

## ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE MP

---

### PHYSIQUE - CHIMIE

**Durée : 4 heures**

---

*N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.*

#### **RAPPEL DES CONSIGNES**

- *Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.*
  - *Ne pas utiliser de correcteur.*
  - *Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.*
- 

**Les calculatrices sont autorisées.**

## Le soleil a rendez-vous avec la pluie

Ce sujet traite des gouttes d'eau et de l'arc-en-ciel qui résulte de l'interaction des rayons solaires avec la pluie.

Il est constitué de 8 parties qui peuvent être résolues de manière totalement indépendante les unes des autres.

Dans les **parties I** et **II** (mécanique du point) et **III** (électrostatique), on s'intéresse d'abord à la vitesse limite de chute des gouttes de pluie et à la mesure de leurs diamètres, puis, dans la **partie IV**, à la répartition (distribution) de ces diamètres dans une averse et, dans la **partie V** (étude d'un signal), à une autre mesure de ces diamètres.

Ensuite, dans les **parties VI** (optique géométrique) et **VII** (interférences), on étudie les phénomènes optiques engendrés par les gouttes d'eau éclairées par le Soleil.

Enfin, la dernière **partie VIII** (chimie) s'intéresse à la valorisation des eaux de pluie.

Dans tout le sujet, on suppose les gouttes d'eau sphériques. L'ordre de grandeur de leur diamètre, noté  $D$ , est le millimètre.

### Partie 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  $\rho = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . On prendra pour l'air une masse volumique égale à  $\rho_a = 1,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

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  $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ .

- Q1.** Définir " référentiel galiléen ". Définir et exprimer le poids d'une goutte d'eau.
- Q2.** 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 :

$$\vec{F}_{\text{frott}} = -C\pi\rho_a D^2 v^2 \vec{e}_z \text{ avec } C = 6,0 \cdot 10^{-2}.$$

Vérifier l'homogénéité de cette formule.

- Q3.** En appliquant la seconde loi de Newton à la goutte dans le référentiel terrestre, montrer que sa vitesse limite, donc indépendante du temps, s'écrit :

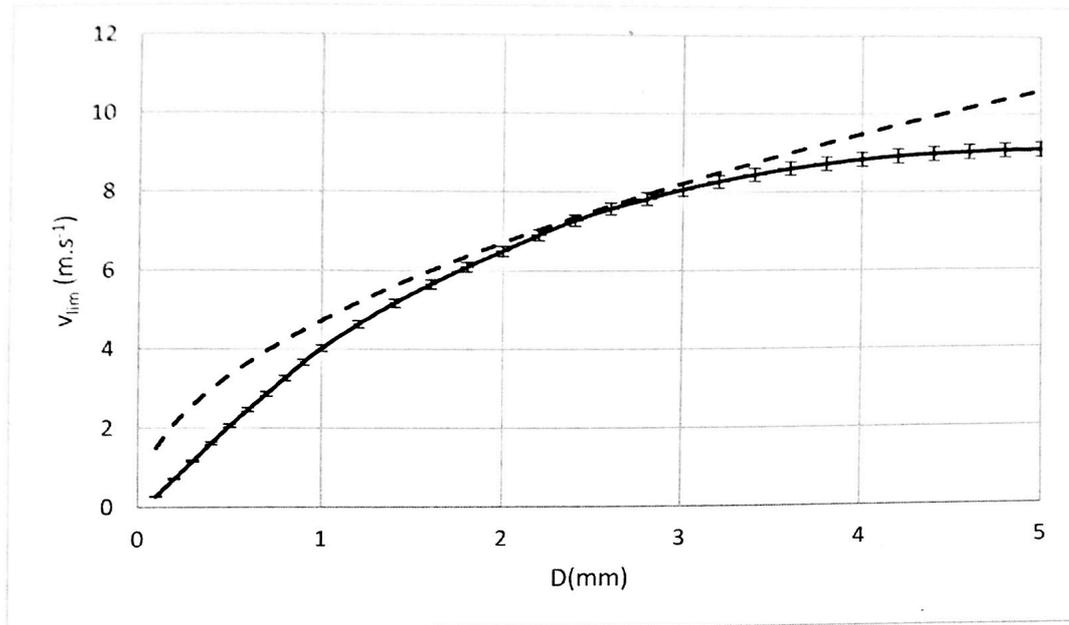
$$v_{\text{lim}} = K\sqrt{D} \vec{e}_z$$

où  $K$  est un coefficient à exprimer en fonction de  $\rho$ ,  $\rho_a$ ,  $C$  et de  $g$ .

Calculer la vitesse limite pour des diamètres égaux à 1 mm, 3 mm et 5 mm.

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** en trait plein ainsi que la représentation de la relation obtenue en **Q3** en traits pointillés.

**Q4.** Pour quelle(s) raison(s) le modèle théorique élaboré aux questions de **Q1** à **Q3** n'est-il pas validé pour toutes les tailles de gouttes ?



**Figure 1** - Influence du diamètre sur la vitesse limite

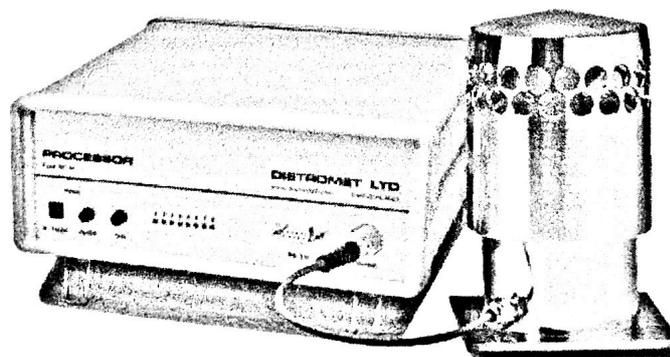
Selon les précipitations, la taille des gouttes de pluie est très variable. La distribution des tailles de goutte, qui renseigne sur les événements météorologiques, doit souvent être mesurée. On utilise pour cela un disdromètre ("Distribution of Drops Meter").

