

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 α .

- 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 $k = 40 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

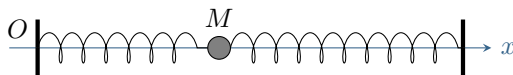


Figure 1 – Dispositif à une masse et deux ressorts.

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 α 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.

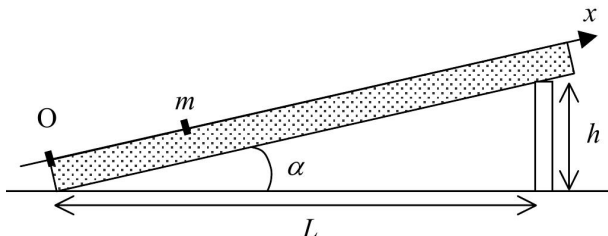


Figure 2 – Schéma de l'oscillateur magnétique.

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.

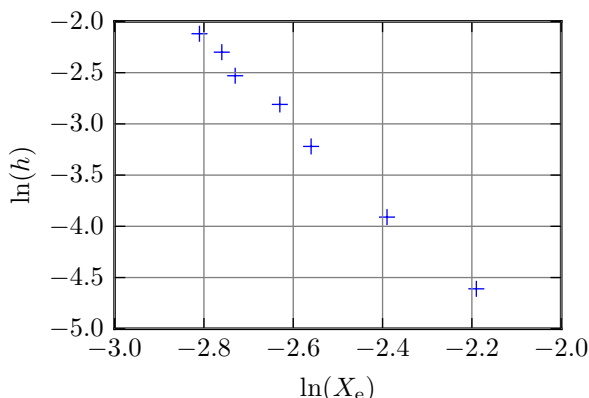


Figure 3 – Étude expérimentale de l'oscillateur magnétique.

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 α en fonction

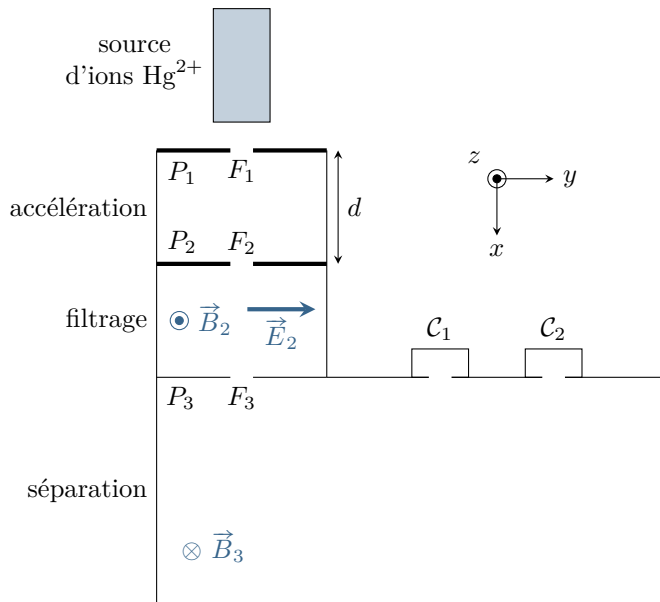
de X_e , A et n .

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 Δy 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 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 N_2 et le dihydrogène 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 stœchiométriques, la température est fixée entre 640 et 800 K ; la pression est choisie entre $8 \cdot 10^6$ et $3 \cdot 10^7$ Pa.

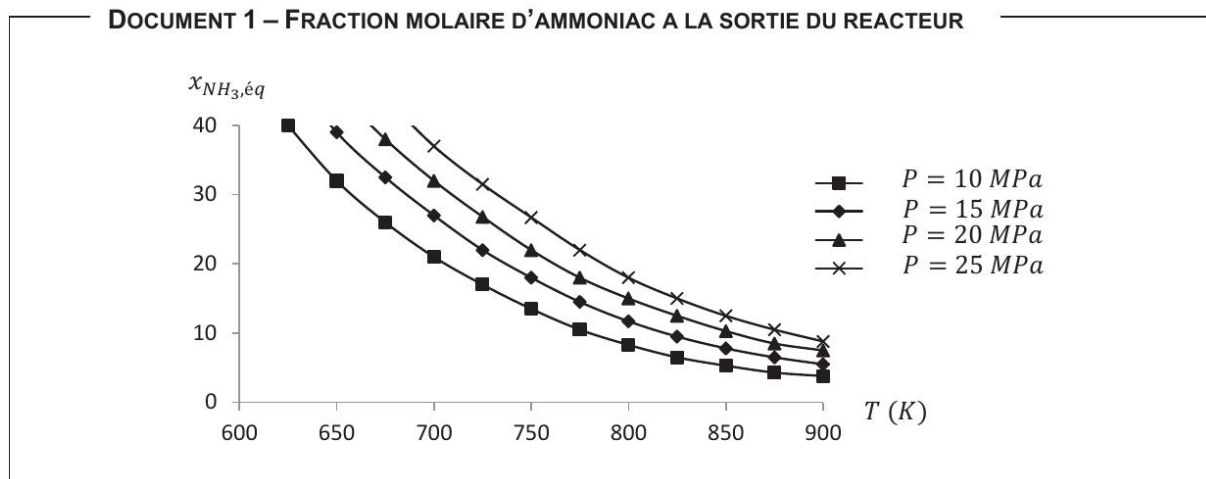
L'objectif de ce problème est de chercher comment optimiser la fraction molaire en ammoniac x_{NH_3} à la sortie du réacteur, pour comprendre les choix industriels.

