Conservez seulement de quoi écrire et une calculatrice : pas de téléphone en particulier ! Si vous ne comprenez pas une notation, une question, ou si vous pensez avoir découvert une erreur d'énoncé, signalez-le immédiatement.

Problème 1 : Cinétique de polymérisation du buta-1,3-diène

On étudie la cinétique de la réaction de polymérisation du buta-1,3-diène, nommé momomère et noté M, par accumulations successives de molécules de M pour former M_1, $M_2 \ldots M_j$, avec $j > 1$.

On admet que cette réaction admet un ordre. La vitesse volumique de disparition de M se met sous la forme :

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = k[M]^n, \tag{1}$$

avec n l'ordre partiel par rapport à [M] et k la constante de vitesse.

I Généralités

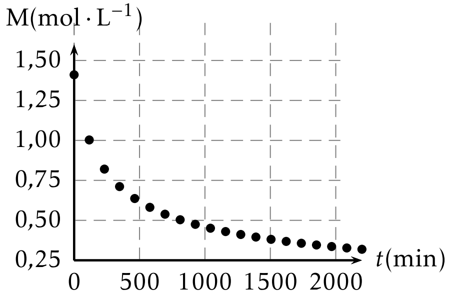
On suppose dans un premier temps que l'ordre est égal à 1.

I.1. Déterminer l'expression de [M] en fonction du temps si à $t = 0$ on a $[M] = [M]_0$.

I.2. En déduire l'expression du temps de demi-réaction noté $\tau_{1/2}$. Comment varie-t-il quand $[M]_0$ croît ? Préciser sans calcul quel serait ce sens de variation de $\tau_{1/2}$ pour un ordre $n < 1$ et pour un ordre $n > 1$.

II Détermination de l'ordre

II.1. On donne ci-contre les variations de [M] en fonction du temps. La concentration initiale est $[M]_0 = 1{,}41\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et le système est maintenu à la température $\theta_0 = 40\,°\mathrm{C}$.



(**a**) Déduire de ces données le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ et le temps de trois quarts de réaction $\tau_{3/4}$ pour lesquels la concentration en M vaut respectivement la moitié et le quart de $[M]_0$.

(**b**) Que peut-on en conclure concernant l'ordre ?

II.2. L'analyse des données de la courbe a permis d'obtenir les valeurs de la vitesse v en fonction de la concentration [M] données dans le tableau ci-dessous :

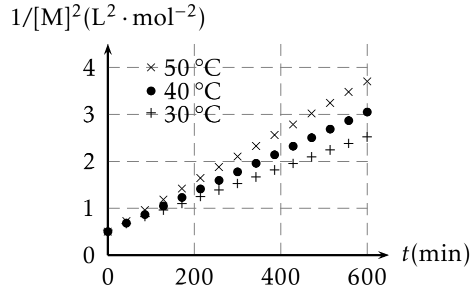
$[M](\mathrm{mol\cdot L^{-1}})$	1,20	1,10	1,00	0,90	0,80	0,70
$10^3 v(\mathrm{mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}})$	3,82	2,93	2,20	1,60	1,13	0,76

(**a**) Montrer que le tracé de $\log(10^3 v)$ en fonction de $\log[M]$ permet de déterminer n. Tracer cette courbe et en déduire n. On pourra se contenter de la tracer à la calculatrice pour en déterminer les paramètres importants mais on reproduira alors l'allure, ainsi que les échelles, sur la copie.

(**b**) Résoudre alors l'équation (1) d'évolution de [M] pour en déduire l'expression de [M] en fonction du temps.

III Détermination de k

La figure ci-contre présente l'évolution de $1/[M]^2$ en fonction du temps, pour trois températures différentes. On a à nouveau $[M]_0 = 1{,}41\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.



III.1. (**a**) Montrer que ces données sont en accord avec l'expression obtenue au **II.2b** et en déduire la valeur de la constante de vitesse k à 40 °C.

(**b**) Quelle durée faudra-t-il attendre pour avoir fait réagir 75% de $[M]_0$ à 50 °C ?

2 (**a**) Déterminer l'énergie d'activation, notée E_a de la réaction, en la supposant indépendante de la température.

