

# Mécanique

Durée : 2 heures

L'usage de la calculatrice et de tout autre appareil électronique est interdit.

- ▷ La qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entrent pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, et sauf si la question le demande explicitement, **les résultats non justifiés ne sont pas pris en compte.**
- ▷ La présentation, la lisibilité et l'orthographe font partie des critères d'évaluation. Les candidats sont invités à **numéroter les copies utilisées**, à **encadrer les résultats de leurs calculs** et à mettre en évidence le numéro des questions. Une **pénalité pouvant aller jusqu'à 10 % de la note obtenue** sera appliquée aux copies sales et peu soignées.
- ▷ Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, **il le signale sur sa copie et poursuit sa composition** en précisant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- ▷ Le sujet se compose de **plusieurs parties indépendantes** les unes des autres, que le candidat est libre d'aborder **dans l'ordre de son choix.**
  - La partie I traite d'une modélisation unifiée de différents oscillateurs. Elle compte pour 64 % du barème.
  - La partie II étudie le fonctionnement d'un spectromètre de masse. Elle représente 36 % du barème.
- ▷ Le sujet est volontairement long pour laisser au candidat le choix des parties sur lesquelles il souhaite se concentrer en priorité. Pour faire ce choix en connaissance de cause, il est recommandé de lire le sujet en entier avant d'entamer la composition.

*Les candidats doivent vérifier que le sujet comporte bien 4 pages, numérotées de 1/9 à 4/9.*

## I - Modélisation d'un oscillateur

### I.A - Question de cours : petites oscillations au voisinage de l'équilibre

Soit un point matériel de masse  $m$ , en mouvement dans le champ de pesanteur  $\vec{g}$  uniforme. On considère un mouvement conservatif de  $m$  sur l'axe horizontal  $Ox$ , autour d'une position d'équilibre stable  $X_e$ , avec une énergie potentielle  $E_p(x)$  quelconque.

- 1 - Comment se caractérise une position d'équilibre stable en termes d'énergie potentielle ? L'illustrer sur un schéma.
- 2 - Montrer par un développement limité qu'au voisinage de  $X_e$  on a

$$E_p(x) \simeq E_0 + \frac{1}{2}\alpha(x - X_e)^2$$

Donner le signe de  $\alpha$ .

- 3 - Établir l'équation du mouvement, et en déduire qu'il s'agit d'oscillations harmoniques dont on précisera l'expression de la période.

### I.B - Application à un oscillateur masse-ressorts

On considère le dispositif horizontal de la figure 1. Les ressorts sont identiques, de raideur  $k$  et de longueur à vide  $L_0$ , tandis que les points d'attache sont distants de  $3L_0$ . Le mouvement est contraint à une dimension.

- 4 - Pour une force de rappel élastique de constante  $k$ , rappeler l'expression de l'énergie potentielle en fonction de l'allongement  $\Delta\ell$ , à une constante additive près. Il n'est pas demandé de démonstration.
- 5 - Exprimer l'énergie potentielle  $E_p(x)$  de la masse. Par étude de cette énergie potentielle, déterminer la position d'équilibre  $X_e$ . Commenter.
- 6 - Calculer la période des oscillations pour  $m = 200 \text{ g}$  et  $k = 40 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ .

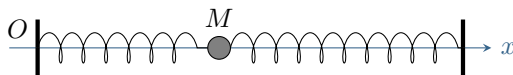


Figure 1 – Dispositif à une masse et deux ressorts.

**I.C - Application à un oscillateur magnétique**

On dispose d'un banc à coussin d'air rectiligne ( $Ox$ ), incliné par une cale de hauteur  $h$  d'un angle  $\alpha$  par rapport à l'horizontale, voir figure 2. Sur ce banc, un aimant est fixé à l'origine  $O$  et un autre aimant, de masse  $m$ , est fixé sur un palet mobile sans frottement.

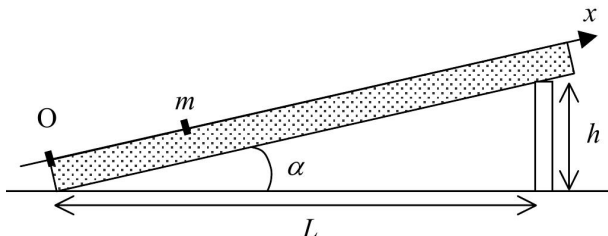


Figure 2 – Schéma de l'oscillateur magnétique.