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 stœchiométriques.

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 ?

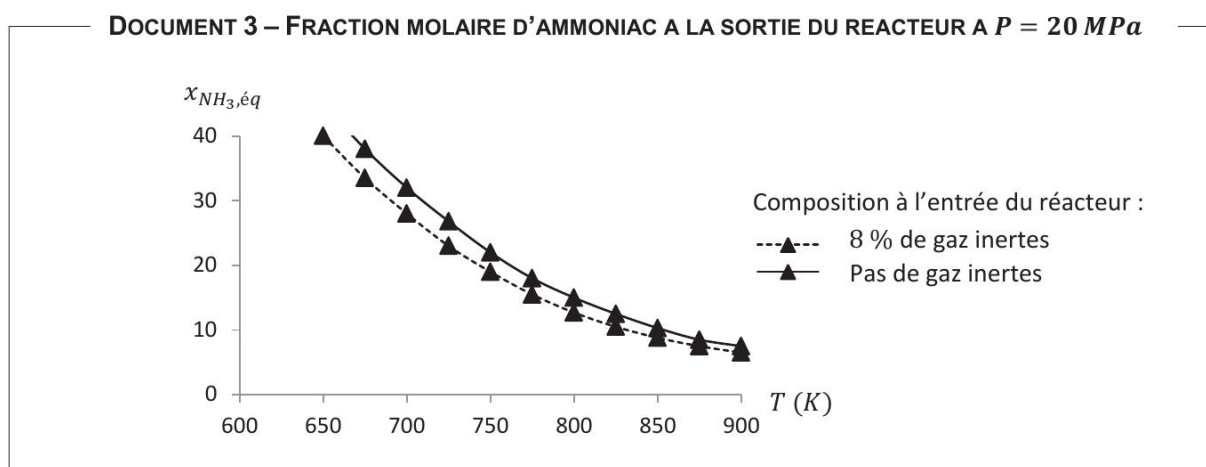
31 - Indiquer comment évolue le quotient de réaction Q_r après élévation de la pression. Vérifier la cohérence avec la réponse donnée question 28.

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 τ de la réaction (1) à différentes valeurs de la température T . Ce taux d'avancement est défini comme le rapport entre l'avancement ξ en sortie du réacteur et l'avancement maximal ξ_{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 TEMPÉRATURE							
- Temps de passage très grand :							
$T(K)$	600	650	700	750	800	850	
τ	0,72	0,60	0,48	0,36	0,26	0,19	
- Temps de passage court :							
$T(K)$	600	650	700	750	800	850	
τ	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 phénolphthaléine

La phénolphthaléine est un indicateur coloré des solutions basiques. Pour un pH supérieur à 9,4, sa forme basique notée symboliquement φ^{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 φOH^{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 phénolphthaléine 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 HO^- avant l'introduction de la phénolphthaléine. Justifier qu'après l'introduction de la phénolphthaléine 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 phénolphthaléine φ^{2-} à l'instant initial.

38 - Comparer ces deux concentrations et en déduire une forme apparente de la loi de vitesse. On notera k_{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 phénolphthaléine donne aux solutions.

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

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

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

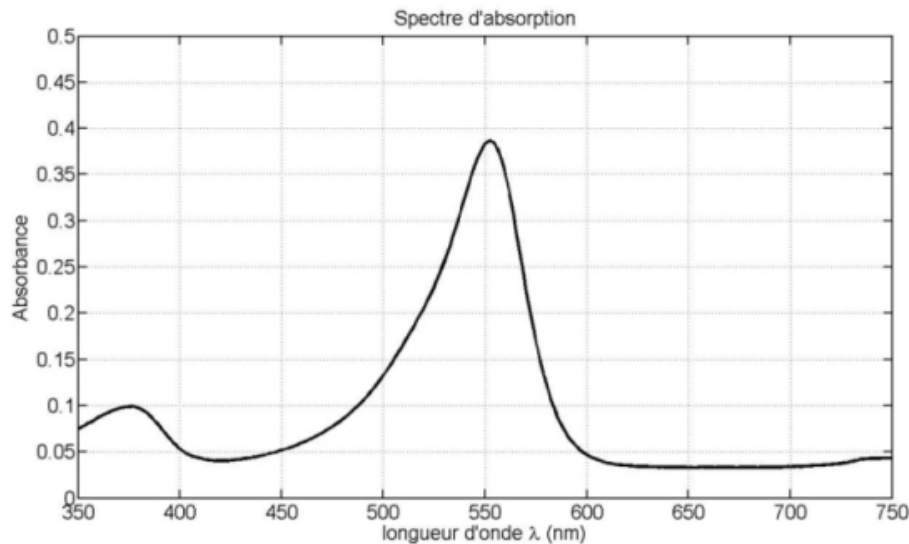


Figure 4 – Spectre d'absorption de la phénolphthaléine.

où $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire de la phénolphthaléine à la longueur d'onde de travail et ℓ 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_∞ 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_{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