## Partie II - Disdromètre à impact avec platine

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 :

$$\overline{v_{lim}} = K\sqrt{D} \mathbf{e}_z \text{ avec } K = 150 \text{ m}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} .$$

Il existe deux types de disdromètres : le plus ancien est le disdromètre à impact (**photo 1**).



**Photo 1** - 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  $\lambda$  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  $\vec{f} = -\lambda \vec{v}_{\text{platine}}$ .

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 2).

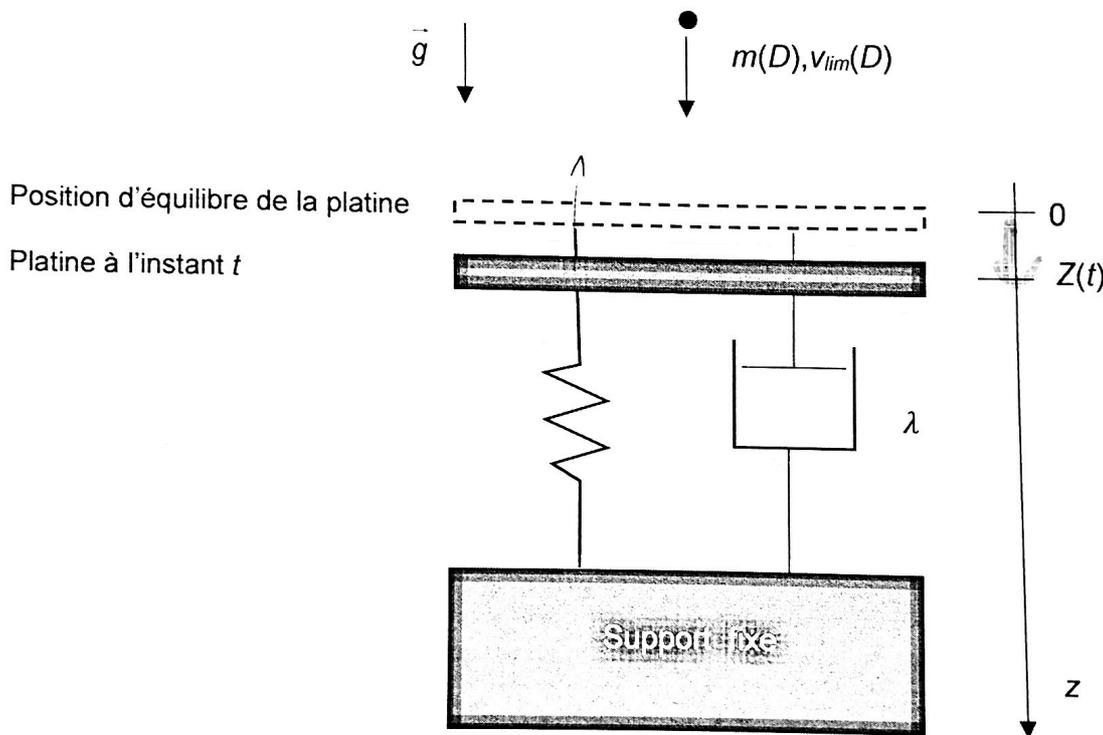


Figure 2 - Modélisation du disdromètre à impact à platine

Q5. Exprimer la longueur  $l_{\text{éq}}$  du ressort à l'équilibre de la platine, sans impact de goutte.

Q6. Montrer que l'équation liant  $Z(t)$  à  $F(t)$  est :

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

et exprimer les coefficients  $\gamma$  et  $\beta$  en fonction de  $k$ ,  $M$  et de  $\lambda$ .

La force  $F(t)$  est modélisée par :

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

Q7. Donner la signification physique de  $\tau$  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 :

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

Calculer  $\tau$  pour  $D = 2,5 \text{ mm}$ .

Q8. On se place à  $0 \leq t \leq \tau(D)$  et on souhaite que la réponse du disdromètre soit la plus rapide possible.

a) Quelle doit être la relation entre les coefficients  $\beta$  et  $\gamma$  ?

On se place dans ce cas.

b) Le système étant à l'équilibre avant la chute de la goutte, montrer que la réponse du disdromètre s'écrit alors pour  $0 \leq t \leq \tau$  :

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

c) Comment choisir  $\gamma$  pour réaliser  $Z(\tau) = \frac{F_0}{k}$  ? Montrer alors que  $Z(\tau)$  est proportionnel à

$D^\alpha$  et donner la valeur de  $\alpha$ .

d) Tracer l'allure de  $Z(t)$  pour  $0 \leq t \leq 2\tau$ .

e) Comment la mesure de  $Z(t)$  permet-elle de connaître  $D$  ?

### Partie III - Disdromètre à impact avec piezoélectrique

Ce disdromètre est un disdromètre à impact utilisant un capteur piézoélectrique (photo 2).

