

DS4

3h

Consignes à lire avant de composer :

- Chaque problème est à rédiger sur une copie à part.
- Les quatre problèmes sont indépendants.
- L'usage de la calculatrice est autorisé.
- Le soin, la rigueur et la concision des réponses seront valorisés.
- L'épreuve dure 3h.

Problèmes 1 – Mécanique

Problème 2 – Mécanique

Problème 3 – Thermochimie

Problème 4 – Solutions aqueuses et binaires

Problème n°1 : Densimètre à moût

Indispensable au maître de chai, le densimètre est un appareil de mesure destiné à mesurer la masse volumique du moût tout au long de sa fermentation. Alors que les sucres se transforment en alcool, la masse volumique du moût diminue. Suivre cette évolution quotidiennement permet au vinificateur de contrôler le processus de fermentation, d'intervenir en cas de besoin et de décider du moment optimal pour procéder au décuvage. Le mustimètre (figure 1) est l'outil traditionnel encore le plus largement utilisé aujourd'hui. Il consiste en un cylindre creux, lesté et gradué que l'on plonge dans une éprouvette remplie de moût et qui s'y enfonce plus ou moins selon sa densité. On lit directement la densité sur la graduation au niveau de la surface du liquide.

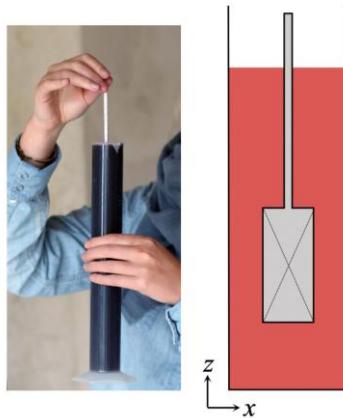


Figure 1 : photo (à gauche) et schéma (à droite) d'un mustimètre

1. Reproduire le schéma de la figure 1 et représenter le poids et la poussée d'Archimède qui s'appliquent sur le mustimètre. Expliquer l'origine physique de la poussée d'Archimède.

Le densimètre électronique (figure 2) est un appareil plus moderne, fiable et rapide, bien que plus coûteux. Son principe de fonctionnement est basé sur la mesure de la fréquence propre de vibration d'un tube en forme de boucle appelé « diapason » dans lequel on injecte le fluide à étudier fréquence qui dépend notamment de la masse volumique du fluide injecté.

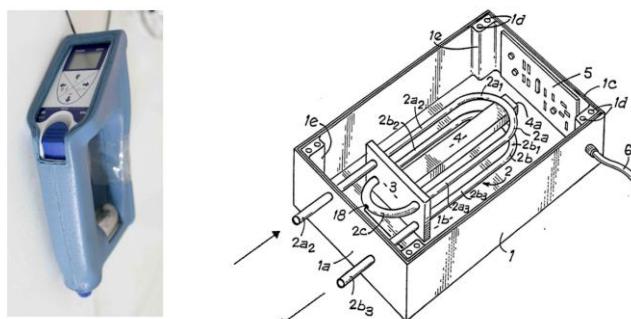


Figure 2 : densimètre (à gauche) et capteur de vibration (à droite). Le fluide est injecté en $2a_2$ et ressort en $2b_3$.

Dans ce problème, on modélise les vibrations du diapason du capteur du densimètre électronique et on détaille le principe de la mesure de masse volumique avec cet appareil. Pour modéliser le mouvement de vibration du diapason, on considère le système masse-ressort schématisé figure 3. Une enceinte creuse de masse m_e est liée à un ressort de raideur k et de longueur à vide ℓ_0 . Cette enceinte contient un volume V du fluide (air, eau, moût, vin...) dont on cherche à mesurer la masse volumique ρ . Elle est supposée glisser sans frottement sur une surface horizontale et évolue dans un champ de

pesanteur \vec{g} uniforme. Le système, constitué de l'enceinte et du fluide qu'elle contient, est assimilé à un point matériel M de masse m . L'étude mécanique du problème est réalisée dans le référentiel terrestre supposé galiléen auquel on associe un repère cartésien plan (Oxz) avec O l'extrémité fixe du ressort.