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

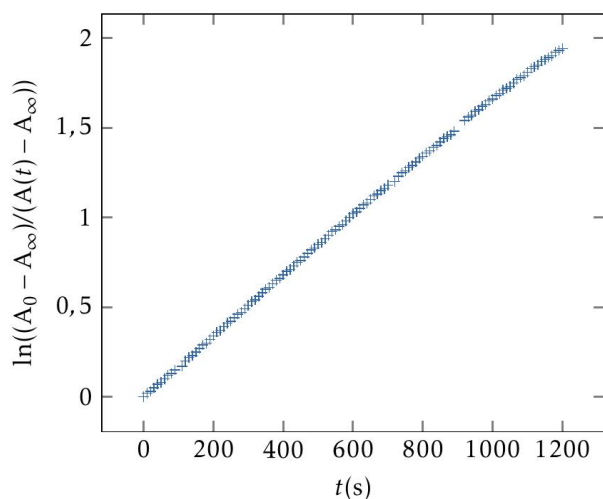
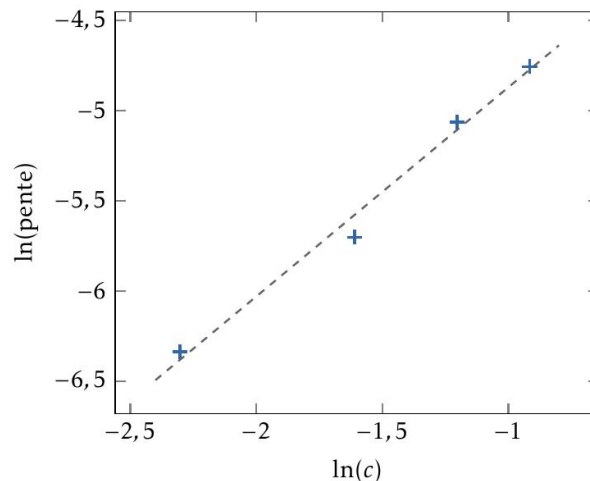


Figure 5 – Suivi temporel de la transformation.

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_∞ de l'avancement volumique. Le comparer à la valeur maximale x_{\max} : qu'en conclut-on sur la transformation ?

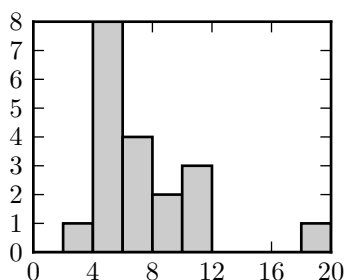
50 - Expliquer l'origine de l'absorbance A_∞ introduite partie C et donner son expression en fonction de l'absorbance initiale A_0 , de la concentration c_1 , de k et de k' .

51 - Exprimer la constante d'équilibre K° de la réaction en fonction des constantes de vitesse k et k' .

Mécanique, cinétique et équilibre chimique

Bilan du devoir

Notes



- ▷ Partie mécanique : barème brut sur 61, transformé sur 10 par proportionnalité. Le bilan est très mauvais, la moyenne de classe égale à 9,9 est choisie à 3,5/10 avec beaucoup d'indulgence.
- ▷ Partie chimie : barème brut sur 56, transformé sur 10 par proportionnalité. Le bilan est légèrement meilleur, la moyenne de classe égale à 11,7 est choisie à 4/10.
- ▷ Une copie surpasse de très loin toutes les autres. Le niveau des suivants est globalement en baisse, mais quelques bonnes surprises sont à noter. Les copies qui n'atteignent pas 6 ou 7/20 n'ont traité quasiment aucune question de manière satisfaisante, à part quelques questions du programme de lycée.

Commentaires principaux

- ▷ La partie I était difficile et s'est confirmée être un désastre. Outre la difficulté intrinsèque des questions, des lacunes préoccupantes demeurent sur la connaissance basique de la mécanique (2 ressorts = 2 forces, apprentissage des énergies potentielles, somme des forces nulle à l'équilibre, etc.).
- ▷ Au contraire, la partie II était très proche du cours ... mais n'a pas été beaucoup mieux traitée. La connaissance du cours est insuffisante : comment expliquer autrement que la force de Lorentz soit écrite sans la charge ? que le mouvement dans un champ \vec{B} puisse être « étudié » en cartésiennes ?
- ▷ La partie III n'était pas si dure car très guidée mais demandait une assez bonne compréhension, et également une bonne capacité de rédaction. Une petite majorité semble avoir compris les courbes, mais vos connaissances ne sont pas assez solides pour les interpréter correctement.
- ▷ La partie IV était calquée sur le DM 13, et proche du cours. Elle vous apporte la majorité de vos points, mais me semble plutôt décevante. Les dilutions posent des problèmes à la majorité, la dégénérescence de l'ordre aussi. La cinétique formelle est souvent menée au forceps, avec du coup pas mal d'arnaques, sans doute involontaires, dans vos calculs.

Erreurs trop courantes à éviter

- 5 - Deux ressorts donc deux forces, donc aussi deux énergies potentielles ! Attention, ces deux ressorts sont de longueurs différentes.
- 7 - À l'équilibre la somme vectorielle des forces est nulle : cela doit se voir sur votre schéma ... et vous mettre la puce à l'oreille si vous oubliez la réaction du support !
- 8 - Erreur d'énoncé malheureuse : la constante k n'apparaît nulle part ailleurs et n'existe pas. Beaucoup d'entre vous ont voulu alors la faire rentrer de force dans le calcul via un hypothétique ressort : mais pourquoi ? !
- 16 - Le fait que le champ soit selon $+\vec{e}_x$ est à justifier par la charge positive des cations.
- 17 - L'expression $E = U/d$ est à retrouver par exemple par le travail.
- 18 - Quelques incompréhensions : il ne fallait pas résoudre le PFD (le temps de vol n'est ni connu ni cherché), mais appliquer le TEC pour relier v aux données.
- 23, 24 - Ce ne sont que des démonstrations de cours, très rarement faites !!
- 27 - Le lien entre $x_{\text{NH}_3, \text{éq}}$ et K° doit absolument être expliqué.
- 28 - La pression ne modifie pas la constante d'équilibre ! Attention !
- 35 - Une telle question demande de l'analyse, c'est-à-dire des explications argumentées des phénomènes : une description même très exhaustive des données sans interprétation ne peut rapporter de point.
- 36 - C'est la dilution négligeable qui compte, pas la « lenteur initiale de la réaction ».
- 38 - Soyez précis : c'est la concentration **initiale** en HO^- qui rentre dans la constante apparente.
- 43, 44 - Le cours a été fait avec la notation $[A]$ pour désigner la concentration d'une espèce A ... mais ici A désigne l'absorbance de la solution.