Les aimants sont orientés de telle sorte qu'ils se repoussent mutuellement. La possibilité pour  $m$  d'osciller autour d'une position d'équilibre résulte de la compétition entre la répulsion électromagnétique, réduite à une force notée  $\vec{F}$ , prépondérante lorsque les aimants sont proches, et le poids, qui devient prépondérant lorsque la distance augmente.

7 - Faire un bilan des forces dans la situation d'équilibre et les représenter sur un schéma.

Sans connaissances préalables en magnétisme, on cherche dans la suite à vérifier si la force électromagnétique agissant dans cette expérience peut être modélisée par une loi de la forme

$$\vec{F}(x) = \frac{A}{x^n} \vec{e}_x$$

avec  $A > 0$  et  $n$  un entier naturel. On se place dans toute la suite l'hypothèse des petits angles :  $h \ll L$  donc  $\sin \alpha \simeq \tan \alpha \simeq \alpha$ .

8 - Exprimer dans cette hypothèse la position d'équilibre  $X_e$  en fonction de  $A, k, m, g, L, h$  et  $n$ .

On mesure  $X_e$  pour différentes cales, puis on représente  $\ln(h)$  en fonction de  $\ln(X_e)$ , voir figure 3.

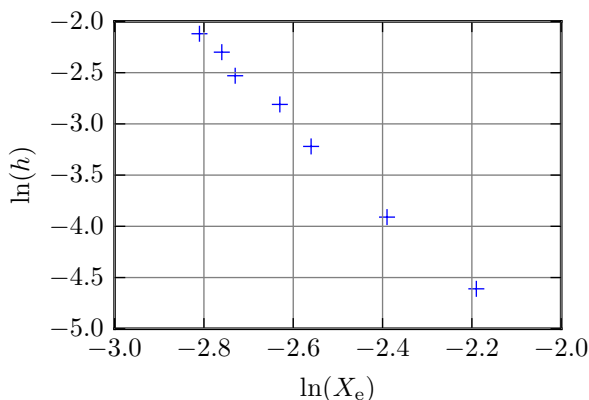


Figure 3 – Étude expérimentale de l'oscillateur magnétique.

9 - Dédire des mesures la valeur de  $n$  et expliquer comment déterminer celle de  $A$ . Le calcul de  $A$  n'est pas demandé.

10 - Établir l'expression de l'énergie potentielle magnétique.

11 - Exprimer littéralement l'énergie potentielle totale  $E_p(x)$  de  $m$ , à une constante additive près, en fonction de  $x, A, m, g, L, h$  et  $n$  puis en fonction de  $x, A, X_e$  et  $n$  seulement.

12 - Pour des petites oscillations au voisinage de l'équilibre, écrire l'énergie potentielle sous une forme analogue à la question 2. Le détail de la constante additive  $E_0$  n'est pas demandé, mais on exprimera la constante  $\alpha$  en fonction

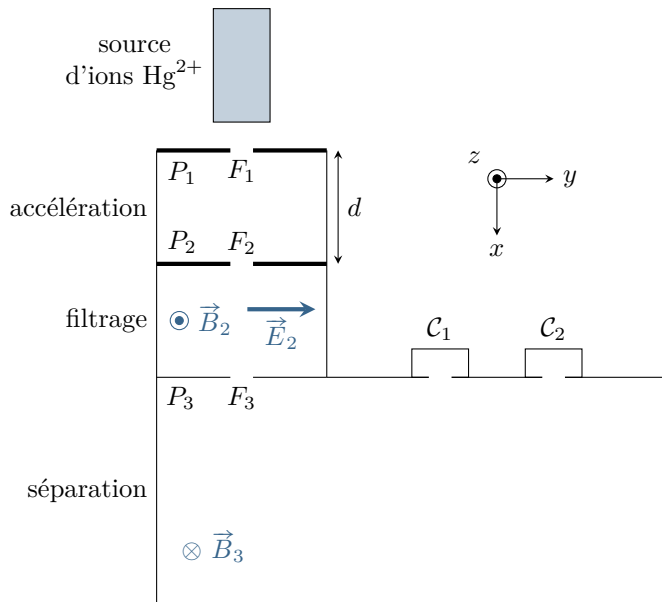
de  $X_e$ ,  $A$  et  $n$ .

