d'équilibre. En déduire la quantité de dioxyde de carbone à l'équilibre formée dans un réacteur de volume constant $V = 1,00 \text{ l}$.
- Partant d'un état d'équilibre de la réaction (1), on ajoute du $\text{CO}_2(\text{g})$ à volume et température constants. Prévoir le sens d'évolution de cette réaction.
- Partant d'un état d'équilibre de la réaction (1), on augmente le volume V du réacteur à température constante. Prévoir le sens d'évolution de cette réaction.
- Déterminer le volume maximal V_{\max} du réacteur pour que le système soit à l'équilibre à partir d'une quantité de matière $n_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de $\text{NiCO}_3(\text{s})$.

II – Étude thermodynamique de l'étape 2 (indépendamment de l'étape 1)

- À 573 K, la constante de l'équilibre (2) vaut $K_2^\circ = 530$. Déterminer les valeurs des pressions partielles en dihydrogène et en vapeur d'eau à l'équilibre, si on maintient la température et la pression totale constantes ($T = 573 \text{ K}$ et $P_{\text{tot}} = 1,50 \text{ bar}$).

III – Étude du précurseur : le carbonate de nickel $\text{NiCO}_3(\text{s})$

On donne à 298 K :

$$\text{p}K_{a1}(\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-) = 6,3 \quad \text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3 \quad (3)$$

Le précurseur utilisé lors de la préparation du nickel de SABATIER est du carbonate de nickel, $\text{NiCO}_3(\text{s})$.

C'est un sel peu soluble dont le produit de solubilité est K_s tel que : $\text{p}K_S(\text{NiCO}_3(\text{s})) = 8,2$ à 298 K. On se propose d'étudier l'influence du pH sur sa solubilité ainsi que les propriétés acido-basiques des ions carbonate.

On considérera dans toute cette partie que l'hydroxyde de nickel ne précipite pas.

- Représenter le diagramme de prédominance de l'ion carbonate CO_3^{2-} , de l'acide hydrogénocarbonate HCO_3^- et du dioxyde de carbone $\text{CO}_2(\text{aq})$. Quelle espèce prédomine à $\text{pH} = 12$?
- Calculer la solubilité s (en mol l^{-1}) du carbonate de nickel dans une solution dont le pH est fixé à 12.
- Soit s' la solubilité du carbonate de nickel dans une solution dont le pH est maintenu à 12 et qui contient $c_0 = 0,50 \text{ mol l}^{-1}$ d'ions nickel. Comparer qualitativement s et s' , puis calculer s' .

On ajoute un acide fort dans une solution de carbonate de nickel.

10. Expliquer qualitativement l'évolution de la solubilité de $\text{NiCO}_3(\text{s})$ lorsque le pH diminue. On supposera qu'il n'y a pas de dégagement de $\text{CO}_2(\text{g})$ et on négligera la variation de volume du milieu réactionnel lors de l'ajout de l'acide fort.
11. Expliquer succinctement pourquoi la solubilité s du carbonate de nickel vérifie la relation suivante à l'équilibre :

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2(\text{aq})] = [\text{Ni}^{2+}] \quad (4)$$

12. Utiliser la relation précédente pour montrer que la solubilité s du carbonate de nickel en solution aqueuse est donnée par la relation :

$$\frac{s^2}{c^{\circ 2}} = K_s \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a2}K_{a1}} \right) \quad \text{avec} \quad h = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}/c^{\circ} \quad (5)$$

13. La courbe $\text{ps} = -\log(s/c^{\circ})$ en fonction du pH est représentée sur la figure 1. Retrouver les pentes des portions de droites notées a , b et c .

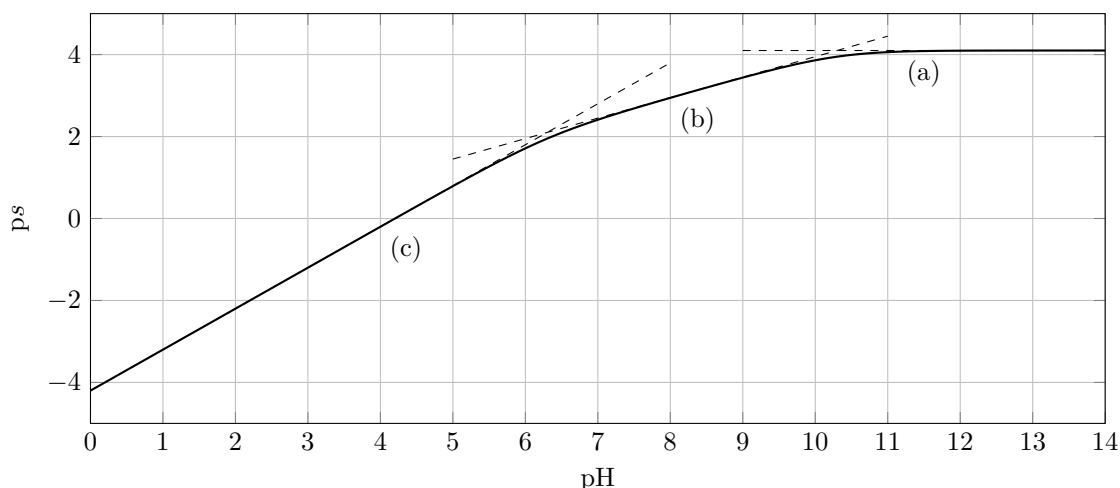


FIGURE 1 – Évolution de la solubilité du carbonate de nickel NiCO_3 en fonction du pH.