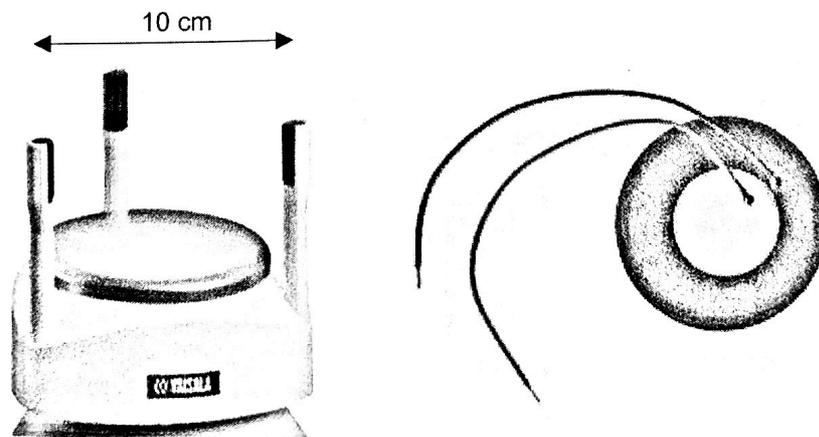


Photo 2 - (à gauche) Disdromètre Vaisala / (à droite) Capteur piézoélectrique

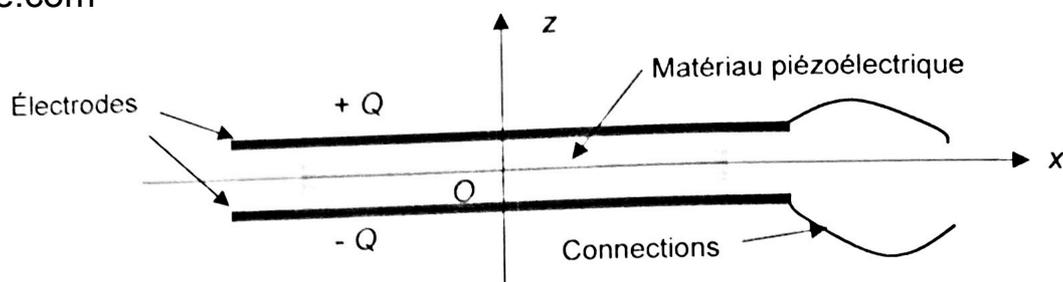


Figure 3 - Modélisation du capteur piézoélectrique

Les cristaux piézoélectriques, par exemple le quartz, génèrent une tension lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique et ils se déforment lorsqu'ils sont soumis à une tension électrique.

On modélise le capteur piézoélectrique par l'ensemble de deux électrodes planes de surface  $S$  chargées  $+Q$  et  $-Q$  et séparées par le matériau piézoélectrique, d'épaisseur  $e$  (figure 3).

On considère tout d'abord l'électrode chargée  $+Q$  : on la modélise par un plan infini d'épaisseur nulle, situé en  $z = e/2$  et on cherche le champ électrostatique  $\vec{E}$  créé par cette distribution placée dans le vide.

- Q9.** En étudiant les symétries, puis les invariances de la distribution, donner la direction du champ électrique  $\vec{E}(M)$  en un point  $M$  quelconque de l'espace et les coordonnées dont ce champ dépend.
- Q10.** En utilisant un théorème d'électromagnétisme à énoncer, calculer le champ électrique créé par cette distribution en tout point de l'espace.
- Q11.** En déduire l'expression du champ électrique  $\vec{E}(M)_{\text{vide}}$  créé par l'association des deux électrodes chargées  $+Q$  et  $-Q$ , en un point  $M$  entre les deux électrodes s'il y avait le vide. Dans un matériau ayant une permittivité  $\varepsilon$ , on remplace la permittivité diélectrique du vide par  $\varepsilon$ . En déduire le champ  $\vec{E}(M)_{\text{piezo}}$  à l'intérieur du matériau piézoélectrique.
- Q12.** On admet que la charge  $Q$  est proportionnelle à la force  $F(t)$  exercée par une goutte sur le capteur lors de son impact. Montrer, en utilisant la modélisation de  $F(t)$  proposée en haut de la page 5, que la tension  $u(t)$  aux bornes du capteur piézoélectrique est proportionnelle à  $D^3$ .

## Partie IV - Dimensionnement et étalonnage du disdromètre à impact

On considère tout d'abord 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  $N$ .

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 :  $\vec{v}_{\text{lim}} = K\sqrt{D}\vec{e}_z$  avec  $K = 150 \text{ m}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$  et que la durée de l'impact est :

$$\tau(D) = \xi \frac{D}{v_{\text{lim}}(D)} \text{ avec } \xi = 0,65.$$

**Q13.** Exprimer le nombre de gouttes  $G$  tombant sur la surface  $S$  du disdromètre pendant la durée  $\tau$  d'un impact, en fonction de  $N$ ,  $S$ ,  $D$  et de  $\xi$ . En déduire l'expression de la surface maximale  $S_{\text{max}}$  du capteur du disdromètre permettant d'éviter des chevauchements du signal dus à deux impacts successifs.

Dans une averse, on trouve en fait plusieurs tailles de gouttes. La distribution des tailles de gouttes est caractérisée par la valeur  $n(D)$ , telle que le nombre de gouttes de pluie par unité de volume, de diamètre compris entre  $D$  et  $D + dD$ , s'écrit :  $dN = n(D)dD$ .

Une distribution empirique très utilisée est celle de Marshall et Palmer :

$$n(D) = n_0 \exp\left(-\frac{D}{D_0}\right)$$

avec  $n_0 = 8,0 \cdot 10^3 \text{ m}^{-3} \cdot \text{mm}^{-1}$  (unité usuelle).

**Q14.** On considère une averse contenant toutes les tailles de gouttes, répondant à la distribution de Marshall et Palmer. Montrer que  $D_0$  représente le diamètre moyen des gouttes.

On donne :

$$\int_0^{\infty} x e^{-x} dx = 1.$$

**Q15.** Exprimer pour la distribution de Marshall et Palmer le nombre de gouttes  $G$  tombant sur la surface  $S$  du disdromètre pendant une durée  $\tau$ .

En déduire une seconde expression de  $S_{\text{max}}$ . En pratique, le constructeur applique une marge.

On prend librement la valeur  $\xi = 6,5$ . Calculer  $S_{\text{max}}$  numériquement pour  $D_0 = 1,5 \text{ mm}$  et commenter au regard de la **photo 2**.

On peut étalonner le disdromètre à l'aide d'un pluviomètre : c'est un simple récipient cylindrique gradué recueillant l'eau de pluie (**photo 3**). Il ne permet pas de mesurer  $n(D)$ , mais seulement l'intensité  $R$  de l'averse.