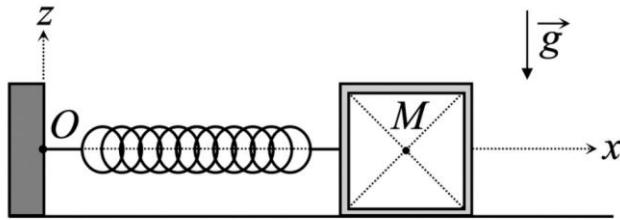


Figure 3 : modèle analogique du diapason

2. Exprimer la masse m du système en fonction de m_e , ρ et V .
3. En utilisant le principe fondamental de la dynamique, établir l'équation différentielle vérifiée par l'abscisse $x(t)$ repérant la position du point matériel M puis identifier la pulsation propre de cet oscillateur ω_0 .
4. Montrer alors que la masse volumique du fluide contenu dans l'enceinte peut se mettre sous la forme : $\rho = A \cdot T_0^{-2} - B$, où T_0 est la période propre de l'oscillateur et A et B des constantes indépendantes du fluide présent dans l'enceinte. Exprimer A et B en fonction de m_e , k et V .

Dans le capteur à vibration équipant les densimètres électroniques, le diapason est mis en vibration par une excitation électromagnétique sinusoïdale de pulsation ω . Pour en rendre compte, on considère maintenant que le point M est soumis à une force supplémentaire :

$$\vec{F} = F_{ex} \cos(\omega t) \vec{u}_x$$

avec F_{ex} une constante homogène à une force. On pose $X(t) = x(t) - \ell_0$ l'écart par rapport à la position d'équilibre. On étudie alors les oscillations forcées de l'oscillateur harmonique.

5. Montrer que la nouvelle équation du mouvement vérifiée par $X(t)$ est :

$$\ddot{X} + \omega_0^2 X = \frac{F_{ex}}{m} \cos(\omega t)$$

En régime sinusoïdal forcé, la forme des solutions est : $X(t) = X_m \cos(\omega t + \varphi)$.

6. Résoudre cette équation différentielle en exprimant l'amplitude des oscillations forcées X_m . Discuter du comportement du système quand il est excité à une pulsation ω proche de sa pulsation propre ω_0 . Identifier les insuffisances du modèle proposé.

Avant d'utiliser le densimètre électronique, il est nécessaire de procéder à son étalonnage, ce qui revient à déterminer précisément les valeurs des constantes A et B . Pour cela, on utilise deux fluides de référence dont on connaît avec précision les masses volumiques à une température donnée. On obtient, à 20 °C, les résultats regroupés dans le tableau 1 ci-dessous.

| Fluide | Eau pure | Air sec |
|-----------------|---|---|
| Masse volumique | $\rho_1 = 984,7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\rho_2 = 1,204 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ |
| Période propre | $T_1 = 972,0 \mu\text{s}$ | $T_2 = 707,8 \mu\text{s}$ |

Tableau 1 : étalonnage du densimètre électronique

7. Exprimer les constantes A et B à partir des grandeurs ρ_1 , ρ_2 , T_1 et T_2 . Réaliser l'application numérique.

Maintenant que le densimètre électronique est étalonné, on peut l'utiliser pour mesurer la densité du moût après fermentation. Cette mesure permet, à l'aide de la table fournie dans les données, d'évaluer le titre alcoométrique volumique du futur vin. On a reproduit, figure 4 ci-dessous, la réponse fréquentielle du diapason à l'excitation imposée par le densimètre, c'est-à-dire la courbe représentant l'amplitude des oscillations forcées X_m en fonction de la fréquence d'excitation.