**13** - En déduire qu'au voisinage de l'équilibre la résultante des forces subies par  $m$  équivaut à une force de rappel élastique dont on précisera la constante de raideur équivalente.

**14** - Toutes choses égales par ailleurs, montrer que la période  $T$  des petites oscillations autour de l'équilibre est proportionnelle à une puissance de  $h$  que l'on déterminera.

**15** - En déduire une autre méthode de mesure de  $n$ .

## II - Spectrométrie de masse



Un spectromètre de masse est un appareil qui permet de mesurer la masse des particules chargées avec une précision telle qu'il donne accès aux compositions isotopiques des éléments chimiques.

Dans le dispositif considéré, une source émet des ions mercure  $^{200}_{80}\text{Hg}^{2+}$  et  $^{202}_{80}\text{Hg}^{2+}$ . Ces ions entrent dans le spectromètre de masse par la fente  $F_1$ . Le spectromètre se compose de trois étages d'accélération, filtrage en vitesse puis séparation des ions. Deux collecteurs  $C_1$  et  $C_2$  sont placés dans la chambre de séparation.

Par convention, on note sans indice les grandeurs relatives à un ion quelconque et on l'indice par le nombre de masse lorsqu'il est important pour les valeurs numériques : par exemple  $m$  (pour un calcul littéral) et  $m_{200}$  ou  $m_{202}$  pour les applications numériques.

### II.A - Accélération des ions

Un ion mercure, de masse  $m$  et charge  $2e$  entre dans le spectromètre par la fente  $F_1$ . On néglige sa vitesse initiale. Une tension  $U = 10,0 \text{ kV}$  appliquée entre les plaques  $P_1$  et  $P_2$  séparées de  $d = 1,00 \text{ m}$  permet de l'accélérer jusqu'à la fente  $F_2$ .

**16** - Déterminer la direction et le sens du champ accélérateur  $\vec{E}_1$ . En déduire la plaque de potentiel le plus élevé.

**17** - Exprimer  $E_1$  en fonction des données et calculer numériquement sa valeur.

**18** - Établir l'expression littérale de la vitesse  $v$  de l'ion lorsqu'il atteint la plaque  $P_2$ .

**19** - On trouve numériquement des vitesses valant  $1,38 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $1,39 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pourquoi pouvait-on s'attendre à un écart aussi faible ?

### II.B - Filtrage en vitesse

Comme l'hypothèse de vitesse initiale nulle en  $F_1$  est difficile à réaliser en pratique, la vitesse des ions en  $F_2$  présente une certaine dispersion. Pour améliorer la précision de l'appareil, un filtrage en vitesse est alors réalisé. Le dispositif est réglé tel que, dans la chambre de filtrage située entre  $P_2$  et  $P_3$ , il règne un champ électromagnétique composé de :

▷ un champ électrique  $\vec{E}_2 = E_2 \vec{e}_y$  uniforme et valant  $E_2 = 5,30 \cdot 10^4 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  ;

▷ un champ magnétique  $\vec{B}_2 = B_2 \vec{e}_z$  uniforme et valant  $B_2 = 383 \text{ mT}$ .

On suit un ion qui traverse la plaque  $P_2$  par la fente  $F_2$  avec une vitesse  $\vec{v} = v \vec{e}_x$ .

**20** - À quelle condition sur les forces qu'il subit l'ion peut-il avoir un mouvement rectiligne l'amenant de  $F_2$  à  $F_3$  ?

**21** - En déduire que seuls les ions de vitesse  $v = v_0 = E_2/B_2$  parviennent en  $F_3$ .

**22** - Numériquement,  $v_0 = 1,38 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . En déduire quel isotope du mercure parvient en  $F_3$  avec ces réglages.

### II.C - Séparation des ions

Pour mesurer la composition isotopique du mercure, on règle la valeur de  $E_2$  pour permettre le passage de l'isotope 200 pendant une minute puis on change sa valeur pour que l'isotope 202 passe pendant une minute. La valeur de  $B_2$  reste constante tout au long de l'opération.