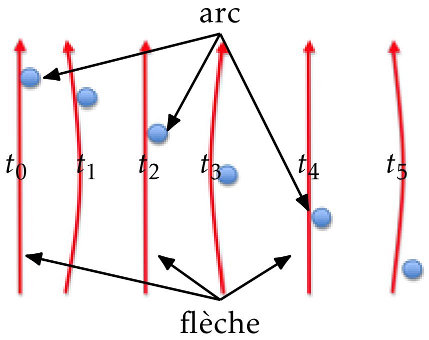
(**b**) À quelle température doit-on travailler pour que 75% ait réagi en moins de 400 min ?

Données : Constante des gaz parfaits : $8{,}314\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$.

Problème 2 : Le paradoxe de l'archer·ère

On étudie dans ce problème une phénomène bien connu en tir à l'arc. Quand une flèche est décochée, elle se déforme et ses déformations décrivent des oscillations dans un plan horizontal. Pour une flèche bien adaptée à un arc donné, ces oscillations permettent à la flèche d'éviter de taper le bois de l'arc.

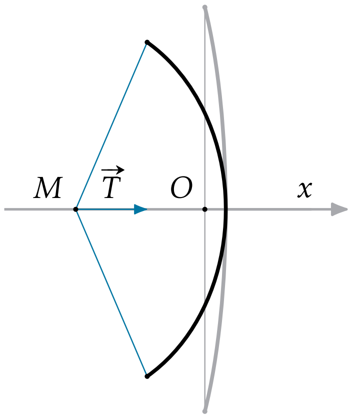
La figure ci-contre illustre ce phénomène. On y a représenté une vue de dessus de l'arc et de la flèche qui accompagne la flèche dans sa progression : cette dernière est toujours au centre de l'image. Le disque central représente le bois de l'arc. Les schémas correspondent à différents instants $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$. On constate que dans ce cas, le mouvement de la flèche lui permet d'éviter (surtout en t_3 et t_5) le contact avec le bois de l'arc.



I Mouvement d'ensemble de la flèche

Dans cette partie, la flèche est modélisée par un point M de masse notée m. On néglige la masse de l'arc et de la corde.

La force de tension, notée $\vec{T}$, exercée par la corde sur M est équivalente à celle d'un ressort idéal de longueur à vide nulle et de constante de raideur notée k. Elle est nulle quand le point M se situe à l'origine O où $x = 0$ (arc non tendu) comme représenté ci-contre. La figure en trait gris représente l'arc non tendu.



1. (**a**) Donner l'expression de la force $\vec{T}$ en fonction de k et de l'abscisse du point M, notée x. Donner également celle de l'énergie potentielle du système arc-flèche qu'on notera $\mathcal{E}_{\text{pot}}$.

   (**b**) Le point M est initialement reculé d'une longueur $\Delta\ell > 0$ et lâché sans vitesse initiale. Déterminer l'expression de $x(t)$ tant que la flèche est au contact de la corde. Préciser l'instant noté t_v où la flèche quitte l'arc.

2. (**a**) Quelle doit être la force exercée par l'archer·ère pour armer l'arc à une distance $\Delta\ell$ et y maintenir la flèche immobile ?

   (**b**) On peut tirer la flèche d'une longueur $\Delta\ell = 70\,\text{cm}$. Déterminer la valeur de la constante de raideur k, notée k_a, pour laquelle la force maximale à développer a pour intensité $140\,\text{N}$. On prendra $k = k_a$ dans toute la suite.

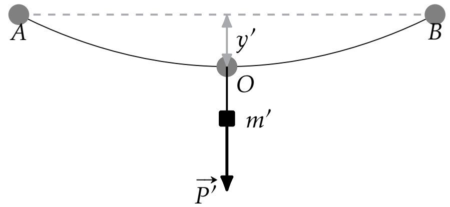
3. (**a**) Déterminer le temps mis par la flèche pour quitter l'arc pour ces valeurs pour une flèche de masse $m = 25\,\text{g}$ ainsi que la vitesse avec laquelle elle atteint le point O.

