

I - Trajectoires des plombs d'une cartouche

I.1 - Équation du mouvement

1) Par analyse dimensionnelle :

$$[k] = \frac{\text{Force}}{\text{Vitesse}^2} = \frac{\text{Masse} \times \text{Longueur} \times \text{Temps}^{-2}}{\text{Longueur}^2 \times \text{Temps}^{-2}} = \boxed{\frac{\text{Masse}}{\text{Longueur}}}$$

2) On applique le principe fondamental de la dynamique (PDF) appliqué au plomb, dans le référentiel terrestre supposé galiléen :

$$\boxed{m \frac{d\vec{v}}{dt} = m \vec{g} - kv \vec{v}}$$

3) On cherche la solution particulière de cette équation différentielle. Le second membre étant constant, la SP est également constante. On la note \vec{v}_∞ de norme v_∞ . On injecte cette solution dans l'ED :

$$\vec{0} = m \vec{g} - kv_\infty \vec{v}_\infty \Rightarrow 0 = mg - kv_\infty^2 \Rightarrow \boxed{v_\infty = \sqrt{\frac{mg}{k}}}$$

I.2 - Premier modèle : trajectoire gravitaire

4) La force de frottement initiale est négligeable devant la force de pesanteur si :

$$\|\vec{f}\|(t=0) \ll mg \Rightarrow kv_0^2 \ll mg \Rightarrow v_0 \ll \sqrt{\frac{mg}{k}} \Rightarrow \boxed{v_0 \ll v_\infty}$$

5) La force de frottement est négligeable devant la force de pesanteur donc le PFD devient :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = m \vec{g} \Rightarrow \begin{cases} \ddot{x} = 0 \\ \ddot{z} = -g \end{cases}$$

6) On intègre deux fois le système précédent.

$$\begin{cases} \ddot{x} = 0 \\ \ddot{z} = -g \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \dot{x} = v_0 \cos(\theta_0) \\ \dot{z} = -gt + v_0 \sin(\theta_0) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x(t) = v_0 t \cos(\theta_0) \\ z(t) = -\frac{gt^2}{2} + v_0 t \sin(\theta_0) \end{cases}$$

7) Obtenons l'équation $z(x)$.

$$t = \frac{x}{v_0 \cos(\theta_0)} \Rightarrow \boxed{z = -\frac{gv_0^2}{2 \cos^2(\theta_0)} x^2 + x \tan(\theta_0)}$$

Il s'agit de l'équation d'une parabole.

8) La portée du tir est la valeur de $x \neq 0$ telle que $z = 0$:

$$\begin{cases} x \neq 0 \\ z = 0 \end{cases} \Rightarrow 0 = -\frac{gv_0^2}{2 \cos^2(\theta_0)} x_{max} + \tan(\theta_0) \Rightarrow \boxed{x_{max} = \frac{2v_0^2}{g} \cos(\theta_0) \sin(\theta_0) = \frac{v_0^2}{g} \sin(2\theta_0)}$$

La hauteur maximale du tir correspond à l'altitude z telle que $\dot{z} = 0$, soit pour :

$$t = \frac{v_0 \sin(\theta_0)}{g} \Rightarrow \boxed{z_{max} = \frac{v_0^2}{2g} \sin^2(\theta_0)}$$

I.3 - Deuxième modèle : trajectoire de Tartaglia

9) Il s'agit du raisonnement inverse de la question 4. On a :

$$v_0 \gg v_\infty \Rightarrow v_0 \gg \sqrt{\frac{mg}{k}} \Rightarrow kv_0^2 \gg mg \Rightarrow \boxed{\|\vec{f}\|(t=0) \gg mg}$$

Le poids d'un plomb est alors négligeable devant la force de traînée.

10) La trajectoire étant rectiligne :

$$\boxed{v = \frac{dx'}{dt}}$$

11) Le PFD donne :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -kv\vec{v} \Rightarrow \boxed{\frac{d\vec{v}}{dx'} + \frac{k\vec{v}}{m} = 0}$$

On pose donc :

$$\boxed{D = \frac{m}{k} = \frac{v_\infty^2}{g}}$$

12) Il s'agit d'une équation différentielle linéaire d'ordre 1 à coefficients constants et sans second membre. La solution est (en tenant compte des conditions initiales) :

$$\vec{v} = \vec{A} e^{-x'/D} \text{ avec : } \vec{v}(t=0) = \vec{v}_0 \Rightarrow \boxed{\vec{v} = \vec{v}_0 e^{-x'/D}}$$

D est la longueur caractéristique de décroissance de la vitesse. Plus précisément, la vitesse a chuté de 63 % lorsque $x' = D$.