Une fois sorti de la zone de filtrage par la fente  $F_3$  avec une vitesse  $\vec{v}_0 = v_0 \vec{e}_x$ , l'ion pénètre dans une région où il ne règne qu'un champ magnétique uniforme  $\vec{B}_3 = -B_3 \vec{e}_z$  valant 200 mT. Ce champ magnétique donne à l'ion une trajectoire qu'on admet être circulaire, et après avoir parcouru un demi tour il peut être capté par l'un des collecteurs  $\mathcal{C}_1$  ou  $\mathcal{C}_2$ .

**23** - Montrer que le mouvement de l'ion dans cette région est uniforme.

**24** - Déterminer littéralement le rayon  $R$  de la trajectoire de l'ion.

Numériquement, on trouve respectivement 71,8 cm et 72,5 cm pour les deux isotopes.

**25** - En déduire quel collecteur  $\mathcal{C}_1$  ou  $\mathcal{C}_2$  capte quel isotope et déterminer la distance  $\Delta y$  devant séparer les entrées des deux détecteurs.

**26** - Les charges totales accumulées par les collecteurs valent respectivement  $Q_1 = 3,85 \cdot 10^{-8}$  C et  $Q_2 = 1,15 \cdot 10^{-8}$  C. En déduire la composition isotopique des ions émis par la source.

# Cinétique et équilibre chimique

Durée : 2 heures

L'usage de la calculatrice et de tout autre appareil électronique est interdit.

- ▷ La qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entrent pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, et sauf si la question le demande explicitement, **les résultats non justifiés ne sont pas pris en compte.**
- ▷ La présentation, la lisibilité et l'orthographe font partie des critères d'évaluation. Les candidats sont invités à **numéroter les copies utilisées**, à **encadrer les résultats de leurs calculs** et à mettre en évidence le numéro des questions. Une **pénalité pouvant aller jusqu'à 10 % de la note obtenue** sera appliquée aux copies sales et peu soignées.
- ▷ Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, **il le signale sur sa copie et poursuit sa composition** en précisant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- ▷ Le sujet se compose de **plusieurs parties indépendantes** les unes des autres, que le candidat est libre d'aborder **dans l'ordre de son choix.**
  - La partie III concerne la synthèse de l'ammoniac. Elle compte pour 36 % du barème.
  - La partie II étudie la cinétique d'une réaction de décoloration. Elle représente 64 % du barème.
- ▷ Le sujet est volontairement long pour laisser au candidat le choix des parties sur lesquelles il souhaite se concentrer en priorité. Pour faire ce choix en connaissance de cause, il est recommandé de lire le sujet en entier avant d'entamer la composition.

*Les candidats doivent vérifier que le sujet comporte bien 5 pages, numérotées de 5/9 à 9/9.*

## III - Optimisation de la synthèse de l'ammoniac

[E3a PC 2016]

La synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , au même titre que la synthèse de l'acide sulfurique, est un des procédés catalytiques les plus importants dans l'industrie chimique. À la base de l'industrie des engrais azotés, elle assure l'autosuffisance en céréales de nombreux pays. En 1909, Haber découvre l'effet catalytique du fer sur la réaction entre le diazote  $\text{N}_2$  et le dihydrogène  $\text{H}_2$  :



Très vite, sous l'impulsion de Bosch, le procédé est industrialisé. En 1920, un réacteur produisant 15 000 tonnes d'ammoniac par an est mis en service. Aujourd'hui, 100 millions de tonnes d'ammoniac sont produites par an par ce procédé : les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques, la température est fixée entre 640 et 800 K ; la pression est choisie entre  $8 \cdot 10^6$  et  $3 \cdot 10^7$  Pa.

