DM6 *(Banque PT 2024)* : Mécanique du point et des fluides Décomposition de la phosphine (thermodynamique et cinétique)

EXERCICE 1 : Chute d'une gouttelette d'eau dans l'air

Un nuage est constitué d'une grande quantité de gouttelettes d'eau en suspension dans l'air. Il se forme par condensation de la vapeur d'eau naturellement présente dans l'atmosphère lorsque les conditions météorologiques sont adéquates. Ces gouttelettes en suspension grossissent en se réunissant sous l'effet des courants atmosphériques jusqu'à atteindre une taille critique, au-delà de laquelle elles tombent sous forme de pluie. Dans cette partie, nous allons étudier la chute d'une gouttelette d'eau à l'aide de deux modélisations pour l'atmosphère : le cas d'une atmosphère sèche, puis le cas d'une atmosphère humide.

I.1. Cas d'une atmosphère sèche

Dans un premier temps, on étudie la chute d'une gouttelette d'eau sphérique de masse volumique ρ_e et de rayon constant $R = 0{,}2\,\text{mm}$ dans une atmosphère sèche, constituée d'air de masse volumique ρ_a et de viscosité dynamique η_a. On néglige tout phénomène d'évaporation au cours de cette chute. À l'instant $t = 0$, on suppose que la gouttelette quitte le nuage d'où elle provient, sans vitesse initiale. Elle est alors soumise à trois forces au cours de sa chute :

- son poids $\vec{P}$;
- la poussée d'Archimède exercée par l'air $\vec{P}_A$;
- une force de frottement fluide exercée par l'air que l'on modélise sous la forme :

$$\vec{f} = -6\,\pi\,\eta_a\,R\,\vec{v}(t)$$

avec $\vec{v}(t)$ le vecteur vitesse de la gouttelette.

On définit l'axe (Oz) vertical descendant, comme représenté sur la **Figure 1**.

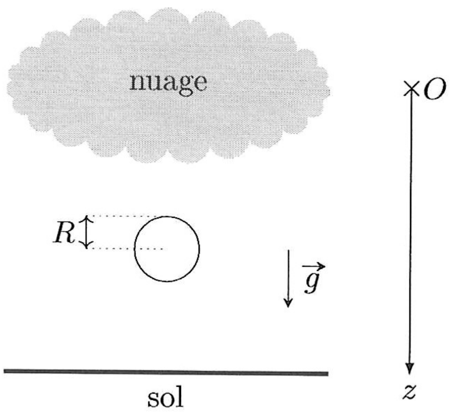

Figure 1 : Chute d'une gouttelette d'eau de rayon constant R dans une atmosphère sèche.

1. Exprimer la norme de la poussée d'Archimède subie par la gouttelette en fonction des données de l'énoncé.

2. Calculer numériquement le rapport, en norme, de la poussée d'Archimède sur le poids de la gouttelette, puis justifier qu'il est possible de négliger la poussée d'Archimède dans cette modélisation.

Dans la suite, on négligera ainsi toujours la poussée d'Archimède.

3. Établir l'équation différentielle vérifiée par la composante $v(t)$ de la vitesse de la gouttelette projetée sur l'axe (Oz) vertical descendant.
4. À partir de cette équation différentielle, définir un temps caractéristique τ en fonction de R, ρ_e et η_a, puis calculer sa valeur numérique.
5. En déduire l'expression de $v(t)$ en fonction de g, τ et t.
6. Calculer numériquement la vitesse limite vers laquelle tend la gouttelette au cours de sa chute.

L'expression de la force de frottement utilisée dans cette modélisation n'étant valable que dans le cas d'un écoulement laminaire, il est nécessaire de vérifier cette hypothèse.

7. Calculer numériquement le nombre de Reynolds de l'air qui s'écoule autour de la gouttelette au cours de sa chute, puis conclure sur la validité de cette hypothèse.