13) On suppose que la vitesse a suffisamment diminué pour qu'elle soit négligeable devant v_∞ , alors la première modélisation s'applique et on est dans une phase gravitaire. La trajectoire est donc parabolique.

14) Le PFD donne :

$$\boxed{m \frac{d\vec{v}}{dt} = m\vec{g} - kv\vec{v}}$$

On a atteint le régime stationnaire et la vitesse vaut donc :

$$\vec{0} = m\vec{g} - kv_\infty\vec{v}_\infty \Rightarrow \boxed{\vec{v}_\infty = \frac{m\vec{g}}{kv_\infty} = -v_\infty\vec{u}_z}$$

On parle de « mur aérodynamique » car la vitesse de cette phase est limitée par la force aérodynamique : force de frottement fluide.

----- Fin de la partie I -----

II - Chute d'une gouttelette d'eau dans l'air

II.1 - Cas d'une atmosphère sèche

15) La poussée d'Archimède a pour norme :

$$\boxed{\|\vec{P}_A\| = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_a g}$$

16) Ce rapport s'écrit :

$$\boxed{\frac{\|\vec{P}_A\|}{\|\vec{P}\|} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_a g}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_e g} = \frac{\rho_a}{\rho_e} = 10^{-3} \ll 1}$$

17) On applique le PFD à la goutte dans le référentiel terrestre supposé galiléen :

$$m\dot{v} = mg - 6\pi\eta_a Rv \Rightarrow \boxed{\dot{v} + \frac{6\pi\eta_a R}{m} v = g}$$

18) On identifie le temps caractéristique :

$$\tau = \frac{m}{6\pi\eta_a R} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_e}{6\pi\eta_a R} = \frac{2R^2 \rho_e}{9\eta_a} = 0,4 \text{ s}$$

19) La solution de l'équation différentielle est :

$$v(t) = A e^{-t/\tau} + g\tau$$

Avec la condition initiale :

$$v(0) = A + g\tau = 0 \Rightarrow A = -g\tau \Rightarrow v(t) = g\tau (1 - e^{-t/\tau})$$

20) La vitesse limite s'identifie à la solution particulière,

$$v_\infty = g\tau = 4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

II.2 - Cas d'une atmosphère humide

21) Pendant une durée dt , le volume de la gouttelette augmente de :

$$dV = kS dt \Rightarrow \frac{dV}{dt} = kS$$

En introduisant le rayon $r(t)$, cette équation s'écrit

$$\frac{4}{3}\pi \times 3r\dot{r} = k4\pi r^2 \Rightarrow \dot{r} = k$$

Par intégration immédiate, on constate que le rayon évolue bien de manière affine,

$$r(t) = r_0 + kt$$

22) En reliant la masse au volume,

$$\dot{m} = \rho_e \frac{dV}{dt} = \rho_e kS = \rho_e k4\pi r^2 \Rightarrow \dot{m} = 4\pi k \rho_e (r_0 + kt)^2$$

23) Dans le cas général, le PFD s'écrit :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} \Rightarrow m \frac{d\vec{v}}{dt} + \vec{v} \frac{dm}{dt} = \vec{F}$$

où \vec{F} est la résultante des forces extérieures.

24) Le PFD donne :

$$\begin{aligned} m\dot{v} + v4\pi k\rho_e (r_0 + kt)^2 &= mg - 6\pi\eta_a r v \\ \Rightarrow \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_e \dot{v} + [4\pi k\rho_e (r_0 + kt)^2 + 6\pi\eta_a r] v &= \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_e g \\ \Rightarrow \frac{dv}{dt} + \left[\frac{3k}{r_0 + kt} + \frac{9\eta_a/2\rho_e}{(r_0 + kt)^2} \right] v(t) &= g \end{aligned}$$

On identifie : $A = 3k$ et $B = \frac{9\eta_a}{2\rho_e}$

25) On cherche à résoudre l'équation différentielle :

$$\frac{dv}{dt} + \frac{A}{r_0 + kt} v(t) = g$$

On résout la solution de l'équation homogène par la méthode de séparation des variables :

$$\frac{dv}{dt} + \frac{A}{r_0 + kt} v = 0 \Rightarrow \frac{dv}{v} = -\frac{A}{r_0 + kt} dt \Rightarrow \ln(v) = -\frac{A}{k} \ln(r_0 + kt) + \ln(C)$$

avec C une constante. En passant à l'exponentielle et en remplaçant A par sa valeur, il vient :

$$\ln(v) = \ln\left((r_0 + kt)^{-A/k}\right) + \ln(C) \Rightarrow v_{\text{SEH}} = \frac{C}{(r_0 + kt)^3}$$