I - Modélisation d'un oscillateur

❖ *Barème : 39 pts au total*

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

1 Une position d'équilibre stable correspond à un **minimum d'énergie potentielle**. + faire le schéma.

❖ *Barème : 1 pt*

2 D'après la formule de Taylor, pour x voisin de X_e ,

$$E_p(x) \simeq E_p(X_e) + (x - X_e) \frac{dE_p}{dx}(x=X_e) + \frac{1}{2}(x - X_e)^2 \frac{d^2E_p}{dx^2}(x=X_e) + \mathcal{O}((x - X_e)^3).$$

Or sur une position d'équilibre la dérivée première est nulle, ce qui permet d'identifier à la forme de l'énoncé

$$E_p(x) \simeq E_0 + \frac{1}{2}\alpha(x - X_e)^2 \quad \text{avec} \quad \begin{cases} E_0 = E_p(X_e) \\ \alpha = \frac{d^2E_p}{dx^2}(x=X_e) \end{cases}$$

Comme la position d'équilibre est stable alors il s'agit d'un minimum d'énergie potentielle donc $\alpha > 0$.

❖ *Barème : 3 pts : 1 pour la forme, 1 pour la dérivée première, 1 pour α .*

3 Le mouvement est par hypothèse conservatif, d'énergie mécanique

$$E_m = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + E_0 + \frac{1}{2}\alpha(x - X_e)^2,$$

donc

$$\frac{dE_m}{dt} = \frac{1}{2}m \times 2\dot{x}\ddot{x} + \frac{1}{2}\alpha \times 2(x - X_e) = 0$$

d'où

$$\dot{x} [m\ddot{x} + \alpha(x - X_e)] = 0.$$

En supposant \dot{x} pas constamment nul, on aboutit à l'équation

$$\ddot{x} + \frac{\alpha}{m}x = \frac{\alpha}{m}X_e$$

qui est celle d'un oscillateur harmonique de pulsation propre $\omega_0 = \sqrt{\alpha/m}$ et donc de période propre

$$T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{\alpha}}.$$

❖ *Barème : 5 pts : 1 pour l'idée, 2 pour la dérivation, 1 pour ω_0 et 1 pour la conclusion.*

I.B - Application à un oscillateur masse-ressorts

4 L'énergie potentielle élastique s'écrit

$$E_{pe} = \frac{1}{2}k \Delta\ell^2 + \text{cte.}$$

❖ *Barème : 1 pt*

5 Lorsque la masse se trouve en x , le ressort de gauche a pour longueur x et le ressort de droite $3L_0 - x$. L'énergie potentielle totale s'écrit donc

$$E_p(x) = \frac{1}{2}k(x - L_0)^2 + \frac{1}{2}k(3L_0 - x - L_0)^2 + \text{cte}$$

$$E_p(x) = \frac{1}{2}k(x - L_0)^2 + \frac{1}{2}k(2L_0 - x)^2 + \text{cte}$$

La position d'équilibre correspond au minimum de l'énergie potentielle.

$$\frac{dE_p}{dx} = \frac{1}{2}k \times 2(x - L_0) - \frac{1}{2}k \times 2(2L_0 - x) = k(x - L_0 - 2L_0 + x)$$

L'énergie potentielle est minimale lorsque la dérivée s'annule, c'est-à-dire

$$2X_e = 3L_0 \quad \text{soit} \quad \boxed{X_e = \frac{3}{2}L_0},$$

ce qui est cohérent avec l'intuition : la position d'équilibre est au centre du dispositif, et les deux ressorts sont identiques.

❖ **Barème** : 4 pts : 1 pour l'énergie potentielle totale, 2 pour dérivation et résultat et 1 pour le commentaire

6 Pour déterminer le paramètre α de la partie précédente, calculons la dérivée seconde,

$$\frac{d^2 E_P}{dx^2} = 2k.$$

On en déduit la période des oscillations,

$$\boxed{T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m}{2k}} = 0,31 \text{ s.}}$$

❖ **Barème** : 2 pts : 1 pour le résultat + 1 pour AN

I.C - Application à un oscillateur magnétique

7 L'aimant est soumis à

▷ la réaction du banc à coussin d'air $\vec{R}_N = R_N \vec{e}_y$;

▷ la force magnétique $\vec{F} = F \vec{e}_x$;

▷ le poids $\vec{P} = -mg \sin \alpha \vec{e}_x - mg \cos \alpha \vec{e}_y$.

Dans la situation d'équilibre, les trois forces se compensent donc leur somme vectorielle est nulle.