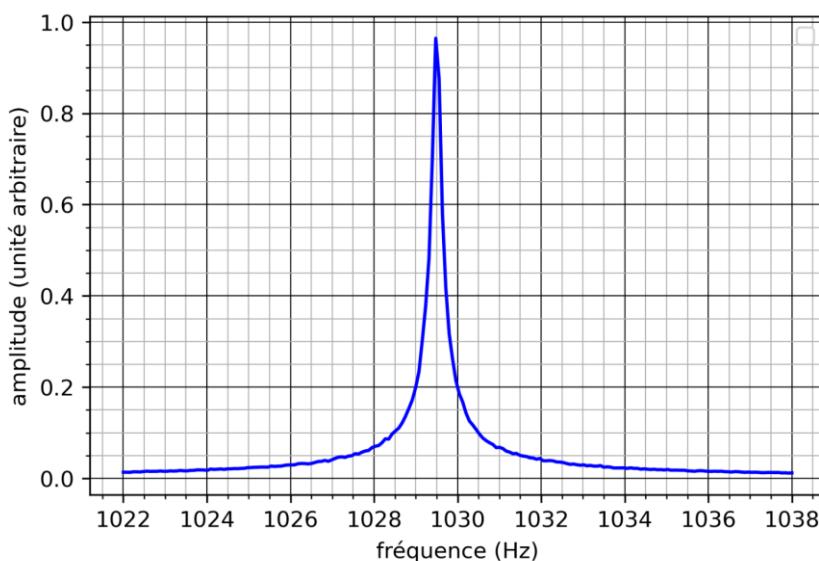


Figure 4 : réponse fréquentielle du densimètre électronique contenant du moût

Le titre alcoométrique volumique (TAV), aussi appelé degré alcoolique, est la proportion volumique d'éthanol dans une boisson alcoolisée. C'est le rapport, exprimé en %vol, du volume d'éthanol contenu dans le mélange au volume total du mélange, à la température de 20 °C. Le tableau 2 donne la correspondance entre le TAV et la masse volumique d'une boisson alcoolisée.

| TAV (%vol) | ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) | TAV (%vol) | ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) | TAV (%vol) | ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) |
|------------|--|------------|--|------------|--|
| 0 | 998,2 | 5,0 | 991,1 | 10,0 | 984,7 |
| 0,5 | 997,4 | 5,5 | 990,4 | 10,5 | 984,1 |
| 1,0 | 996,7 | 6,0 | 989,7 | 11,0 | 983,5 |
| 1,5 | 996,0 | 6,5 | 989,1 | 11,5 | 982,9 |
| 2,0 | 995,2 | 7,0 | 988,4 | 12,0 | 982,3 |
| 2,5 | 994,5 | 7,5 | 987,8 | 12,5 | 981,8 |
| 3,0 | 993,8 | 8,0 | 987,2 | 13,0 | 981,2 |
| 3,5 | 993,1 | 8,5 | 986,5 | 13,5 | 980,6 |
| 4,0 | 992,4 | 9,0 | 985,9 | 14,0 | 980,1 |
| 4,5 | 991,7 | 9,5 | 985,3 | 14,5 | 979,5 |

Tableau 2 – Table de correspondance d'alcoolémie volumique

8. Évaluer le titre alcoolémique (TAV) du vin susceptible d'être obtenu avec le moût testé en détaillant les étapes de la résolution.

Problème n°2 : étude d'un oscillateur mécanique

Les deux parties sont indépendantes. Au sein de chaque partie, les questions sont largement indépendantes.

Partie A : oscillateur vertical

On considère un ressort de raideur k , de longueur à vide ℓ_0 et de longueur $\ell(t)$ à un instant t quelconque. Il est suspendu par son extrémité supérieure à un support fixe. À son extrémité inférieure est accroché un point matériel de masse m qui constitue le système d'étude. Le champ de pesanteur \vec{g} est uniforme.

L'axe (Oz) est descendant et son origine correspond à la position d'équilibre, lorsque le ressort est de longueur ℓ_{eq} (figure 1).

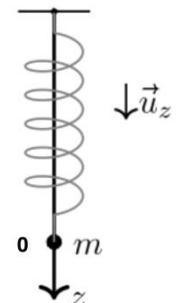


Figure 1

9. Établir la relation entre $\ell(t)$ et $z(t)$.
10. Exprimer l'énergie potentielle du système $E_p(z)$
11. En déduire la longueur à l'équilibre ℓ_{eq} .
12. A l'aide des questions précédentes, établir l'équation différentielle vérifiée par $z(t)$ et l'écrire sous la forme $\ddot{z} + \omega_0^2 z = 0$.

A l'état initial, le ressort est étiré d'une longueur $\ell(t=0) = L$ et est lâché sans vitesse initiale.