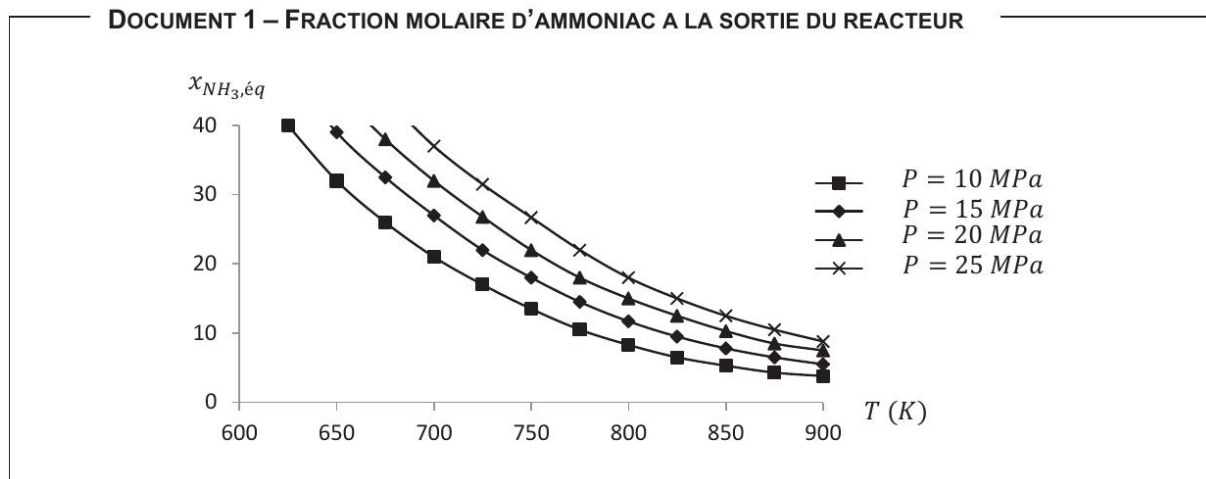
L'objectif de ce problème est de chercher comment optimiser la fraction molaire en ammoniac  $x_{\text{NH}_3}$  à la sortie du réacteur, pour comprendre les choix industriels.

### III.A - Influence de la température et de la pression sur la composition à l'équilibre

On envisage dans un premier temps la situation où l'état d'équilibre thermodynamique est atteint à la sortie du réacteur. On suppose que le milieu réactionnel ne contient initialement que du diazote et du dihydrogène introduits dans les proportions stoechiométriques.

**27** - Indiquer à partir du document 1 comment semble évoluer la constante d'équilibre  $K^\circ(T)$  lorsque la température augmente.

**28** - Indiquer à partir du document 1 si une augmentation de la pression à température constante constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse de l'ammoniac.



On se propose de justifier ce résultat. Pour cela, on envisage un système **initialement à l'équilibre**, à la température  $T$ , à la pression  $P$ , contenant du diazote  $N_{2(g)}$ , du dihydrogène  $H_{2(g)}$  et de l'ammoniac  $NH_{3(g)}$ . Sans modifier ni la composition du système, ni la température, on élève la pression.

**29** - Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  associé à l'équilibre (1) en fonction des quantités de matière de chaque constituant présent dans le système, de la quantité de matière totale  $n_{tot}$ , de la pression  $P$  et de la pression standard  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

**30** - À quoi le quotient de réaction  $Q_{r,i}$  est-il égal avant perturbation de la pression ?

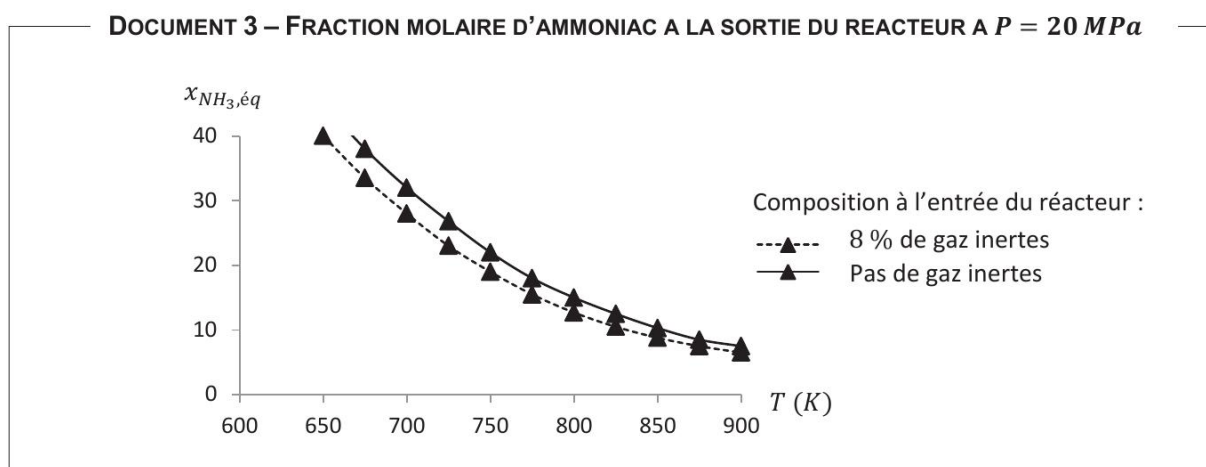
**31** - Indiquer comment évolue le quotient de réaction  $Q_r$  après élévation de la pression. Vérifier la cohérence avec la réponse donnée question 28.