   (**b**) Dans cette question seulement, on communique à l'instant initial, quand l'arc est armé à la distance $\Delta\ell$, une vitesse initiale vers l'arrière notée $-v_0\vec{e_x}$, avec $v_0 > 0$. Établir l'expression et calculer la valeur de v_0 pour que la vitesse atteinte au point O soit supérieure de 25% à celle déterminée à la question **3a**. Quelle sera alors la nouvelle durée mise par la flèche pour quitter l'arc.

II Déformations de la flèche

On étudie désormais les oscillations de déformation de la flèche illustrées sur la première figure. La flèche n'est donc plus considérée ponctuelle.

Pour caractériser la raideur de la flèche, on réalise la manipulation représentée sur la figure ci-contre. On suspend une masse m' (dont on note $\vec{P'}$ le poids) au milieu O de la flèche, qui est par ailleurs appuyée sur deux points fixes A et B. On note y' la distance dont est descendu à l'équilibre le point O par rapport à l'horizontale (quand aucune masse n'est suspendue). On néglige le poids de la flèche devant celui de la masse m'.



1. (**a**) On observe que y' est proportionnelle au poids P'. Justifier, par analogie avec la force d'un ressort idéal, qu'on peut associer à la déformation de la flèche une énergie potentielle élastique de la forme :

$$\mathcal{E}'_{\text{pot}} = \frac{1}{2}k'y'^2.$$

   (**b**) On constate que pour $m' = 2\,\text{kg}$ on a $y' = 5\,\text{mm}$. En déduire la valeur de la constante k'.

2. On propose l'expression $\frac{1}{2}m\dot{y}'^2$ pour l'énergie cinétique de l'ensemble de la flèche de masse m quand elle se déforme comme décrit précédemment. On néglige tout frottement. Donner l'expression de l'énergie mécanique associée aux oscillations de la flèche sous cette hypothèse. En déduire que les oscillations temporelles de y sont sinusoïdales et calculer la valeur de leur période (toujours pour $m = 25\,\text{g}$).

3. (**a**) La rigidité de la flèche étudiée permet-elle à cette dernière d'éviter de toucher l'arc ?

   (**b**) Critiquer brièvement l'expression proposée pour l'énergie cinétique de la flèche en déformation. Pensez-vous qu'elle soit sur ou sous-estimée ? Commenter.

Données : accélération de la pesanteur $g = 9{,}8\,\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$.

Vous pourrez trouver de nombreuses vidéos illustrant ce phénomène sur internet : la toute fin de la bande annonce du film « Rebelle » (“Brave” en version originale) réalisé par Mark Andrews et Brenda Chapman l'illustre en particulier très précisément.

Problème 3 : Oscillateur d'un détecteur de métaux

Certains détecteurs de métaux utilisent la modification de la fréquence propre d'un circuit oscillant pour détecter la présence d'une masse métallique.

On étudie quelques caractéristiques de ce circuit oscillant, en particulier de sa bobine, par des mesures expérimentales.

On réalise un circuit RLC série schématisé sur la figure 1, formé :

- d'un générateur basse fréquence (GBF), de résistance interne R_g et de force électromotrice $e(t)$ qu'on utilisera pour produire un signal créneau ;
- d'une résistance variable R, de valeur comprise entre $0\,\Omega$ et $10{,}0\,\mathrm{k\Omega}$;
- d'un condensateur de capacité variable C, de valeur comprise entre $0{,}01\,\mu\mathrm{F}$ et $1{,}00\,\mu\mathrm{F}$;
- d'une bobine réelle d'auto-inductance L et de résistance r inconnues.