13. Résoudre l'équation différentielle vérifiée par $z(t)$.
14. Donner une condition à imposer à L pour que la masse ne heurte pas le support où elle est suspendue. Exprimer cette condition en fonction de k , ℓ_0 , m et g .

Partie B : oscillateur horizontal

La masse m est maintenant astreinte à se déplacer, sans frottement, horizontalement sur une glissière qui se confond avec l'axe ($O'x$). On note ℓ_c la distance OO' . Le ressort est de raideur k , sa longueur à vide ℓ_0 est strictement supérieure à ℓ_c .

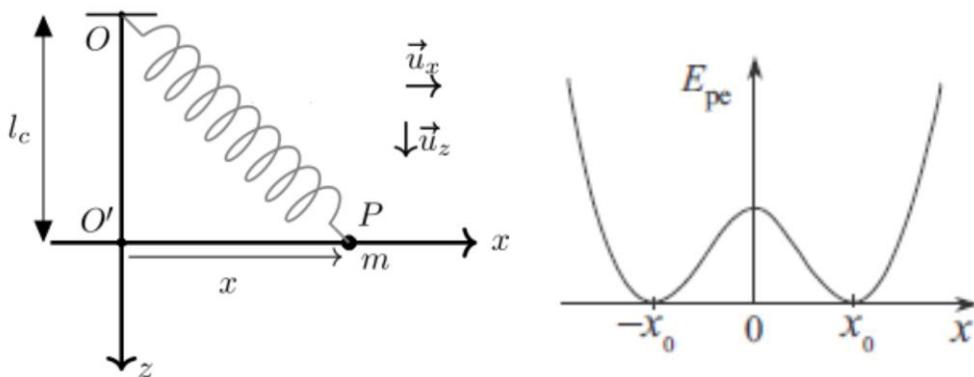


Figure 2 : oscillateur horizontal (à gauche) et représentation de l'énergie potentielle $E_p(x)$ de la masse en fonction du paramètre de position x .

15. Exprimer l'énergie potentielle du système $E_p(x)$.
16. Montrer qu'il existe trois positions d'équilibre et exprimer les abscisses d'équilibre x_{eq} associées.

La masse est étirée de sorte à ce que son abscisse soit supérieure à x_0 (figure 2).

17. Donner une condition sur l'énergie mécanique initiale pour que la masse oscille autour de la position d'équilibre $x_{\text{éq}} = x_0$. Exprimer cette énergie mécanique en fonction, entre autres, de k , ℓ_0 et ℓ_c .
18. La masse est lâchée sans vitesse initiale. On note $x_{0,\text{max}}$, l'élargissement initial maximale du ressort garantissant un mouvement d'oscillation de la masse autour de la position d'équilibre $x_{\text{éq}} = x_0$.

Montrer comment trouver $x_{0,\text{max}}$ graphiquement puis, à l'aide d'un calcul, montrer que

$$x_{0,\text{max}} = \sqrt{4\ell_0^2 - 2\ell_0\ell_c}.$$

L'équation différentielle du mouvement vérifiée par $x(t)$ a été établie et résolue pour deux conditions initiales (figure 3) avec $m = 300 \text{ g}$, $k = 2,96 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, $\ell_0 = 1,0 \text{ m}$ et $\ell_c = 0,20 \text{ m}$.