SCHÉMA À FAIRE

❖ **Barème** : 2 pts

8 Par projection de la situation d'équilibre sur l'axe Ox ,

$$-mg \sin \alpha + \frac{A}{X_e^n} = 0 \quad \text{soit} \quad -\frac{mgh}{L} + \frac{A}{X_e^n} = 0.$$

On en déduit

$$\frac{X_e^n}{A} = \frac{L}{mgh}$$

d'où

$$\boxed{X_e = \left(\frac{AL}{mgh}\right)^{1/n}}.$$

❖ **Barème** : 3 pts : 2 pour la projection et 1 pour X_e

9 D'après la question précédente,

$$h = \frac{LA}{mgX_e^n}$$

donc

$$\ln h = \ln \frac{1}{X_e^n} + \ln \frac{LA}{mg}$$

soit

$$\ln h = -n \ln X_e + \ln \frac{LA}{mg}.$$

Ainsi, $-n$ correspond à la valeur de la pente, d'où on déduit par lecture graphique et sachant que n est entier

$$\boxed{n = 4.}$$

La valeur de A pourrait se déterminer à partir de l'ordonnée à l'origine.

❖ **Barème** : 5 pts : 2 pts pour l'équation de droite, 2 pts pour n et 1 pt pour A .

10 Le travail élémentaire de la force magnétique vaut

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{M} = \frac{A}{x^n} dx$$

L'énergie potentielle est donc telle que

$$-dE_{p,\text{magn}} = \frac{A}{x^n} dx \quad \text{soit} \quad \frac{dE_{p,\text{magn}}}{dx} = -\frac{A}{x^n} \quad \text{d'où} \quad E_{p,\text{magn}}(x) = \frac{A}{(n-1)x^{n-1}} + \text{cte}$$

❖ **Barème** : 3 pts : 1 pour la méthode, 1 pour la différentielle et 1 pour l'intégration.

11 L'énergie potentielle totale inclut l'énergie potentielle de pesanteur et vaut

$$E_p = \frac{mgh}{L}x + \frac{A}{(n-1)x^{n-1}} + \text{cte}$$

D'après la question 8,

$$\frac{mgh}{L} = \frac{A}{X_e^n},$$

d'où

$$E_p = \frac{Ax}{X_e^n} + \frac{A}{(n-1)x^{n-1}} + \text{cte}.$$

❖ **Barème** : 2 pts

12 La constante α correspond à la dérivée seconde de l'énergie potentielle. On calcule donc

$$\frac{dE_p}{dx} = \frac{A}{X_e^n} - \frac{A}{x^n}$$

puis

$$\frac{d^2E_p}{dx^2} = +\frac{A}{x^{n+1}}.$$

Ainsi,

$$\alpha = \frac{d^2E_p}{dx^2}(x=X_e) = \frac{A}{X_e^{n+1}},$$

d'où

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

❖ **Barème** : 3 pts : 2 pour les dérivées + 1 pour le résultat

13 On identifie la forme obtenue à la question précédente à celle rappelée question 4 pour identifier l'allongement du ressort équivalent à l'écart de l'aimant à sa position d'équilibre et sa raideur à

$$k = \frac{A}{X_e^{n+1}}.$$

❖ **Barème** : 1 pt

14 La période des petites oscillations de l'aimant vaut

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{mX_e^{n+1}}{A}}$$

et en réinjectant l'expression de X_e obtenue question 8

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{A} \left(\frac{AL}{mgh} \right)^{\frac{n+1}{n}}}$$

On en déduit que T est proportionnelle à

$$T \propto \frac{1}{h^{\frac{n+1}{2n}}} = h^{-\frac{n+1}{2n}}$$

❖ *Barème : 3 pts*

15 On peut donc mesurer T pour différentes valeurs de h , représenter $\ln T$ en fonction de $\ln h$ et mesurer la pente, qui est égale à $-(n+1)/2n$.

❖ *Barème : 1 pt*

II - Spectrométrie de masse

❖ *Barème : 23 pts au total*

II.A - Accélération des ions

16 L'ion mercure Hg^{2+} est un cation, chargé positivement. Lorsqu'il est placé dans un champ électrique seul, il subit la force de Lorentz électrique $\vec{F}_E = 2e\vec{E}$ de même direction et même sens que le champ électrique. Pour l'accélérer il faut donc que le champ dans la chambre d'accélération vaille

$$\vec{E}_1 = E_1 \vec{e}_x \quad \text{avec} \quad E_1 > 0.$$

Le sens de \vec{E}_1 dépend du signe de la charge accélérée (il serait différent pour des électrons), il doit donc être explicitement justifié.

Comme le champ électrique est dirigé vers les potentiels les plus bas, on en déduit que **la plaque P_2 doit être portée à un potentiel inférieur à la plaque P_1 .**

❖ *Barème : 2 pts*

17 En termes de potentiel $U = V(P_1) - V(P_2)$. La travail de la force électrique subie par une particule de charge q placée dans ce dispositif vaut $qE_1 \times d$ avec l'expression de la force, et est égal à qU par définition de l'énergie potentielle électrostatique. On en déduit

$$W_E \underset{\text{force}}{=} qE_1 d \underset{E_p}{=} qU$$

Ainsi,

$$E_1 = \frac{U}{d} = 1,00 \cdot 10^4 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}.$$

❖ *Barème : 2 pts*

18 L'ion n'est soumis qu'à la force de Lorentz électrique, qui dérive de l'énergie potentielle $E_{pe} = 2eV$ où V est le potentiel électrique. Ainsi, son énergie mécanique est conservée, soit en l'exprimant entre les plaques P_1 et P_2

$$\frac{1}{2} m v(P_1)^2 + 2eV(P_1) = \frac{1}{2} m v(P_2)^2 + 2eV(P_2)$$

$$0 + 2eV(P_1) = \frac{1}{2} m v^2 + 2eV(P_2)$$

$$\frac{1}{2} m v^2 = 2e[V(P_1) - V(P_2)]$$

$$v = \sqrt{\frac{4eU}{m}}$$

❖ *Barème : 2 pts*

19 Les deux isotopes ne comptent que deux neutrons de différence, sur un total de 200 : **leur masse diffère donc de à peine 1 %**, et comme de plus elle apparaît sous une racine dans l'expression de v il n'est pas surprenant que l'écart entre les deux vitesses soit très faible.