Cette intensité  $R$  est définie comme la hauteur d'eau tombant au sol par unité de temps. Elle est donnée en pratique en  $\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$ . Il suffit donc de graduer le pluviomètre pour lire la hauteur d'eau après une durée définie et calculer l'intensité  $R$ .

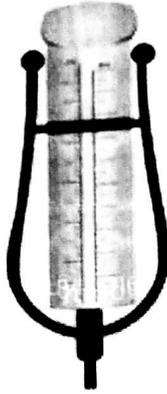


Photo 3 - Pluviomètre

**Q16.** On considère tout d'abord une averse dont toutes les gouttes ont le même diamètre  $D_0$ , tombant à la vitesse  $v_{\text{lim}}(D_0)$  et réparties en volume de manière homogène avec une densité volumique  $N$ .  
Exprimer l'intensité  $R$  de cette averse en fonction de  $N$ ,  $D_0$  et de  $v_{\text{lim}}(D_0)$ .

**Q17.** Justifier que  $R$  s'exprime de manière générale par :

$$R = \int_0^{\infty} n(D) v_{\text{lim}}(D) \pi \frac{D^3}{6} dD$$

et calculer  $R$ . On donne  $\int_0^{\infty} x^{3,5} e^{-x} dx = \frac{105\sqrt{\pi}}{16} \approx 11,6$ .

Faire l'application numérique en  $\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$  pour  $D_0 = 1,5 \text{ mm}$ .

En général, le disdromètre sépare les gouttes en "classes" : à chaque classe correspond un diamètre  $D$  moyen et une "largeur"  $\delta D$  en diamètre. Cela signifie qu'appartiennent à la même classe toutes les gouttes dont le diamètre est compris dans l'intervalle  $\left[ D - \frac{\delta D}{2}, D + \frac{\delta D}{2} \right]$ .

On donne (**figure 4**) l'histogramme obtenu après une mesure sur une durée de 24 heures avec un disdromètre de surface  $S = 80 \text{ cm}^2$ .

Cet histogramme donne le nombre de gouttes mesuré pour chaque classe, de largeur en diamètre variable :

- $\delta D = 0,1 \text{ mm}$  pour  $0 \text{ mm} < D \leq 1 \text{ mm}$ ,
- $\delta D = 0,2 \text{ mm}$  pour  $1 \text{ mm} < D \leq 2 \text{ mm}$ ,
- $\delta D = 0,4 \text{ mm}$  pour  $D > 2 \text{ mm}$ .

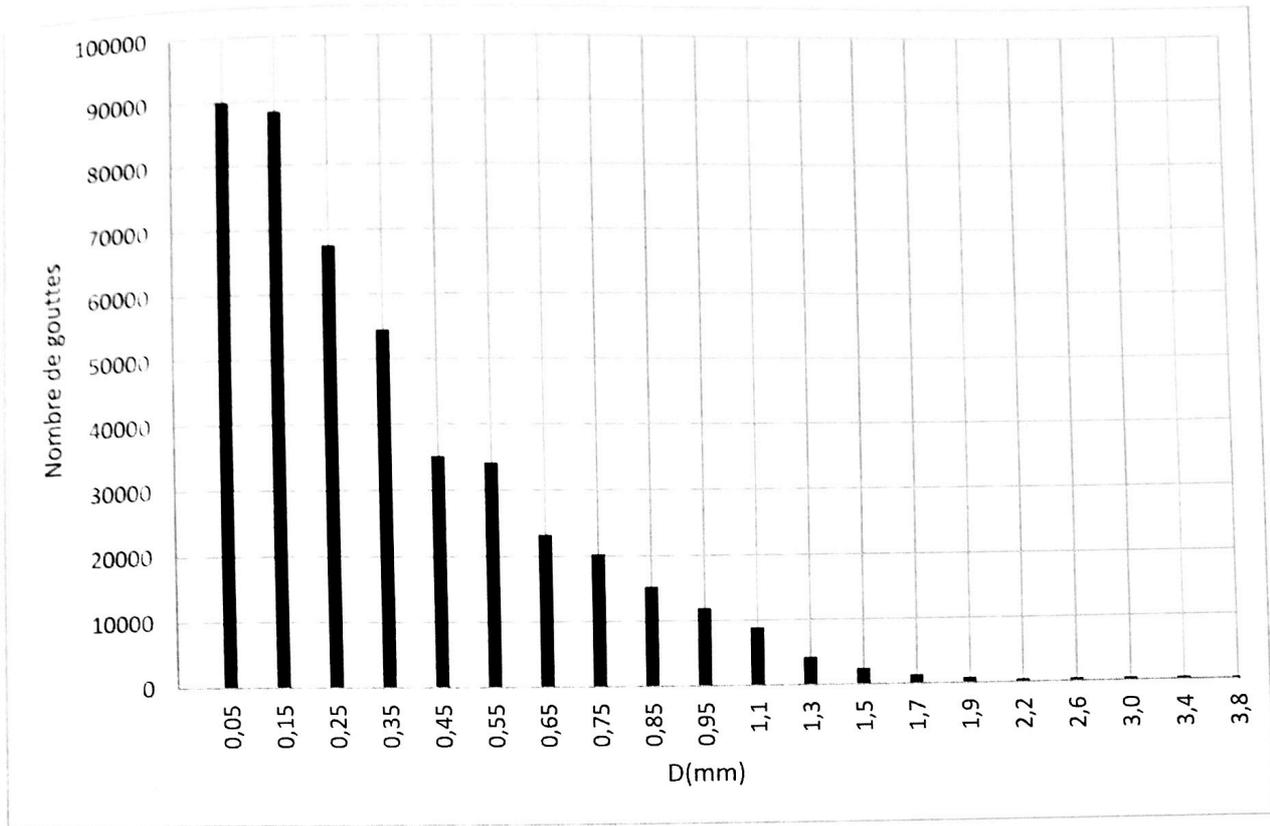


Figure 4 - Résultats d'une mesure sur une durée de 24 heures

Q18. Expliquer comment il est possible de calculer  $R$  à l'aide de ces données (le calcul n'est pas demandé).