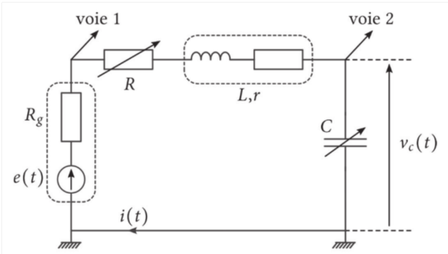


Fig. 1

Un extrait des caractéristiques du GBF est donné dans le tableau ci-dessous :

Sortie du signal MAIN OUT	- Amplitude réglable en circuit ouvert : de 0 à 20 V (amplitude crête à crête) Précision : de 0,1 à 20 V < 5 % de 1 mHz à 10 MHz $\pm 1{,}5$ dB pour $f > 10$ MHz ($\pm$ 0,5 dB typique)
	- Impédance : $50\,\Omega \pm 3\,\%$
	- Tension continue de décalage : réglable de − 10 V à + 10 V en circuit ouvert (OFFSET) Précision : $\pm$ 5 % de l'amplitude (offset résiduel $< \pm 5$ mV)

Source 2018 : notice Metrix GX 320

1. La tension $e(t)$ bascule de 0 à une tension E constante à l'instant $t = 0$. Établir l'équation différentielle vérifiée par la tension v_c aux bornes du condensateur pour $t > 0$. On mettra en évidence une pulsation caractéristique ω_0 et un facteur de qualité Q dont on donnera les expressions en fonction des paramètres du circuit de la figure 1.

2. (**a**) Montrer que si le facteur de qualité Q est supérieur à une valeur minimale Q_c qu'on établira, la tension v_c présente des oscillations pseudo-périodiques de pseudo-période :

$$T = \frac{T_0}{\sqrt{1 - \alpha / Q^2}},$$

avec T_0 et α des constantes positives dont on donnera l'expression.

(**b**) La pseudo-période a été mesurée pour différentes valeurs de la capacité C et on a tracé ci-contre les variations de T^2 en fonction de C sur la courbe de la figure 2. Déterminer graphiquement la valeur de l'auto-inductance L au moyen d'une approximation de l'expression (**2a**) dont on vérifiera la pertinence.

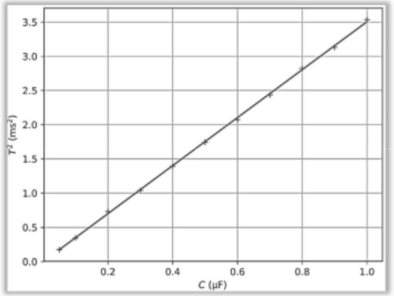


Fig. 2 : Variation du carré T^2 de la pseudo-période en fonction de la capacité C.

3. En faisant varier la valeur de la résistance R, on peut observer un régime apériodique.
La figure 3 représente différentes allures de la tension sur la voie 2 de l'oscilloscope pour différentes valeurs de la résistance R sans changer celle du condensateur. On admet que les trois courbes présentées correspondent à un régime pseudo-périodique, à un régime apériodique, et au régime critique entre ces deux régimes pour lequel on note R_c la valeur de la résistance.

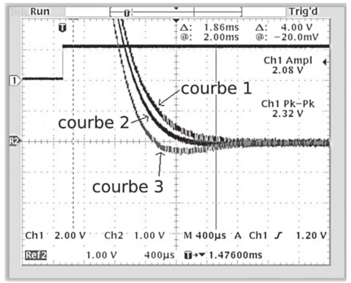


Fig. 3 : Variations de la tension sur la voie 2 pour différentes valeurs de la résistance R.

(**a**) Préciser, en le justifiant, quelle courbe correspond à quel régime.

(**b**) La courbe de la figure 4 représente les valeurs de R_c en fonction de $1/\sqrt{C}$ quand on fait varier la valeur de la capacité C. Utiliser cette courbe pour déterminer graphiquement la valeur de la résistance r de la bobine. Que peut-on dire de la précision de cette mesure ?

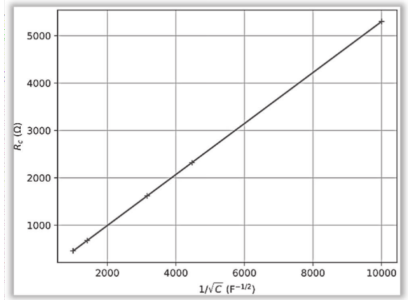


Fig. 4 : Variation de la résistance R_c séparant les régimes apériodique et pseudopériodique en fonction de $1/\sqrt{C}$.