On cherche la solution particulière sous la forme :

$$v_{\text{SP}} = at + b$$

D'après l'équation différentielle,

$$a + \frac{3k}{r_0 + kt}(at + b) = g \Rightarrow (4a - g)kt = gr_0 - ar_0 - 3kb$$

Cette relation doit être vraie pour tout t , il faut donc que :

$$4a - g = 0 \quad \text{et} \quad gr_0 - ar_0 - 3kb = 0 \Rightarrow a = \frac{g}{4} \quad \text{et} \quad b = \frac{r_0g}{4k}$$

On en déduit :

$$v_{\text{SP}} = \frac{gt}{4} + \frac{r_0g}{4k}$$

La solution complète s'écrit donc :

$$v(t) = v_{\text{SEH}} + v_{\text{SP}} = \frac{C}{(r_0 + kt)^3} + \frac{gt}{4} + \frac{r_0g}{4k}$$

Avec la condition initiale :

$$v(0) = \frac{C}{r_0^3} + \frac{r_0g}{4k} = 0 \Rightarrow C = -\frac{r_0^4g}{4k} \Rightarrow v(t) = \frac{r_0g}{4k} \left[1 - \left(\frac{r_0}{r_0 + kt} \right)^3 \right] + \frac{gt}{4}$$

26) Il s'agit de la tension de surface, aussi connue sous les noms de tension superficielle ou interfaciale.

----- Fin de la partie II -----

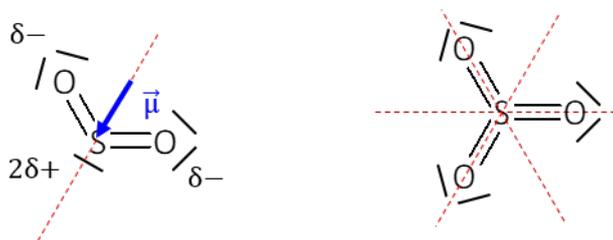
III - Autour du soufre

27) Un élément est hypervalent dans une molécule s'il ne respecte pas la règle de l'octet (il est entouré de plus de 8 électrons). Les éléments de la troisième période et au-delà peuvent être hypervalents.

28) Soufre et oxygène possèdent tous les deux 6 électrons de valence.



29) Le soufre est moins électronégatif que l'oxygène (car situé sous ce dernier). La liaison S=O est donc polarisée, l'atome de soufre porte une charge positive. On fait la somme vectorielle pour avoir le moment dipolaire de la molécule.



On a :

$$\mu_{\text{SO}_2} = 2 \times \mu_{\text{SO}} \times \cos(60^\circ) = 1,63 \text{ D} \quad \text{et} \quad \mu_{\text{SO}_3} = 0$$

30) Partons d'un état d'équilibre : $K = Q_r$. Si T augmente, $K(T)$ diminue, donc Q_r doit diminuer pour retrouver un état d'équilibre. La réaction est donc moins avancée et ne favorise donc pas la production de SO_3 .

31) On a :

$$Q_r = \frac{P_{\text{SO}_3}^2 P^\circ}{P_{\text{O}_2} P_{\text{SO}_2}^2} = \frac{x_{\text{SO}_3}^2}{x_{\text{O}_2} x_{\text{SO}_2}^2} \times \frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}} \quad \text{car} \quad P_i = x_i P_{\text{tot}}$$

32) À basse température, l'équilibre est déplacé dans le sens de la production de SO_3 , mais la cinétique est plus lente. Il y a donc un compromis à trouver entre vitesse de production et rendement de la production. On peut également imaginer jouer sur la pression totale de l'enceinte (voir seconde année).

33) Formule de Lewis :



34) L'oxygène étant plus électronégatif que le soufre, les liaisons hydrogènes formées par H_2O sont plus énergétiques que celles formées par H_2S . Les interactions intermoléculaires sont donc plus importantes dans H_2O que dans H_2S , et donc les températures de changement d'état plus élevées.