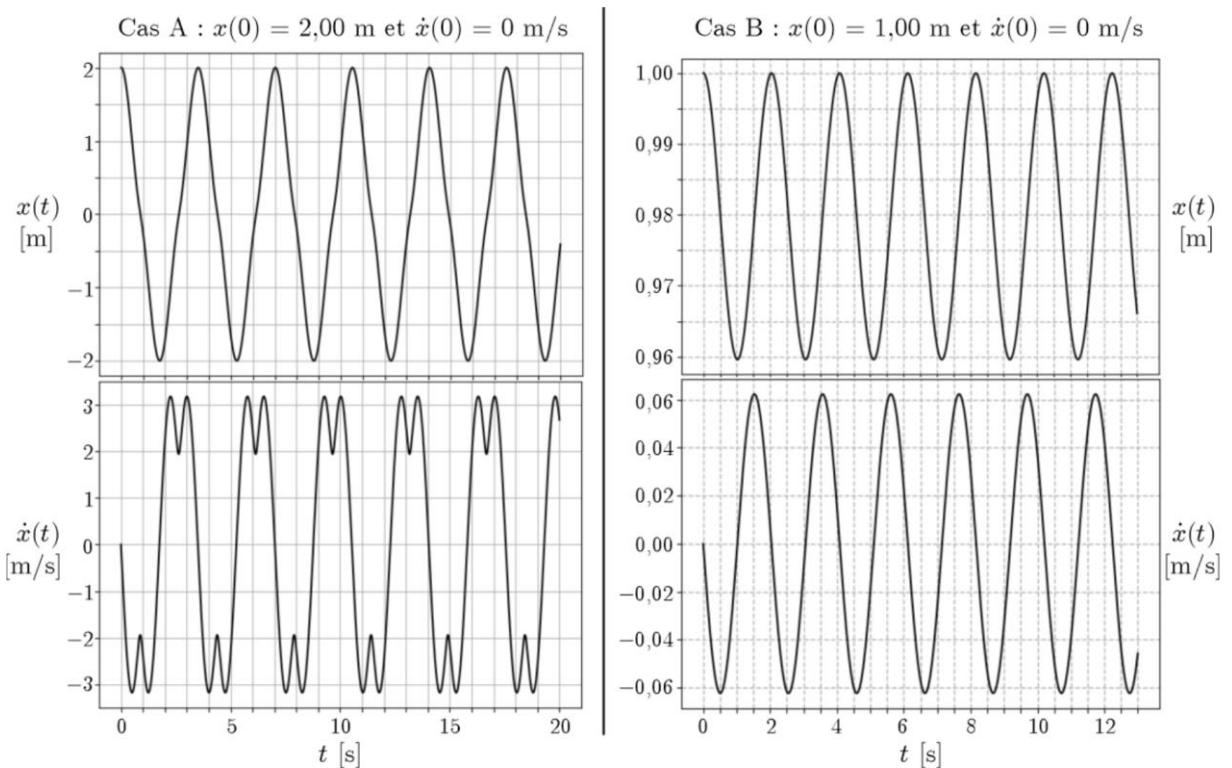


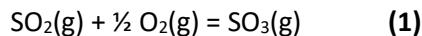
Figure 3 : représentation de la position $x(t)$ et de la vitesse $\dot{x}(t)$ pour deux conditions initiales (cas A et cas B). Pour chaque condition initiale, $x(0)$ et $\dot{x}(0)$ désignent respectivement l'abscisse initiale et la vitesse initiale de la masse.

Dans ces expériences, $x(0) > x_0$.

19. Préciser, en justifiant, pour quelles conditions initiales (A ou B), l'oscillateur ne peut pas être considéré comme harmonique.
20. Réaliser l'application numérique pour $x_{0,\text{max}}$. Décrire alors le mouvement de la masse pour chaque condition initiale.

Problème n°3 : trioxyde de soufre

L'étape clé de la synthèse de l'acide sulfurique consiste en l'oxydation en phase gaz du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par le dioxygène. Cette transformation est réalisée à une pression proche de la pression atmosphérique.



L'enthalpie standard de cette réaction, indépendante de la température, est égale à :

$$\Delta_r H^0 = -94,6 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$$

21. Déterminer la variance du système chimique soumis à l'équilibre (1) dans le cas général. Interpréter la valeur obtenue.
22. Déterminer la variance à l'équilibre dans le cas particulier où la pression et la température sont fixées et où par ailleurs, le dioxyde de soufre et le dioxygène sont introduits initialement dans des proportions stœchiométriques.

I/ Influence de la température T et de la pression P sur la composition à l'équilibre

L'objectif de cette partie est d'étudier l'optimisation de la synthèse de $SO_3(g)$ par modification de la température et de la pression. Un mélange gazeux initial contenant du dioxyde de soufre, du dioxygène et éventuellement du diazote passe sur quatre lits successifs de catalyseur. On étudie ici le fonctionnement du premier lit. On envisage dans un premier temps la situation où l'état d'équilibre thermodynamique est atteint à la sortie du premier lit. Le milieu réactionnel ne contient initialement que du dioxyde de soufre et du dioxygène en proportions stœchiométriques. On donne ci-dessous un graphique représentant l'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour différentes pressions.