❖ *Barème : 1 pt*

II.B - Filtrage en vitesse

20 L'ion ne peut avoir un mouvement rectiligne entre les fentes F_2 et F_3 que si la **résultante des forces qu'il subit est dirigée selon \vec{e}_x** .

Attention à ne pas confondre mouvement rectiligne « tout court » et mouvement rectiligne uniforme. Rien n'impose ici a priori que la résultante des forces subies par l'ion soit nulle.

❖ **Barème : 1 pt**

21 L'ion n'est soumis qu'à la force de Lorentz, et son poids est négligeable. Cette force s'écrit

$$\vec{F}_L = 2e \left[\vec{E}_2 + \vec{v} \wedge \vec{B}_2 \right] = 2e \left[E_2 \vec{e}_y + v B_2 (\vec{e}_x \wedge \vec{e}_z) \right] = 2e(E_2 - v B_2) \vec{e}_y.$$

Comme cette force n'est jamais dirigée selon \vec{e}_x , on en déduit que l'ion n'a une trajectoire rectiligne que si elle est nulle, c'est-à-dire

$$E_2 - v B_2 = 0 \quad \text{soit} \quad v = v_0 = \frac{E_2}{B_2}.$$

❖ **Barème : 2 pts**

22 En comparant avec les valeurs données question 19, ce sont les ions les plus lents qui traversent le filtre. D'après la question 18, ce sont les plus lourds : ce sont donc **les ions de l'isotope 202** qui passent au travers du filtre.

❖ **Barème : 1 pt**

II.C - Séparation des ions

23 Dans la zone de séparation, l'ion n'est soumis qu'à la force de Lorentz magnétique $\vec{F}_B = 2e \vec{v} \wedge \vec{B}$. Comme elle est orthogonale à la vitesse, alors sa puissance est nulle, et d'après le théorème de la puissance cinétique,

$$\frac{dE_c}{dt} = 0 \quad \text{donc} \quad E_c = \text{cte} \quad \text{et} \quad v = \text{cte} = v_0.$$

Le mouvement de l'ion est bien uniforme.

❖ **Barème : 2 pts**

24 Comme la trajectoire est circulaire, on la décrit en coordonnées cylindriques de centre le centre de la trajectoire et d'axe z . D'après le PFD appliqué à l'ion modélisé comme un point matériel,

$$m \vec{a} = \vec{F}_L \quad \text{soit} \quad -m \frac{v_0^2}{R} \vec{e}_r = 2e \vec{v} \wedge \vec{B}_3$$

en utilisant l'expression de l'accélération pour un mouvement circulaire uniforme. Compte tenu de la géométrie du dispositif, on devine que l'ion tourne en sens trigonométrique, sinon il n'atteindrait jamais les collecteurs : on a donc $\vec{v} = +v_0 \vec{e}_\theta$ car le mouvement est uniforme. On peut le vérifier à partir du sens du champ magnétique $\vec{B}_3 = -B_3 \vec{e}_z$. Cela permet d'exprimer le produit vectoriel,

$$\vec{v} \wedge \vec{B} = -v_0 B_3 (\vec{e}_\theta \wedge \vec{e}_z) = -v_0 B_3 \vec{e}_r.$$

On déduit du PFD projeté sur \vec{e}_r

$$m \frac{v_0^2}{R} = 2e v_0 B_3 \quad \text{donc} \quad R = \frac{m v_0}{2e B_3}.$$

En remplaçant v_0 par son expression déterminée à la question 18,

$$R = \sqrt{\frac{m^2}{4e^2 B_3^2} \times \frac{4eU}{m}} \quad \text{d'où} \quad R = \sqrt{\frac{mU}{e B_3^2}}.$$

❖ **Barème : 6 pts : 2 pour le PFD circulaire uniforme, 2 pour la force de Lorentz si justifié, 2 pour le résultat.**

25 Le rayon est d'autant plus grand que l'ion est massif : **le collecteur C_1 récupère l'isotope 200 et C_2 l'isotope 202**. Les deux cercles trajectoires passent tous les deux en F_3 où ils sont tangents, si bien que les entrées des collecteurs aux points diamétralement opposés doivent être séparées de

$$\Delta y = 2(R_{202} - R_{200}) = 1,4 \text{ cm}.$$

❖ *Barème : 2 pts*

26 La charge totale est proportionnelle au nombre d'ions reçus, puisque chaque ion est chargé $+2e$. On en déduit alors les proportions isotopiques α_{200} et α_{202} ,

$$\alpha_{200} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = 77\% \quad \text{et} \quad \alpha_{202} = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} = 23\%.$$

❖ *Barème : 2 pts*

III - Optimisation de la synthèse de l'ammoniac

[E3a PC 2016]

❖ *Barème : 21 pts au total*

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

27 On raisonne à pression fixée, donc le long d'une courbe. On constate sur le document 1 que la fraction molaire de NH_3 à l'équilibre diminue lorsque la température augmente. Comme NH_3 est le produit de la réaction, cela indique que **la constante d'équilibre diminue lorsque la température augmente.**

❖ *Barème : 1 pt*

28 On raisonne à température fixée, donc sur une verticale. On constate que la fraction molaire x_{NH_3} en sortie de réacteur augmente si l'on augmente la pression. Une augmentation de pression est donc **un atout** pour la synthèse de l'ammoniac.