## Partie V - Disdromètre optique

Le second type de disdromètre, plus récent, est le disdromètre optique (photo 4).

Il est constitué :

- d'une source émettant un faisceau lumineux de section rectangulaire traversé par les gouttes de pluie. Le faisceau a une épaisseur  $h = 1,0 \text{ cm}$ , une largeur  $l = 4,0 \text{ cm}$  et une longueur  $L = 25,0 \text{ cm}$  (figure 5) ;
- d'un capteur, sur lequel est focalisé le faisceau lumineux qui délivre une tension  $e(t)$  proportionnelle à l'intensité lumineuse reçue.

Sans passage de goutte :  $e(t) = kI_0$  où  $I_0$  est l'intensité du faisceau et  $k$  une constante. Lors du passage d'une goutte :  $e(t) = k(I_0 - I(t))$  où  $I(t)$  est l'intensité occultée par la goutte.

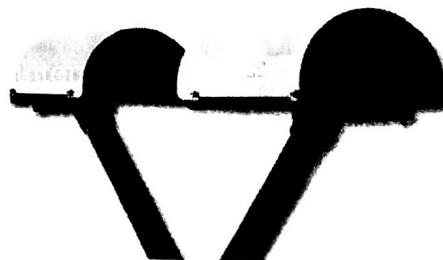


Photo 4 - Disdromètre Parsivel

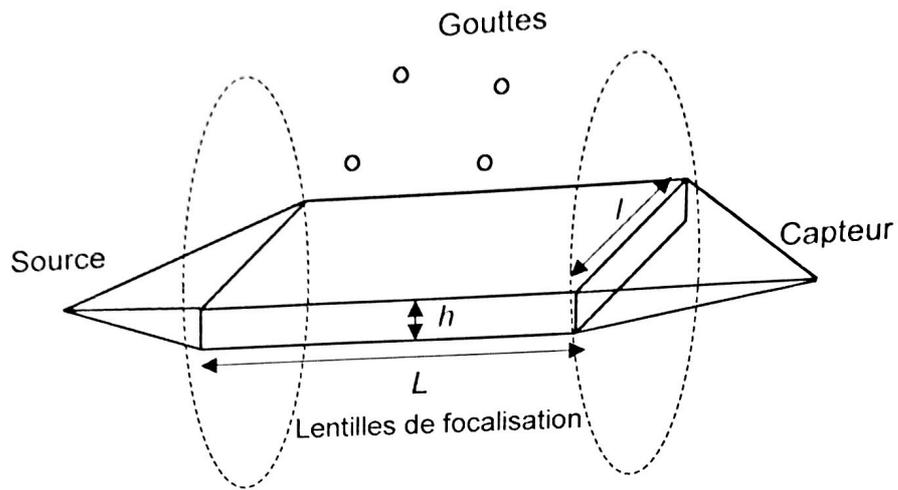
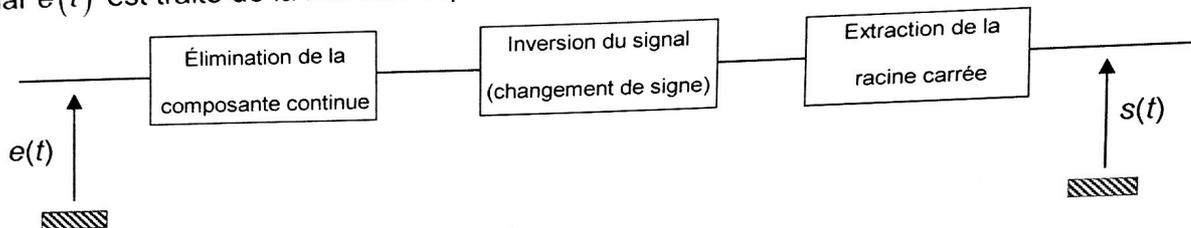


Figure 5 - Modèle de disdromètre optique

Le signal  $e(t)$  est traité de la manière représentée sur le schéma ci-dessous :



Q19. Proposer un montage simple permettant d'éliminer la composante continue. Quel composant électronique permettrait de réaliser le bloc d'inversion du signal ?

Après traitement de  $e(t)$ , on obtient le signal  $s(t)$ , dû au passage d'une goutte dans le faisceau présenté figure 6. On suppose que le diamètre de la goutte est inférieur à  $h$ .

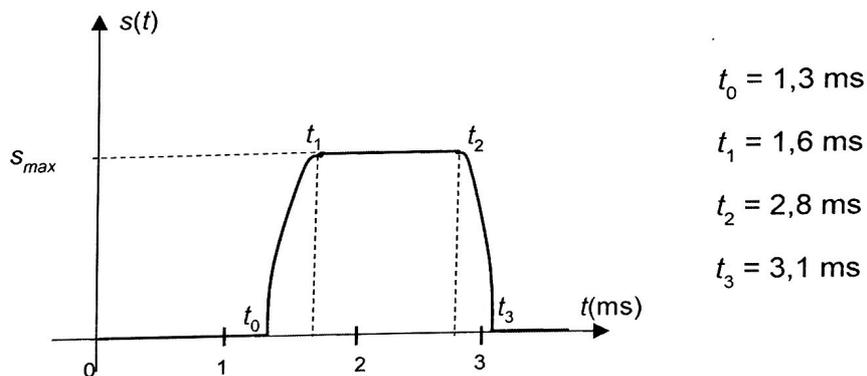


Figure 6 - Signal  $s(t)$  généré par le passage d'une goutte dans le faisceau lumineux

Q20. Calculer la vitesse de chute de la goutte en expliquant la démarche.