### III.B - Influence de la présence de gaz inertes

En réalité, d'autres constituants peuvent intervenir dans la composition du mélange réactionnel initialement introduit dans le réacteur. Les traces de méthane viennent des gaz utilisés lors de la production de dihydrogène par reformage. Les traces d'argon sont issues de l'air dont provient le diazote.

#### DOCUMENT 2 – COMPOSITION TYPIQUE DU GAZ DE SYNTHÈSE A L'ENTRÉE DU REACTEUR

Dihydrogène $H_{2(g)}$	$x_{H_2} = 0,69$
Diazote $N_{2(g)}$	$x_{N_2} = 0,23$
Argon $Ar_{(g)}$	$x_{Ar} = 0,02$
Méthane $CH_{4(g)}$	$x_{CH_4} = 0,06$



**32** - Indiquer à partir du document 3 si la présence de gaz inertes constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse de l'ammoniac.

**33** - Par un raisonnement analogue à celui mené sur la pression, étudier l'influence – à température et pression constantes – de l'introduction d'un gaz inerte sur la réaction (1).

### III.C - Choix de la température de travail

La synthèse de l'ammoniac est réalisée dans un réacteur ouvert fonctionnant en régime permanent à pression constante  $P = 20 \text{ MPa}$ . Pour deux valeurs du temps de passage du mélange réactionnel à travers le réacteur, on détermine expérimentalement le taux d'avancement  $\tau$  de la réaction (1) à différentes valeurs de la température  $T$ . Ce taux d'avancement est défini comme le rapport entre l'avancement  $\xi$  en sortie du réacteur et l'avancement maximal  $\xi_{\text{max}}$  qu'aurait la réaction si elle était totale :  $\tau = \xi/\xi_{\text{max}}$ .

DOCUMENT 4 – ÉVOLUTION DU TAUX D'AVANCEMENT EN FONCTION DE LA TEMPERATURE							
- Temps de passage très grand :							
$T(K)$	600	650	700	750	800	850	
$\tau$	0,72	0,60	0,48	0,36	0,26	0,19	
- Temps de passage court :							
$T(K)$	600	650	700	750	800	850	
$\tau$	0,21	0,32	0,38	0,31	0,25	0,19	

**34** - Outre une modification de la constante d'équilibre, quel autre effet une augmentation de la température peut-elle avoir sur la réaction ?

**35** - Interpréter de façon détaillée les résultats du document 4.

### IV - Décoloration de la phénolphaléine

La phénolphaléine est un indicateur coloré des solutions basiques. Pour un pH supérieur à 9,4, sa forme basique notée symboliquement  $\varphi^{2-}$  donne aux solutions une couleur rose vif. Cependant, cette coloration disparaît lentement sous l'effet de la réaction



On étudie la cinétique de cette réaction en supposant dans un premier temps que  $\varphi\text{OH}^{3-}$  ne joue pas de rôle. On cherche donc à vérifier si la loi de vitesse de cette réaction peut s'écrire

$$v = k [\text{HO}^-]^m [\varphi^{2-}]^n$$

avec  $k$  la constante cinétique.

#### IV.A - Étude expérimentale

On prépare une solution de soude en introduisant un volume  $V_0 = 25 \text{ mL}$  de la solution mère à la concentration  $C_0 = 4,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans une fiole jaugée de 100 mL qu'on complète avec de l'eau distillée. Le contenu de la fiole est versé dans un erlenmeyer. On ajoute ensuite à l'instant initial un volume  $V'_0 = 0,5 \text{ mL}$  de la solution de phénolphaléine de concentration  $C'_0 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La solution se colore instantanément en rose, puis perd lentement cette coloration.