I.2. Cas d'une atmosphère humide

On étudie maintenant la chute d'une gouttelette d'eau sphérique de masse volumique ρ_e dans une atmosphère humide, principalement constituée d'air de masse volumique ρ_a et de viscosité dynamique η_a. L'humidité du milieu fait croitre le rayon $r(t)$ de la gouttelette au cours de sa chute, et on note $m(t)$ sa masse. À l'instant $t = 0$, on suppose que la gouttelette quitte le nuage d'où elle provient, sans vitesse initiale et avec un rayon initial r_0. En supposant que la poussée d'Archimède est toujours négligeable, la gouttelette est alors soumise à deux forces au cours de sa chute :

- son poids $\vec{P}$;
- une force de frottement fluide exercée par l'air que l'on modélise sous la forme :

$$\vec{f} = -6\,\pi\,\eta_a\,r(t)\,\vec{v}(t)$$

  avec $\vec{v}$(t) le vecteur vitesse de la gouttelette.

On définit l'axe (Oz) vertical descendant, comme représenté sur la **Figure 2**.

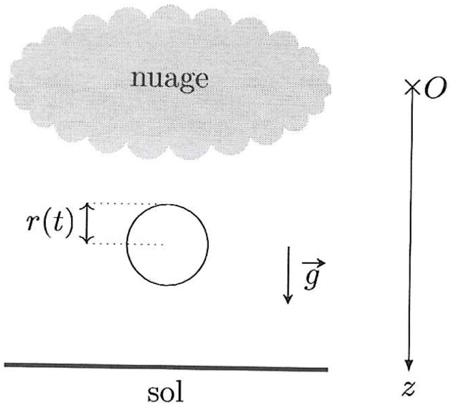

Figure 2 : Chute d'une gouttelette d'eau de rayon variable $r(t)$ dans une atmosphère humide.

8. En supposant que l'augmentation du volume de la gouttelette au cours du temps est proportionnelle à sa surface, justifier que son rayon peut alors s'exprimer sous la forme :

$$r(t) = r_0 + k\,t$$

   avec k une constante caractéristique de l'humidité du milieu, que l'on ne cherchera pas à exprimer.
9. Exprimer $\dfrac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}$ en fonction de ρ_e, r_0, k et t.

Dans le cas d'un système de masse variable $m(t)$, on peut montrer que la seconde loi de Newton reste valable dans un référentiel galiléen à condition de remplacer le terme $\left\{m\,\dfrac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t}\right\}$ par $\left\{\dfrac{\mathrm{d}\,(m\,\vec{v})}{\mathrm{d}t}\right\}$, ce qui donne en développant : $\left\{m\,\dfrac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t} + \dfrac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}\,\vec{v}\right\}$.

10. Montrer que l'équation différentielle vérifiée par la vitesse $v(t)$ de la gouttelette projetée sur l'axe (Oz) vertical descendant peut alors s'écrire sous la forme :

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} + \left[\frac{A}{r_0 + k\,t} + \frac{B}{(r_0 + k\,t)^2}\right] v(t) = g$$

avec A et B des constantes que l'on exprimera en fonction de ρ_e, η_a et k.

Quelques instants après le début de sa chute, le rayon de la gouttelette devient suffisamment important pour que le terme $\dfrac{B}{(r_0 + k\,t)^2}$ de l'équation différentielle soit négligeable devant le terme $\dfrac{A}{r_0 + k\,t}$.

11. En prenant en compte cette simplification, résoudre l'équation différentielle obtenue en résolvant d'abord l'équation sans second membre, puis en cherchant une solution particulière de l'équation complète sous la forme d'une fonction affine, afin d'en déduire l'expression de $v(t)$ en fonction de g, r_0, k et t.

Lorsque le rayon de la gouttelette d'eau dépasse quelques millimètres, il n'est plus réaliste de considérer que la forme de celle-ci est encore sphérique. En effet, la trainée aérodynamique donne alors une forme de disque incurvé à la gouttelette d'eau, qu'il serait nécessaire de prendre en compte.

12. Grâce à votre culture scientifique, donner le nom de l'énergie par unité de surface qui est responsable de la forme sphérique des gouttelettes d'eau de petites tailles.