Q21. Montrer que le maximum  $s_{max}$  du signal  $s(t)$  est proportionnel au diamètre  $D$  de la goutte détectée :

$$s_{max} = K'D.$$

Q22. Quel avantage présente le disdromètre optique par rapport au disdromètre à impact ?

## Partie VI - Théorie géométrique de l'arc-en-ciel

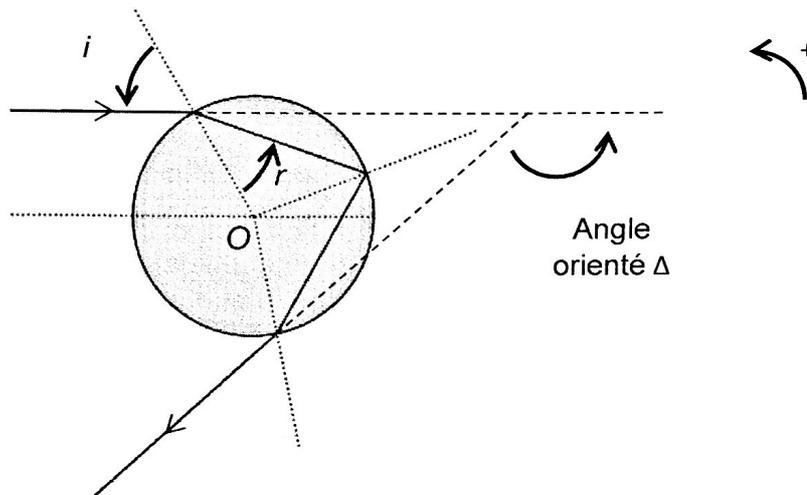
Lorsque le soleil éclaire les gouttes d'eau, on peut observer dans certaines conditions un arc-en-ciel.

On considère une goutte d'eau sphérique, de diamètre  $D$  et d'indice de réfraction  $n$ . Les trajets des rayons lumineux sont représentés sur la **figure 7**.

Soit un rayon lumineux incident, arrivant avec un angle d'incidence  $i$  (qui n'est pas nécessairement petit) sur la goutte. On note  $r$  l'angle de réfraction associé à l'angle d'incidence  $i$ .

L'indice de l'air vaut  $n_{\text{air}} = 1$ .

On considère un rayon sortant de la goutte d'eau après une seule réflexion à l'intérieur de la goutte et deux réfractions à l'entrée et à la sortie de la goutte (**figure 7**) : ce rayon est à l'origine de l'arc-en-ciel principal.



**Figure 7** - Cas d'une réflexion et de deux réfractions

/ **Q23.** Rappeler les lois de Descartes de la réfraction et donner la relation entre l'angle d'incidence  $i$  et l'angle de réfraction  $r$ .

**Q24.** La déviation est l'angle dont il faut tourner le rayon incident pour l'amener sur le rayon émergent ; afin d'avoir une valeur positive, on considère ici son opposé, l'angle orienté  $\Delta$  (**figure 7**).

Montrer que :  $\Delta = \pi - 4r + 2i$ .

Exprimer l'angle  $\Delta$  en fonction de  $n$  et de  $x = \sin(i)$ .

**Q25.** Montrer que  $\Delta(x)$  passe par un extremum lorsque  $x$  a pour valeur :

$$x_m = \sin(i_m) = \sqrt{\frac{4-n^2}{3}}.$$

Donnée :  $\frac{d}{du} \text{Arcsin}(u) = \frac{1}{\sqrt{1-u^2}}.$

**Q26.** Justifier à l'aide de la **figure 8** qu'on observe une accumulation de lumière dans la direction  $\Delta_m = \Delta(x_m)$ .

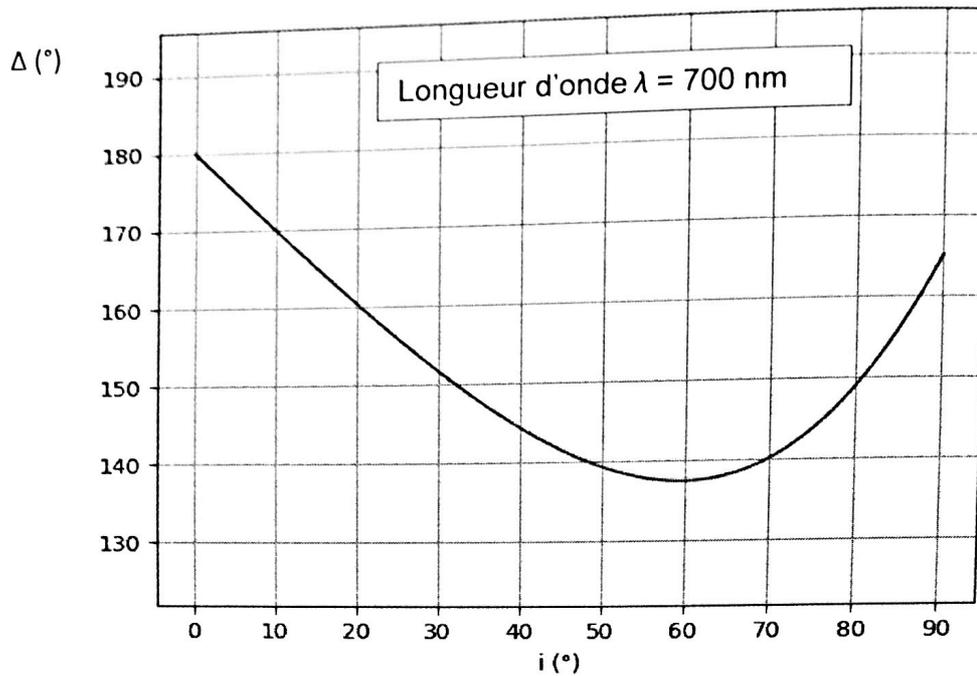


Figure 8 - Déviation en fonction de l'angle d'incidence

- Q27.** Calculer  $x_m$  et  $\Delta_m$  (en degrés) dans le cas de l'eau, pour le violet ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ,  $n = 1,343$ ) et le rouge ( $\lambda = 700 \text{ nm}$ ,  $n = 1,330$ ).
- Q28.** Sur un schéma faisant apparaître les rayons incidents, parallèles, le rideau de pluie et l'œil de l'observateur, tracer les rayons émergents rouge et bleu dans la direction  $\Delta_m$ . L'observateur observe-t-il le rouge à l'intérieur ou à l'extérieur de l'arc ?