IV – Dosage pH-métrique des ions carbonate

On se propose de réaliser le titrage pH-métrique d'une solution contenant les ions carbonate à la concentration C_b inconnue. Le volume de prise d'essai est $V_b = 10,0 \text{ ml}$, la solution titrante est une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,160 \text{ mol l}^{-1}$. On donne la courbe $\text{pH} = f(V)$ sur la figure 2, où V désigne le volume d'acide chlorhydrique versé ainsi que les courbes de distribution des espèces acido-basiques : $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$, $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$.

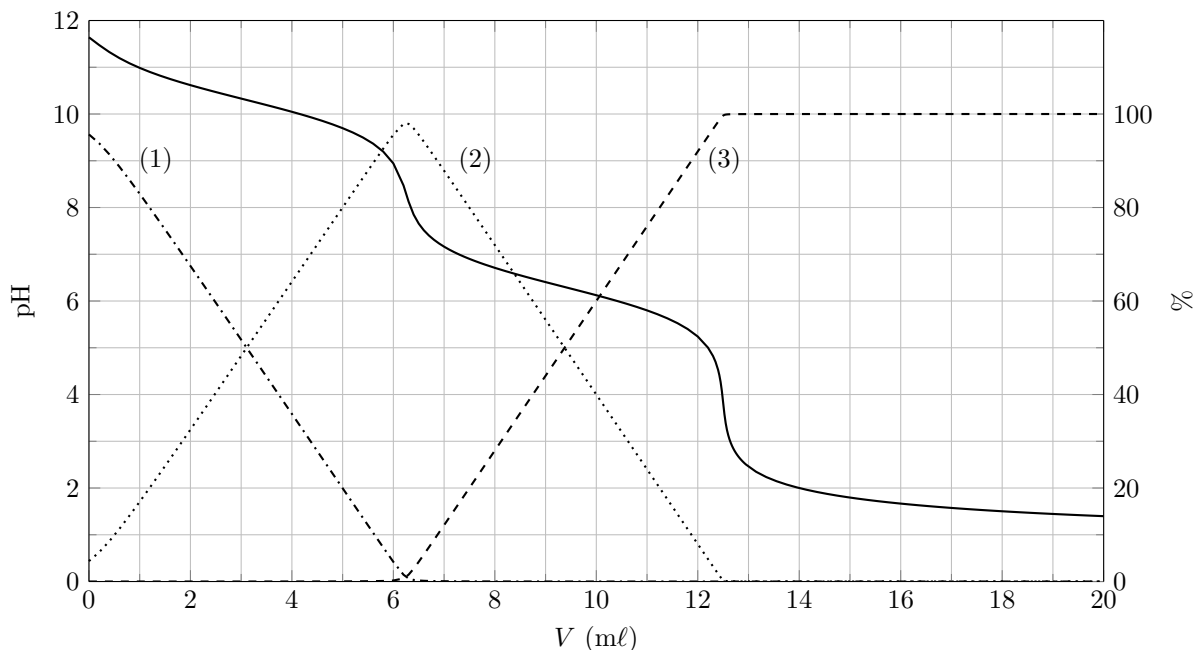


FIGURE 2 – Titration de 10 ml d'une solution d'ions carbonate par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,160 \text{ mol } \ell^{-1}$. En trait plein : courbe du pH, en pointillés : courbes de distribution de chacune des espèces présentes.

14. Faire un schéma légendé du montage expérimental pour réaliser ce titrage, en précisant le nom de la verrerie.
15. Attribuer chaque courbe de distribution (numérotées de 1 à 3) à une espèce acidobasique. Retrouver les valeurs des pK_a du dioxyde de carbone dissous. Justifier la réponse.
16. Écrire les réactions prépondérantes successives lors de l'ajout d'acide chlorhydrique. Justifier que ce sont de bonnes réactions de titrage et qu'elles sont successives.
17. Déterminer graphiquement, en expliquant la démarche, la valeur de chacun des deux volumes équivalents V_1 et V_2 .
18. En utilisant le deuxième volume équivalent V_2 , calculer la valeur de C_b .
19. Retrouver par le calcul le pH initial de la solution d'ions carbonate de concentration C_b . Préciser les approximations faites et indiquer comment vérifier leur validité.