EXERCICE 2 : Remplissage d'une nappe phréatique

Une partie des eaux de pluie tombées au sol va s'infiltrer à travers les porosités des roches calcaires le constituant jusqu'à rejoindre des nappes phréatiques. Le renouvellement de l'eau présente dans ces nappes phréatiques est essentiel, car elles représentent aujourd'hui la principale source d'eau potable que nous consommons. À l'aide d'un modèle d'écoulement simple, nous allons estimer dans cette partie le temps mis par une gouttelette d'eau de pluie pour rejoindre une nappe phréatique située à un kilomètre de profondeur.

On modélise le sol poreux dans lequel s'écoule l'eau comme un ensemble de capillaires cylindriques verticaux de hauteur $H = 1\,\text{km}$ et de rayon $a = 1\,\mu\text{m}$. L'eau est assimilée à un fluide newtonien incompressible de viscosité dynamique η_e et de masse volumique ρ_e. L'étude des symétries et des invariances permet de supposer que la vitesse de l'eau dans un capillaire s'écrit en coordonnées cylindriques sous la forme :

$$\vec{v} = v(r)\,\vec{e}_z$$

avec (Oz) l'axe vertical descendant, comme représenté sur la **Figure 8**.

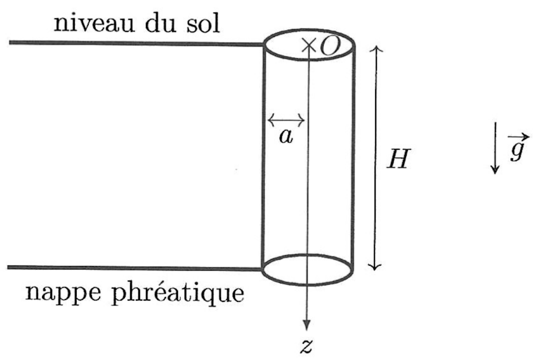

Figure 8 : Capillaire modélisant le sol poreux dans lequel s'écoule l'eau jusqu'à la nappe phréatique.

44. Exprimer la condition aux limites imposée sur la vitesse de l'eau en l'assimilant à un fluide newtonien.

En supposant que la nappe phréatique communique avec l'atmosphère extérieure, sa pression s'égalise avec la pression atmosphérique, et on peut alors montrer que la vitesse de l'eau dans le capillaire vérifie l'équation :

$$\rho_e \vec{g} + \eta_e \vec{\Delta} \vec{v} = \vec{0}$$

où l'opérateur laplacien appliqué à la vitesse s'exprime sous la forme :

$$\vec{\Delta} \vec{v} = \frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left(r \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r} \right) \vec{e}_z.$$

45. Montrer que la vitesse de l'eau peut s'exprimer sous la forme :

$$v(r) = K \left(a^2 - r^2 \right)$$

avec K une constante que l'on exprimera en fonction des données de l'énoncé.

46. Exprimer le temps minimal Δt_{min} mis par une gouttelette d'eau pour rejoindre la nappe phréatique depuis le niveau du sol en fonction des données de l'énoncé, puis calculer sa valeur numérique.

47. Exprimer le débit volumique D_{v} à travers une section du capillaire en fonction des données de l'énoncé.

48. En déduire l'expression de la vitesse moyenne à travers une section du capillaire.

49. Exprimer le temps moyen Δt_{moy} mis par une gouttelette d'eau pour rejoindre la nappe phréatique en fonction des données de l'énoncé, puis calculer sa valeur numérique.

En France, une « eau de source » est une eau naturellement propre à la consommation humaine, qui est prélevée dans une nappe phréatique souterraine, puis mise en bouteille sans subir de traitement chimique. Tandis que l'eau de pluie est une eau très pure qui ne contient quasiment pas de minéraux, une eau de source présente une concentration en sels minéraux qui peut être assez importante.

50. À l'aide de la modélisation précédente, proposer une explication à cette différence de minéralisation entre l'eau de pluie et l'eau de source.