**36** - Déterminer la concentration  $c_1$  de la solution en  $\text{HO}^-$  avant l'introduction de la phénolphaléine. Justifier qu'après l'introduction de la phénolphaléine on peut considérer à l'instant initial  $[\text{HO}^-](t=0) \simeq c_1$ . On fera cette approximation dans toute la suite.

**37** - Déterminer la concentration  $c_2 = [\varphi^{2-}](t=0)$  de la solution en phénolphaléine  $\varphi^{2-}$  à l'instant initial.

**38** - Comparer ces deux concentrations et en déduire une forme apparente de la loi de vitesse. On notera  $k_{\text{app}}$  la constante cinétique apparente. Comment se nomme cette situation cinétique ?

Comme la transformation s'accompagne d'une décoloration, elle est suivie par spectrophotométrie.

**39** - À partir du spectre d'absorption représenté figure 4, expliquer la couleur que la phénolphaléine donne aux solutions.

**40** - Quelle longueur d'onde de travail faut-il choisir pour suivre la transformation ? Justifier.

Seule la molécule  $\varphi^{2-}$  absorbant notablement à cette longueur d'onde, l'absorbance de la solution s'écrit d'après la loi de Beer-Lambert

$$A = \varepsilon(\lambda) \ell [\varphi^{2-}]$$

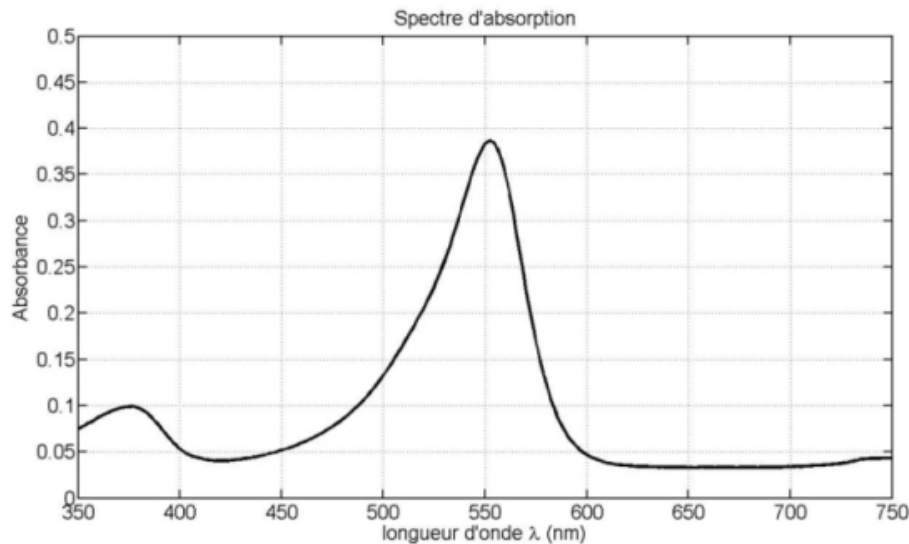


Figure 4 – Spectre d'absorption de la phénolphtaléine.

où  $\varepsilon(\lambda)$  est le coefficient d'absorption molaire de la phénolphtaléine à la longueur d'onde de travail et  $\ell$  la longueur de la cuve. On note  $x$  l'avancement volumique de la réaction et  $A_0$  l'absorbance à l'instant initial.

41 - Montrer qu'une mesure d'absorbance permet d'en déduire l'avancement à tout instant par

$$x = c_2 \left( 1 - \frac{A}{A_0} \right).$$

#### IV.B - Cinétique formelle

42 - Établir l'équation différentielle vérifiée par l'avancement volumique  $x$ .

43 - Montrer que dans l'hypothèse  $n = 1$  on a

$$\ln \frac{A_0}{A(t)} = k_{\text{app}} t.$$

Il est recommandé de raisonner sur  $x$  avant d'introduire l'absorbance.

44 - Montrer que dans l'hypothèse  $n = 2$  on a

$$\frac{A_0}{A(t)} = 1 + k_{\text{app}} c_2 t.$$

#### IV.C - Confrontation aux résultats expérimentaux

Il s'avère que la décoloration de la solution n'est pas totale. Les résultats précédents demeurent valides, à condition de remplacer l'absorbance  $A$  par la différence d'absorbance  $A - A_\infty$  par rapport à l'absorbance finale  $A_\infty$  de la solution.