❖ *Barème : 1 pt*

29 L'activité d'un gaz vaut $a_i = p_i/P^\circ = x_i P/P^\circ = (n_i P)/(n_{\text{tot}} P^\circ)$, d'où

$$Q_r = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \frac{P^2/(n_{\text{tot}} P^\circ)^2}{P^4/(n_{\text{tot}} P^\circ)^4}$$

En simplifiant,

$$Q_r = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \frac{P^{\circ 2} n_{\text{tot}}^2}{P^2}.$$

❖ *Barème : 4 pts : 1 pour les pressions partielles, 1 pour les fractions molaires, 2 pour le résultats*

30 Avant la perturbation, le système est à l'équilibre donc

$$Q_{r,i} = K^\circ(T).$$

❖ *Barème : 1 pt*

31 Après l'élévation de la pression, le quotient réactionnel a diminué et se retrouve inférieur à K° , qui n'a pas changé puisque la température est constante. **Le système évolue donc dans le sens direct** pour retrouver l'équilibre. Ceci a pour effet d'augmenter la fraction molaire d'ammoniac dans le système : c'est donc bien un avantage, comme prévu question 28.

❖ *Barème : 3 pts : 1 pour la variation de Q_r et 2 pour la conclusion.*

III.B - Influence de la présence de gaz inertes

32 On raisonne à température fixée, donc sur une verticale. On constate que la fraction molaire x_{NH_3} en sortie de réacteur est plus faible en présence des gaz inertes. Ces gaz sont donc **un obstacle** pour la synthèse de l'ammoniac.

❖ *Barème : 1 pt*

33 Considérons un système à l'équilibre initial : on a $Q_{r,i} = K^\circ(T)$. Juste après l'ajout de gaz inertes, le quotient réactionnel a augmenté et se retrouve supérieur à $K^\circ(T)$, qui n'a pas varié. **Le système évolue donc en sens inverse** pour retrouver l'équilibre, ce qui diminue la fraction molaire en ammoniac.

❖ *Barème : 3 pts*

III.C - Choix de la température de travail

34 Une augmentation de la température peut également **accélérer la cinétique** de la réaction.

❖ *Barème : 1 pt*

35 Lorsque le temps de passage dans le réacteur est très grand, alors quelle que soit la température l'équilibre chimique est atteint. On retrouve alors que le taux d'avancement diminue lorsque la température augmente, ce qui est cohérent avec le document 1.

Au contraire, lorsque le temps de passage dans le réacteur est court, l'équilibre n'est pas forcément atteint. Pour les températures inférieures à 700 K, le taux d'avancement augmente avec la température car la réaction est plus rapide et donc plus avancée en sortie de réacteur. Pour les températures supérieures à 700 K, c'est l'effet de l'équilibre chimique moins déplacé qui l'emporte, mais la différence valeurs entre les deux tableaux montre que l'équilibre n'est pas atteint en sortie de réacteur, hormis pour la température la plus élevée (850 K) où la réaction est la plus rapide.

❖ *Barème : 6 pts : 2 pts pour le temps long, 4 pts pour le temps court*

IV - Décoloration de la phénolphtaléine

❖ *Barème : 35 pts au total*

IV.A - Étude expérimentale

36 La concentration en HO^- avant l'ajout de phénolphtaléine vaut

$$c_1 = \frac{C_0 V_0}{V_{\text{fiolle}}} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Comme $V'_0 \ll V_0$, on peut négliger la dilution induite lors de l'ajout de phénolphtaléine, donc

$$[\text{HO}^-](t=0) \simeq c_1.$$

❖ *Barème : 2 pts*

37 En approximant le volume total à celui de la solution de soude,

$$c_2 = \frac{C'_0 V'_0}{V_{\text{fiolle}}} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

❖ *Barème : 1 pt*

38 On constate $c_1 \gg c_2$, on peut donc approximer qu'à tout instant $[\text{HO}^-](t) \simeq c_1$: on est dans une situation de **dégénérescence de l'ordre**, la loi de vitesse s'écrit

$$v = k_{\text{app}}[\varphi^{2-}]^n \quad \text{avec} \quad k_{\text{app}} = k c_1^m.$$

❖ *Barème : 2 pts*

39 On constate sur le spectre figure 4 que la phénolphtaléine absorbe notablement les radiations autour de 550 nm, ce qui correspond à du vert-jaune. Elle apparaît de la couleur complémentaire, qui se trouve être le rose.

❖ *Barème : 2 pts : 1 pour les couleurs absorbées, 1 pour la couleur complémentaire.*

40 La longueur d'onde de travail est celle du maximum d'absorption de la phénolphtaléine, pour que les mesures soient les plus sensibles possible : il faut donc **choisir de travailler à 550 nm**.