EXERCICE 3 : Production hydroélectrique d'un Barrage

Une autre partie des eaux de pluie tombées au sol va ruisseler jusqu'à atteindre différents cours d'eau (ruisseau, rivière, fleuve...). Pour récupérer l'énergie renouvelable de ces eaux qui regagnent les mers et les océans, des barrages hydroélectriques ont été édifiées sur de nombreux cours d'eau dans le monde. Ces centrales hydroélectriques fournissent actuellement 15% de la production mondiale d'électricité, ce qui correspond à une puissance d'environ 1,4 TW. Le barrage le plus haut du monde est le barrage de Jinping I, qui est construit sur la rivière Yalong dans la province du Sichuan en Chine. Il s'agit d'un barrage-voute en béton de 305 m de haut constitué d'un arc-de-cercle de 568 m de long. Au niveau du barrage, le débit volumique de la rivière Yalong est en moyenne de $2{,}0.10^{10}\,\text{m}^3/\text{an}$. Dans cette partie, nous allons estimer la résultante des forces de pression qui s'exercent sur un tel ouvrage lorsque son réservoir d'eau est rempli, et la puissance hydroélectrique qu'il est capable de récupérer.

On modélise le barrage-voute par un quart de cylindre d'axe (Oz) vertical ascendant, de rayon R et de hauteur H, comme représenté sur la **Figure 9**. On suppose que son réservoir rempli d'eau peut se vider dans un cours d'eau situé en contrebas à l'altitude $z = 0$. La pression de l'air est supposée uniforme dans tout l'espace et égale à la pression atmosphérique $P_0 = 1\,\text{bar}$.

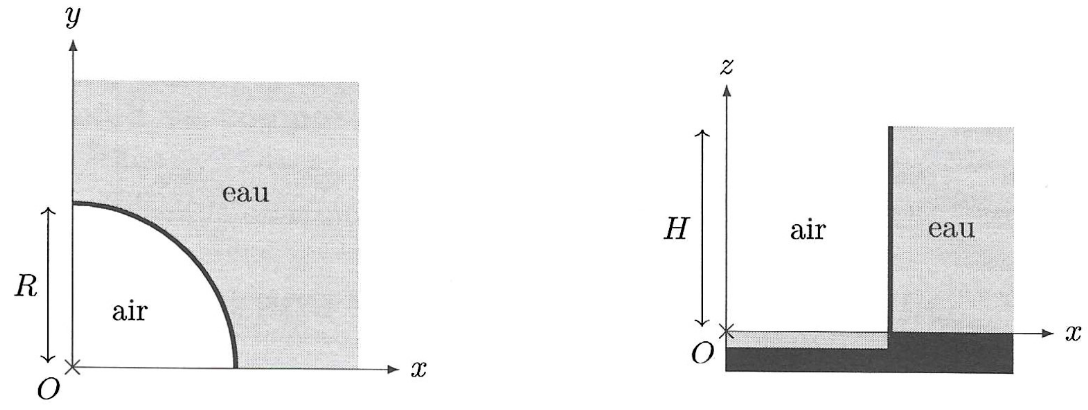

Figure 9 : Barrage-voute en vue de dessus (à gauche), et en vue de coupe (à droite).

51. À l'aide d'arguments de symétrie, déterminer la direction de la résultante $\vec{F} = \vec{F}_{\text{air}} + \vec{F}_{\text{eau}}$ des forces de pression qui s'exercent sur le barrage, puis représenter le sens de cette résultante sur un schéma en vue de dessus.

52. Exprimer la résultante $\vec{F}_{\text{air}}$ des forces de pression exercées par l'air sur le barrage en fonction de R, H et P_0.

53. En supposant que l'eau est un fluide incompressible, établir l'expression du champ de pression $P(z)$ dans l'eau.

54. Exprimer la résultante $\vec{F}_{\text{eau}}$ des forces de pression exercées par l'eau sur le barrage en fonction de R, H, P_0, g et ρ_e.

55. En déduire que la norme de la résultante des forces de pression qui s'exercent sur le barrage s'exprime :

$$F = \frac{R\,\rho_e\,g\,H^2}{\sqrt{2}}.$$

56. Calculer numériquement la norme de cette résultante pour le barrage de Jinping I.

En pratique, le maintien de la structure en béton d'un barrage-voute est assuré par un report des forces de pression vers ses appuis latéraux.