La figure 5 représente l'évolution de  $F(t) = \ln \frac{A_0 - A_\infty}{A(t) - A_\infty}$  au cours du temps.

45 - Conclure sur la valeur de  $n$  et celle de  $k_{\text{app}}$ .

La même expérience est reproduite à plusieurs reprises pour différentes valeurs de la concentration  $c_1$  en ions hydroxyde. On détermine pour chaque expérience la pente  $p$  du graphe représentant  $F(t)$  par régression linéaire.

46 - Montrer que

$$\ln p = \ln k + m \ln c_1.$$

47 - Déduire de la figure 6 représentant  $\ln p$  en fonction de  $\ln c_1$  la valeur de  $m$ , en la supposant entière. Expliquer comment la valeur de la constante cinétique  $k$  pourrait être déduite de la même figure.

#### IV.D - Prise en compte de la réaction inverse

Contrairement aux hypothèses faites précédemment, déterminer complètement la vitesse de réaction exige de prendre en compte non seulement le sens direct mais aussi le sens inverse. On admet que la loi de vitesse s'écrit alors

$$v = v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow} = k[\text{HO}^-][\varphi^{2-}] - k'[\varphi\text{OH}^{3-}].$$



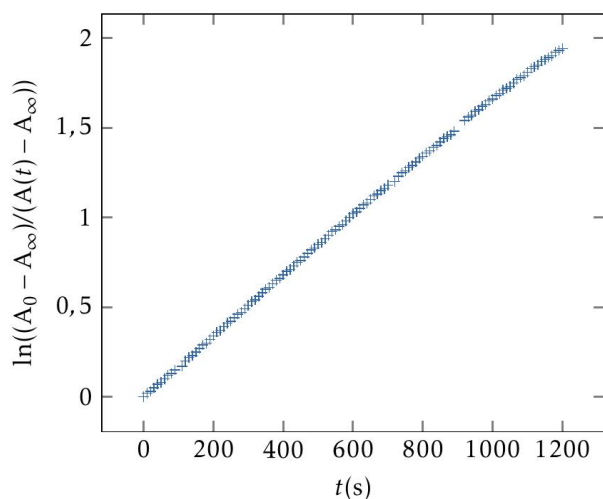
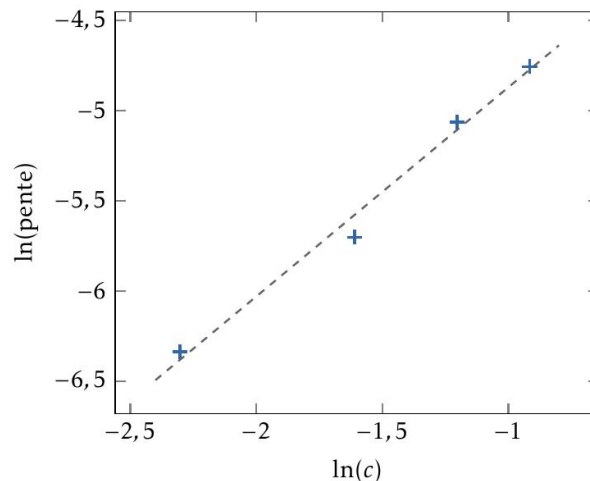


Figure 5 – Suivi temporel de la transformation.

Figure 6 – Pente de  $F(t)$  pour différentes concentrations initiales.

48 - En conservant l'hypothèse  $[\text{HO}^-] \simeq c_1$ , montrer que

$$\frac{dx}{dt} + (kc_1 + k')x = kc_1c_2.$$

49 - En déduire la valeur finale  $x_\infty$  de l'avancement volumique. Le comparer à la valeur maximale  $x_{\max}$  : qu'en conclut-on sur la transformation ?

50 - Expliquer l'origine de l'absorbance  $A_\infty$  introduite partie C et donner son expression en fonction de l'absorbance initiale  $A_0$ , de la concentration  $c_1$ , de  $k$  et de  $k'$ .

51 - Exprimer la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction en fonction des constantes de vitesse  $k$  et  $k'$ .