## Partie VII - Théorie ondulatoire de l'arc-en-ciel

- Q29.** Cette question a pour but de rappeler certaines conditions d'observation des interférences lumineuses.

Deux sources lumineuses ponctuelles  $S_1$  et  $S_2$  émettent deux ondes électromagnétiques monochromatiques de pulsations respectives  $\omega_1$  et  $\omega_2$ .

Ces deux ondes se propagent dans un milieu d'indice  $n$  et interfèrent en un point  $P$  après avoir parcouru les distances  $x_1 = S_1P$  et  $x_2 = S_2P$ . On modélise les amplitudes des ondes en  $P$  par les grandeurs scalaires :

$$s_1(P, t) = a_1 \cos(\omega_1 t - k_1 x_1 + \varphi_1)$$

$$s_2(P, t) = a_2 \cos(\omega_2 t - k_2 x_2 + \varphi_2)$$

avec  $k_i = n \frac{\omega_i}{c}$  ( $i = 1, 2$ ),  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  constantes.

$c$  est la célérité de la lumière dans le vide.

- a) Donner un ordre de grandeur de  $\omega_1$  et  $\omega_2$  pour la lumière visible.

b) L'intensité lumineuse  $I(P)$  observée à l'œil nu en  $P$  est proportionnelle à la valeur moyenne du carré de l'amplitude reçue en  $P$ , soit :  $I(P) = K \langle s^2(P, t) \rangle_\tau$ . Sur quelle durée  $\tau$  cette valeur moyenne est-elle calculée ?

c) Calculer l'intensité  $I(P)$  et montrer qu'elle s'écrit :  $I(P) = I_1 + I_2 + I_{12}(P)$ .

À quelle(s) condition(s) le terme  $I_{12}(P)$  est-il non nul ?

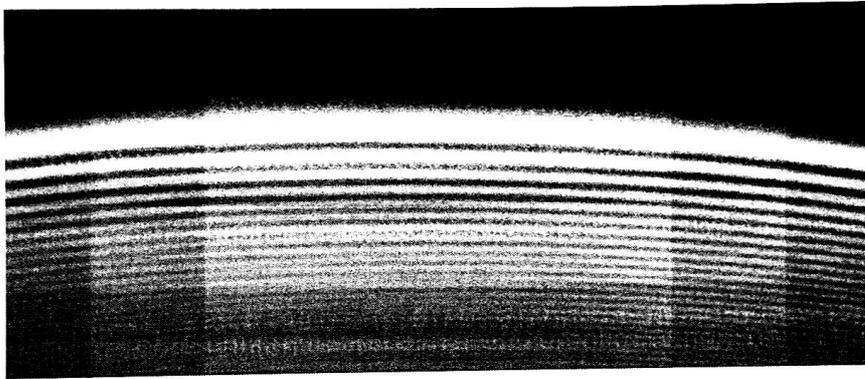
Donnée :  $\cos(a)\cos(b) = 1/2 [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ .

d) On suppose dans la suite que  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$  et  $\varphi_1 = \varphi_2$ .

Montrer que l'intensité en  $P$  s'écrit  $I(P) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \delta(P)\right)$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde dans le vide. La grandeur  $\delta(P)$  sera exprimée en fonction de l'indice  $n$  du milieu, de  $x_1$  et de  $x_2$ .

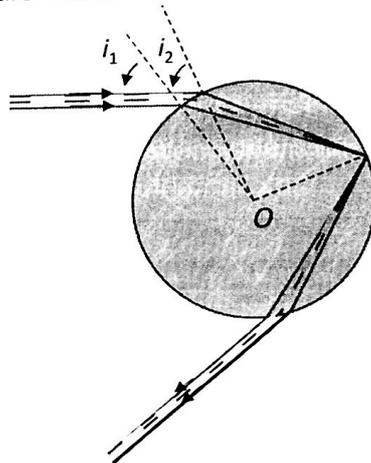
Il est possible (**photo 5**) dans un arc-en-ciel d'observer, outre les arcs décrits par l'optique géométrique, un phénomène d'interférences responsable d'arcs dits " surnuméraires ".



**Photo 5** - Franges d'interférences obtenues en lumière monochromatique avec une goutte d'eau

**Q30.** Représenter la courbe  $I(P)$  en fonction de  $\delta(P)$ . En observant la **photo 5**, que peut-on dire de  $I_1$  et  $I_2$  ?

On considère (**figure 9**) deux rayons d'incidences  $i_1$  et  $i_2$ , voisins du rayon d'incidence  $i_m$  (en pointillés) sur une goutte d'eau, se réfléchissant une seule fois à l'intérieur de la goutte d'eau et émergeant dans des directions parallèles.



**Figure 9** - Rayons responsables des interférences

Q31. Où ces rayons interfèrent-ils ?

Q32. On admet que la différence de marche en un point  $P$  du champ d'interférences s'écrit :

$$\delta(P) = D(\cos(i_2) - \cos(i_1)) - 2Dn(\cos(r_2) - \cos(r_1)).$$

Exprimer la condition permettant d'observer des interférences constructives. L'écart angulaire entre les franges est-il plus grand pour les petites ou les grosses gouttes ? Justifier qualitativement.