57. À partir des données de l'énoncé, estimer numériquement la puissance hydroélectrique moyenne que peut récupérer le barrage de Jinping I.

58. Comparer l'ordre de grandeur de cette puissance à celle générée par une centrale nucléaire.

EXERCICE 4 : Décomposition de la phosphine

A.2 Thermodynamique de décomposition de la phosphine

On considère la décomposition thermique de la phosphine PH_3 sur catalyseur de silice $SiO_2(s)$ selon la réaction $(R1)$:

$$4\,PH_3(g) = P_4(s) + 6\,H_2(g) \qquad (R1)$$

Q4. Déterminer l'influence d'une élévation pression à température et composition constantes sur l'équilibre $(R1)$. Justifier.

Q5. Dans les données en début d'énoncé, on peut lire « $\Delta_f H°(P_4(s)) = 0$ ». En déduire une information sur l'espèce $P_4(s)$.

Q6. Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction $(R1)$.

Q7. En justifiant, déterminer le signe de l'entropie standard de la réaction $(R1)$.

Q8. Exprimer <u>littéralement</u> la constante d'équilibre $K°$ de la réaction $(R1)$ en fonction, entre autres, de son enthalpie standard de réaction et de son entropie standard de réaction.

L'application numérique fournit à 800 K : $K°(800\,K) = 5 \times 10^6$.

A.3 Cinétique de décomposition de la phosphine

On étudie maintenant la cinétique de la réaction ($R1$), supposée totale. À $t = 0$, on introduit une quantité n_0 de phosphine et une quantité connue de catalyseur dans un réacteur indéformable, initialement vide, de volume V et maintenu à la température $T = 800\,K$ pendant toute la durée de l'expérience. On mesure alors l'évolution temporelle de la pression totale P dans le réacteur. Les gaz sont modélisés par des gaz parfaits.

Q9. En justifiant la réponse, indiquer si au cours de la transformation l'opérateur doit chauffer ou refroidir le réacteur afin de maintenir la température constante.

Q10. Dresser un tableau d'avancement pour la réaction ($R1$) en indiquant une ligne pour l'état initial et une ligne à un état d'avancement ξ quelconque.

Q11. Établir l'équation ci-dessous liant la pression initiale P_0 dans le réacteur, la pression totale P à l'instant t, et la pression partielle P_{PH_3} en phosphine à l'instant t :

$$P_{PH_3} = 3P_0 - 2P$$

Q12. En déduire l'expression de la concentration molaire en phosphine C_{PH_3} dans la phase gazeuse en fonction, entre autres, de la pression totale P et de la pression initiale P_0.

Grâce à la relation précédente, on établit les tracés de la Figure 2 et les régressions linéaires associées.