❖ *Barème : 1 pt*

41 Tableau d'avancement de la transformation :

	φ^{2-}	+	HO^-	\longrightarrow	φOH^{3-}
$t = 0$	c_2		c_1		0
t qcq	$c_2 - x$		$c_1 - x \simeq c_1$		x

L'absorbance de la solution s'écrit donc

$$A = \varepsilon \ell (c_2 - x).$$

Or à l'instant initial

$$A_0 = \varepsilon \ell c_2 \quad \text{soit} \quad \varepsilon \ell = \frac{A_0}{c_2},$$

ce qui permet de remplacer

$$A = \frac{A_0}{c_2} (c_2 - x) \quad \text{d'où} \quad \frac{A}{A_0} = 1 - \frac{x}{c_2}$$

et finalement

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

❖ *Barème : 3 pts : 1 pour la TA, 1 pour faire intervenir A_0 et 1 pour la conclusion*

IV.B - Cinétique formelle

42 Par définition de la vitesse de réaction,

$$v \underset{\text{déf}}{=} \frac{dx}{dt} \underset{\text{LV + BM}}{=} k_{\text{app}} (c_2 - x)^n.$$

❖ *Barème : 2 pts*

43 Raisonnons par séparation des variables.

$$\begin{aligned} \frac{dx}{c_2 - x} &= k_{\text{app}} dt \\ \int_0^x \frac{dx}{c_2 - x} &= k_{\text{app}} \int_0^t dt \\ [-\ln(c_2 - x)]_0^x &= k_{\text{app}} t \\ \ln c_2 - \ln(c_2 - x) &= k_{\text{app}} t \\ \ln \frac{c_2}{c_2 - x} &= k_{\text{app}} t. \end{aligned}$$

Or d'après la question 41,

$$\frac{c_2 - x}{c_2} = \frac{A}{A_0}$$

ce qui conduit directement au résultat cherché

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

❖ *Barème : 3 pts : 2 pts pour la séparation des variables, 1 pour A.*

44 Raisonnons de même,

$$\begin{aligned} \frac{dx}{(c_2 - x)^2} &= k_{\text{app}} dt \\ \int_0^x \frac{dx}{(c_2 - x)^2} &= k_{\text{app}} \int_0^t dt \\ \left[\frac{1}{c_2 - x} \right]_0^x &= k_{\text{app}} t \\ \frac{1}{c_2 - x} - \frac{1}{c_2} &= k_{\text{app}} t \\ \frac{c_2}{c_2 - x} &= 1 + k_{\text{app}} c_2 t. \end{aligned}$$

Comme précédemment,

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

❖ *Barème : 3 pts : 2 pts pour la séparation des variables, 1 pour A.*

IV.C - Confrontation aux résultats expérimentaux

45 D'après la question 43, si la réaction est d'ordre 1, alors $F(t)$ est une fonction linéaire de pente k_{app} . On constate sur la figure 5 que c'est le cas : on en déduit que $n = 1$. Par lecture graphique, on estime

$$k_{\text{app}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

❖ *Barème : 2 pts : 1 pour CCL claire, 1 pour AN.*

46 La pente p correspond à la constante de vitesse apparente,

$$p = k c_1^m \quad \text{d'où} \quad \ln p = \ln k + m \ln c_1.$$

❖ *Barème : 1 pt*

47 L'ordre partiel m correspond à la pente de la courbe représentée figure 6. On l'estime graphiquement comprise entre 1,1 et 1,2, d'où on conclut $m = 2$ car il est supposé entier. La constante de vitesse k pourrait être estimée à partir de l'ordonnée à l'origine de la figure 6.

❖ *Barème : 2 pts*

IV.D - Prise en compte de la réaction inverse

48 D'après l'expression donnée de la vitesse de réaction et le bilan de matière,

$$\frac{dx}{dt} = k c_1 (c_2 - x) - k' x,$$

ce qui s'écrit directement

$$\frac{dx}{dt} + (k c_1 + k') x = k c_1 c_2.$$

❖ *Barème : 2 pts*

49 La valeur finale correspond à la solution particulière de l'équation différentielle atteinte en régime permanent, soit

$$0 + (k c_1 + k') x_{\infty} = k c_1 c_2$$

d'où

$$x_{\infty} = \frac{k c_1 c_2}{k c_1 + k'}.$$

D'après le bilan de matière, l'avancement maximal de la réaction est $x_{\text{max}} = c_2$. Comme $k c_1 / (k c_1 + k') < 1$ on en déduit que $x_{\infty} < x_{\text{max}}$: **la transformation est non-totale.**

❖ *Barème : 4 pts : 2 pts pour le calcul, 2 pts pour la comparaison et la conclusion*

50 L'absorbance A_{∞} est due à la phénolphtaléine φ^{2-} qui demeure présente dans l'état final d'équilibre. En utilisant directement le résultat de la question 41, on trouve

$$\frac{x_{\infty}}{c_2} = 1 - \frac{A_{\infty}}{A_0} \quad \text{soit} \quad \frac{k c_1}{k c_1 + k'} = 1 - \frac{A_{\infty}}{A_0}$$

d'où on conclut

$$A_{\infty} = A_0 \left(1 - \frac{k c_1}{k c_1 + k'} \right) \quad \text{soit} \quad A_{\infty} = \frac{k'}{k c_1 + k'} A_0.$$

❖ *Barème : 3 pts : 1 pour l'explication et 2 pour le calcul*

51 Dans l'état final d'équilibre, la vitesse de la réaction est nulle, d'où

$$k[\text{HO}^-][\varphi^{2-}] - k'[\varphi\text{OH}^{3-}] = 0$$

si bien qu'on a

$$\frac{k}{k'} = \frac{[\varphi\text{OH}^{3-}]}{[\text{HO}^-][\varphi^{2-}]}$$

où l'on reconnaît l'expression de la constante d'équilibre. Ainsi,

$$K^{\circ} = \frac{k}{k'}.$$

❖ *Barème : 2 pts*