Q33. Les rayons incidents d'angles d'incidence  $i_1 = 50,13^\circ$  et  $i_2 = 67,98^\circ$  donnent pour une radiation rouge ( $\lambda = 700 \text{ nm}$ ,  $n = 1,330$ ) des rayons émergents parallèles. Quel diamètre de goutte permettra d'observer la frange claire d'ordre  $-2$  dans la direction des rayons émergents ?

## Partie VIII - Valorisation des eaux de pluie par électrolyse en ligne

Données à 298 K :

Enthalpies standard de formation :

	$\text{O}_2(\text{gaz})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	$\text{H}_2(\text{gaz})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-285,5	0

Potentils redox standard en V, à 298 K :

	$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+/\text{H}_2$
$E^\circ (\text{V})$	1,36	-2,71	1,23	0

Surpotentiels seuils sur électrode de platine :

	$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+/\text{H}_2$
$\eta_a (\text{V})$	0,08	0,77	
$\eta_c (\text{V})$			-0,07

Masses molaires (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  $M(\text{Na}) = 23,0$  et  $M(\text{Cl}) = 35,5$ .

Charge par mole de charges élémentaires : 1 Faraday =  $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

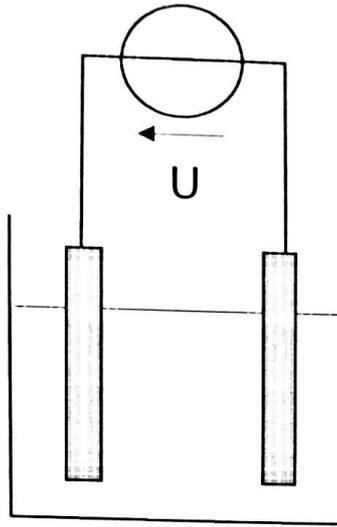
$RT \ln(10) / \mathcal{F} = 0,06 \text{ V}$ .

La récupération d'eau de pluie dans des bacs de stockage permet de nombreuses utilisations : arrosage, alimentation des chasses d'eau et lave-linge entre autres.

Dans l'agriculture, on l'utilise également pour le bétail au prix d'un traitement de désinfection par production de dichlore, qui peut être réalisé par électrolyse.

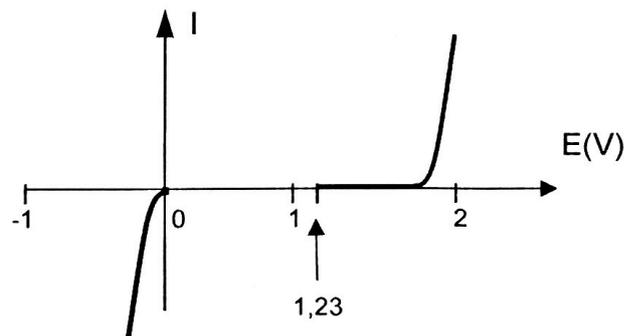
On considère tout d'abord l'électrolyse de l'eau pure à  $T = 298 \text{ K}$ , avec deux électrodes de platine, sous l'action d'une différence de potentiel  $U$ , permettant de recueillir du dioxygène et du dihydrogène gazeux.

On donne le schéma de principe de la cellule d'électrolyse (**figure 10**).



**Figure 10** - Cellule d'électrolyse

- Q34.** Préciser les demi-réactions électroniques qui se produisent lors de l'électrolyse de l'eau pure et en donner le bilan (pour une unité stœchiométrique d'eau). On précise que le platine des électrodes ne participe à aucune réaction.
- Q35.** Calculer la constante d'équilibre  $K^0$  de l'équation bilan ainsi que l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  à la température  $T = 298\text{K}$ .
- Q36.** Déterminer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  de la réaction à  $T = 298\text{K}$ . Est-il préférable de pratiquer cette électrolyse à haute température ou à basse température ? Justifier.
- Q37.** Reproduire le schéma de la **figure 10** sur votre copie et faire apparaître le sens de circulation du courant et des électrons, les noms des électrodes et le sens de circulation des ions dans la solution.
- Q38.** En considérant uniquement l'aspect thermodynamique, quelle tension minimale  $U_{\min}$  doit être appliquée pour que l'électrolyse démarre ? On suppose  $p(\text{H}_2) = p(\text{O}_2) = 1\text{ bar}$ .
- Q39.** On constate qu'en réalité il faut appliquer une différence de potentiel supérieure à  $U_{\text{cin}} = 2,07\text{ V}$  afin d'observer une réaction sur des électrodes de platine, en raison de l'aspect cinétique de la réaction. On propose en **figure 11** les courbes intensité-potentiel relatives à l'électrolyse. Identifier les courbes et justifier la valeur de  $U_{\text{cin}}$  par un calcul.



**Figure 11** - Courbes intensité-potentiel pour l'électrolyse de l'eau

- Q40.** En réalisant expérimentalement cette manipulation, on constate que le courant circulant est extrêmement faible. Pourquoi ?
- Q41.** Pour traiter cette eau, on ajoute du chlorure de sodium  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  à raison de 100 g par  $\text{m}^3$  de solution. On considère  $p(\text{Cl}_2) = 1 \text{ bar}$ . Les demi-réactions électroniques sont-elles modifiées ? Pourquoi ? Écrire la réaction d'oxydo-réduction correspondante.
- Q42.** L'intensité du courant circulant dans l'électrolyseur vaut  $I = 10 \text{ A}$ . Quel volume de solution peut-on traiter par heure ?
- Q43.** Le dichlore se décompose au contact de l'eau en acide hypochloreux  $\text{HClO}$  et en acide chlorhydrique. Écrire le bilan de cette réaction. Cette réaction est-elle une réaction acido-basique ou une réaction redox ? Justifier.

**FIN**