35) On utilise la loi des gaz parfaits. Dans chaque litre d'eau, on peut ainsi dissoudre une quantité de matière égale à :

$$s = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

36) À l'équilibre :

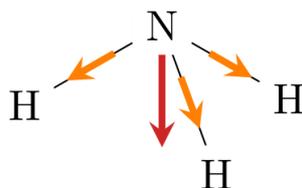
$$K = \frac{sP^\circ}{P_{\text{H}_2\text{S}}C^\circ} = 0,10$$

37) I_2 est la seule molécule apolaire, c'est donc la moins soluble dans l'eau. Le soufre est moins électronégatif que l'azote ou que le chlore, le moment dipolaire de H_2S est donc moins important que celui de HCl ou NH_3 . Ces derniers ont donc une solubilité plus élevée. Enfin, NH_3 peut faire plusieurs liaisons H avec l'eau, contrairement à HCl qui n'en fait qu'une seule, ce qui explique sa plus grande solubilité.

----- Fin de la partie III -----

IV - Cinétique de décomposition de la phosphine

38) L'azote est plus électronégatif que l'hydrogène, donc chaque liaison fait apparaître un moment dipolaire dirigé de N vers H, comme représenté ci-dessous. La somme de ces moments dipolaires étant non nulle, l'ammoniac est une molécule polaire. Les moments dipolaires de chaque liaison sont représentés en orange, le moment dipolaire total en rouge.



39) La cohésion de l'ammoniac liquide est assurée par des forces de van der Waals, dont l'énergie de liaison est de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ainsi que par des liaisons hydrogène, dont l'énergie de liaison est en général du même ordre de grandeur voire légèrement supérieure.

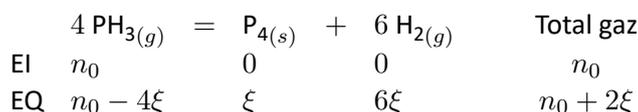
40) Le phosphore n'est pas assez électronégatif pour former des liaisons hydrogène. Ainsi, la cohésion intermoléculaire est plus faible dans la phosphine que dans l'ammoniac, ce qui explique qu'elle bout à une température inférieure.

41) Le quotient de la réaction (1) s'écrit :

$$Q_r = \frac{P_{\text{H}_2}^6}{P_{\text{PH}_3}^4 (P^\circ)^2} = \frac{x_{\text{H}_2}^6}{x_{\text{PH}_3}^4} \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^2 \quad \text{car : } P_i = x_i \times P$$

42) Augmenter la pression à composition constante (donc $x_i = \text{cte}$) et température constante (donc $K = \text{cte}$) rend le quotient de réaction supérieur à la constante d'équilibre ($Q_r > K$). En réponse à la perturbation, le système évolue donc en sens indirect pour retrouver l'équilibre.

43) Tableau d'avancement :



44) D'après l'équation d'état des gaz parfaits et le tableau d'avancement,

$$3P_0 - 2P = \frac{RT}{V} (3n_0 - 2(n_0 + 2\xi)) = \frac{RT}{V} (n_0 - 4\xi) = P_{\text{H}_3}$$

On trouve bien la relation demandée.

45) Par définition,

$$C_{\text{H}_3} = \frac{n_{\text{H}_3}}{V} = \frac{P_{\text{H}_3}}{RT} \Rightarrow C_{\text{H}_3} = \frac{3P_0 - 2P}{RT}$$

46) Supposons la réaction du premier ordre par rapport à la phosphine. En identifiant le bilan de matière et la loi de vitesse dans cette hypothèse,

$$v = -\frac{1}{4} \frac{dC_{\text{H}_3}}{dt} = kC_{\text{H}_3} \Rightarrow \frac{dC_{\text{H}_3}}{C_{\text{H}_3}} = -4k dt$$

En intégrant,

$$\ln\left(\frac{C_{\text{H}_3}(t)}{C_0}\right) = -4kt$$

Ainsi, dans l'hypothèse de réaction du premier ordre, la courbe représentant $\ln(C_{\text{H}_3}(t))$ en fonction du temps s'identifie à une droite. Cela étant cohérent avec les tracés de l'énoncé, l'hypothèse est validée.

47) En identifiant la pente de la droite, $-4k = -5,05 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ d'où on déduit :

$$k = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

48) Cherchons τ tel que $C(\tau) = 0,1C_0$, soit

$$\ln(0,1) = -4k\tau \Rightarrow \tau = \frac{\ln(0,1)}{-4k} = 4,6 \cdot 10^3 \text{ s}$$

----- Fin de la partie IV -----