4. On choisit $C = 30\,\mathrm{nF}$.

(**a**) Quelle est la valeur maximale du facteur de qualité Q réalisable quand on règle la résistance variable R ? En déduire une borne supérieure de la durée pendant laquelle l'amplitude des oscillations ne diminue pas de plus de 10%.

(**b**) La présence d'une masse métallique à proximité de la bobine modifie la pseudo-période du circuit en augmentant son auto-inductance L. Déterminer quelle doit être la variation ΔL de l'auto-inductance de la bobine pour modifier la pulsation propre des oscillations de 10%.

Exercice 1 : Le dioxyde de carbone en solution

Quand de l'eau est en contact avec l'atmosphère, une partie du dioxyde de carbone $CO_{2(g)}$ que cette dernière contient va se dissoudre et passer en phase aqueuse. Les réactions décrivant ce phénomène sont :

$$CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)} \qquad K_1 = 3{,}3\cdot 10^{-2} \qquad (2)$$

$$CO_{2(aq)} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_{3(aq)} \qquad K_2 = 1{,}7\cdot 10^{-3} \qquad (3)$$

Données :

- constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$.
- masses molaires : $M(\mathrm{C} = 12\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}})$, $M(\mathrm{O}) = 16\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$.

Les constantes sont données à 25 °C.

1. On considère dans cette question que la pression partielle en $CO_{2(g)}$ est constante dans l'atmosphère, notée P_{CO_2}. Les gaz sont considérés parfaits.

(**a**) Déterminer les expressions des concentrations en $CO_{2(aq)}$ et en $H_2CO_{3(aq)}$ à l'équilibre.

(**b**) La concentration dans l'atmosphère en $CO_{2(g)}$ est de 415 ppmv. L'unité étant le « partie par millions en volume » : une concentration de 1 ppmv signifie que l'espèce considérée occuperait, si elle était seule dans les mêmes conditions de pression et de température, 1-millionième du volume total du mélange gazeux étudié. Déterminer la pression en $CO_{2(g)}$ dans une atmosphère de pression $P^\circ = 1\,\mathrm{bar}$ et en déduire les valeurs de $[CO_{2(aq)}]$ et $[H_2CO_{3(aq)}]$.

2. Pour gazéifer de l'eau on utilise une cartouche de gaz remplie de CO_2 pur qui va imposer une pression de $P_{CO_2} = 6\,\mathrm{bar}$ en le faisant barboter dans l'eau.

(**a**) Déterminer la masse totale de CO_2 dissous dans ces conditions dans un litre d'eau pure.

(**b**) Quel est le volume total des bulles qui se formeront si on laisse ensuite la bouteille ouverte à l'air ambiant, à la température de $\theta = 25\,°\mathrm{C}$?

3. La molécule H_2CO_3 peut également réagir selon la réaction :

$$H_2CO_{3(aq)} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+ \qquad K_3 = 4{,}3\cdot 10^{-7}. \qquad (4)$$

(**a**) Déterminer l'expression et calculer la valeur de la constante de la réaction entre $CO_{2(g)}$ et l'eau qui conduit à la formation de HCO_3^- et H_3O^+.

(**b**) En déduire les concentrations en HCO_3^- et H_3O^+ dans l'eau en contact avec l'atmosphère. On justifiera qu'il est suffisant de considérer la réaction étudiée à la question **3a**. Donner la valeur du pH de la solution ainsi obtenue, défini par $\mathrm{pH} = -\log\left(a(H_3O^+)\right)$.

4. On peut augmenter la quantité de CO_2 dissous dans l'eau en contact avec l'atmosphère en utilisant la réaction :

$$OH^- + H_3O^+ \rightleftharpoons 2\,H_2O \qquad K_4 = 1{,}0\cdot 10^{14}. \qquad (5)$$

On ajoute des ions OH^- dans la solution caractérisée à la question **3b**. Quelle doit être leur concentration à l'équilibre pour qu'on ait alors $[HCO_3^-] = 10\left[H_2CO_{3(aq)}\right]$? En déduire la quantité d'ions OH^- à introduire par litre de solution et la quantité totale de CO_2 alors dissous dans l'eau.