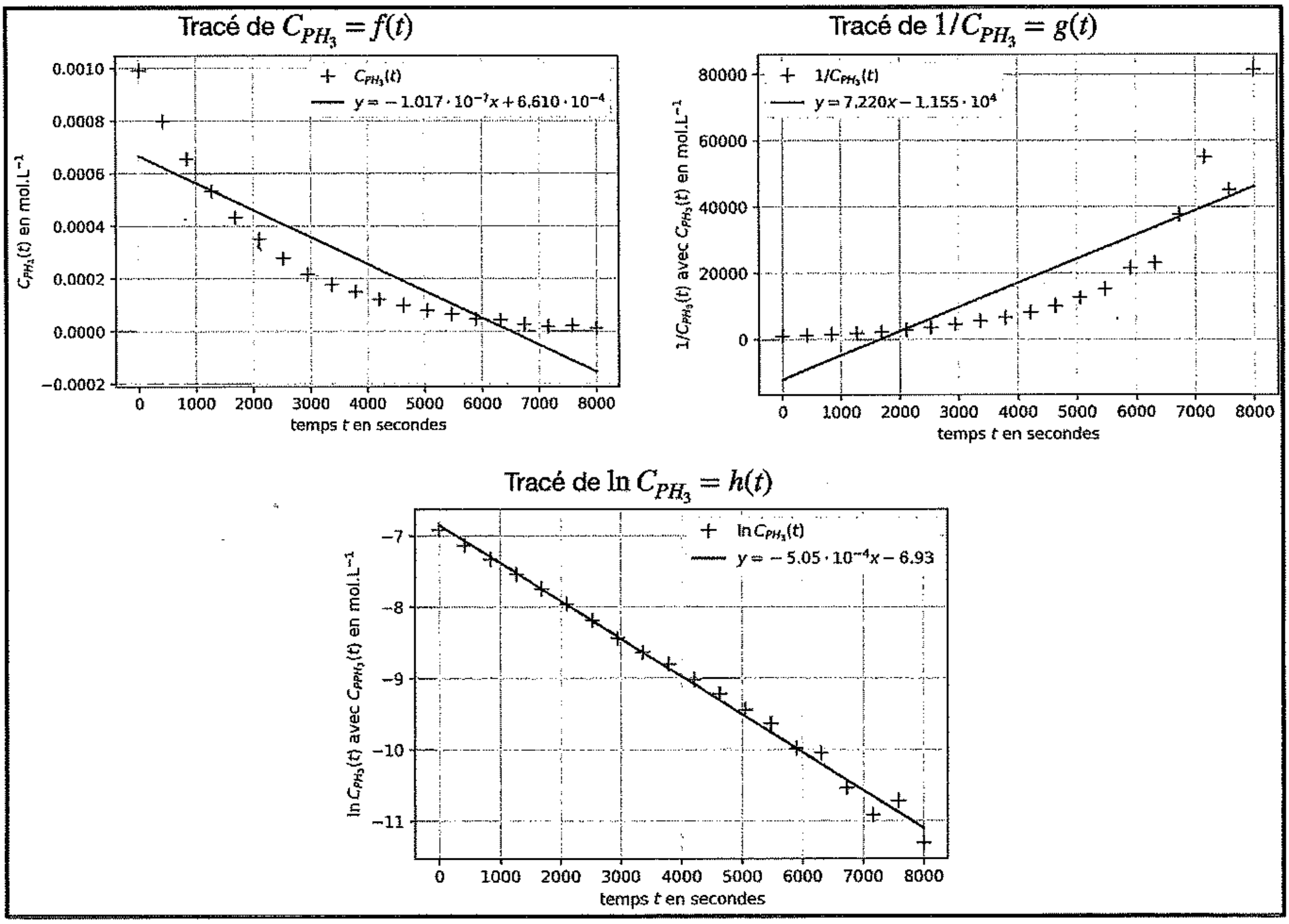

Figure 2

Q13. En vous basant sur la Figure 2, montrer que la décomposition de la phosphine obéit à une loi de vitesse d'ordre 1, et établir une relation entre les concentrations molaires $C_{PH_3}(t)$ et $C_0 = C_{PH_3}(t=0)$, le temps t et la constante de vitesse k associée à $(R1)$.

Q14. Déterminer la valeur de k.

Q15. Établir l'expression littérale du temps τ nécessaire à la décomposition de 90% de la phosphine dans les conditions de l'expérience en fonction de k.

Q16. Évaluer τ en secondes.

Applications numériques du DM :

On considère les valeurs numériques suivantes pour tout le sujet :

- intensité de la pesanteur : $g = 10\,\mathrm{m{\cdot}s^{-2}}$;
- viscosité dynamique de l'air : $\eta_\mathrm{a} = 2.10^{-5}\,\mathrm{Pa{\cdot}s}$;
- viscosité dynamique de l'eau : $\eta_\mathrm{e} = 1.10^{-3}\,\mathrm{Pa{\cdot}s}$;
- masse volumique de l'air : $\rho_\mathrm{a} = 1\,\mathrm{kg{\cdot}m^{-3}}$;
- masse volumique de l'eau : $\rho_\mathrm{e} = 1.10^3\,\mathrm{kg{\cdot}m^{-3}}$.

Les résultats des applications numériques sont attendus avec seulement 1 chiffre significatif.

Enthalpies standard de formation, supposées indépendantes de la température :

$$\Delta_f H^\circ(P_4(s)) = 0 \qquad \Delta_f H^\circ(PH_3(g)) = 5{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}$$