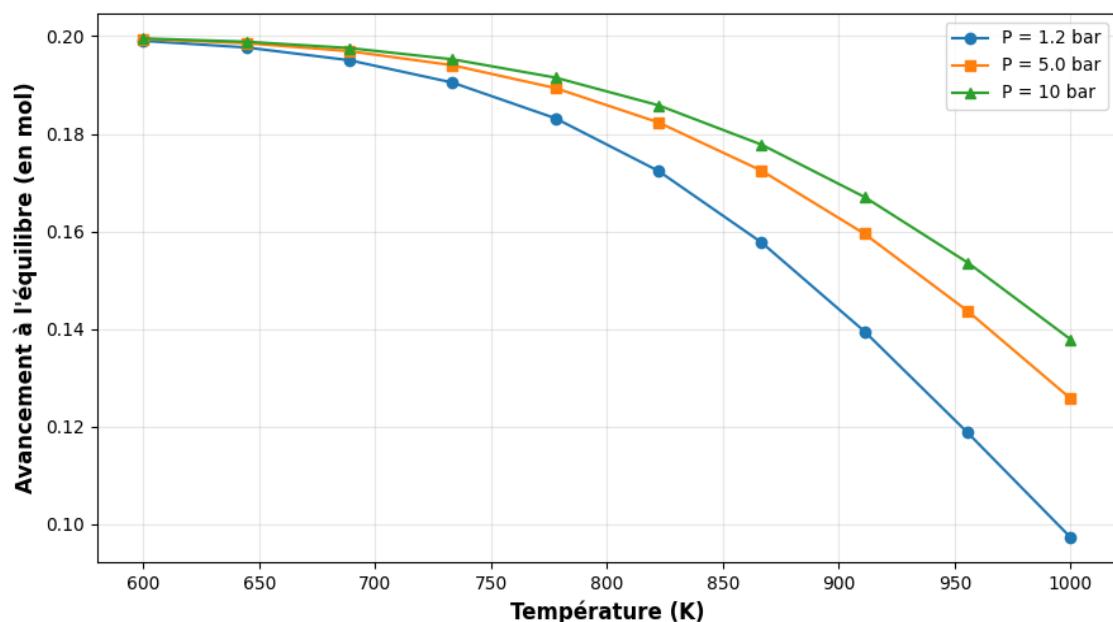


Figure 1 : Avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système contenant initialement 1,0 mol de $SO_2(g)$ et 0,5 mol de $O_2(g)$

- 23.** Indiquer, à partir des courbes, si une augmentation isotherme de la pression constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse du trioxyde de soufre.
- 24.** Indiquer, à partir des courbes si une augmentation isobare de la température constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse du trioxyde de soufre. Justifier alors la nécessité d'utiliser un catalyseur pour réaliser cette synthèse.

On se propose de justifier ces résultats. Pour cela, on envisage un système initialement à l'équilibre thermodynamique (état noté *état a*), à la température T, à la pression P, contenant du dioxyde de soufre gazeux SO₂(g), du dioxygène gazeux O₂(g) et du trioxyde de soufre gazeux SO₃(g).

- 25.** 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° = 1 bar.
- 26.** Sans modifier la composition du système, on élève la pression de façon isotherme : on note alors l'état obtenu juste après perturbation *état b*. Indiquer en justifiant votre réponse dans quel sens le système évolue après élévation de la pression.
- 27.** Rappeler la relation de Van't Hoff. En déduire le sens d'évolution de la constante d'équilibre K° lors d'une augmentation de température.
- 28.** Indiquer en justifiant votre réponse dans quel sens le système évolue après élévation de la température.

II/ Étude d'un cas particulier

Un mélange gazeux initial contenant du dioxyde de soufre, du dioxygène et du diazote passe sur quatre lits successifs de catalyseur. On étudie le fonctionnement du premier lit. On définit le taux d'avancement τ_{SO₃} :

$$\tau_{SO_3} = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2,initial}}$$

On cherche à déterminer le taux d'avancement à l'état final pour cette transformation effectuée sur le premier lit de catalyseur. La température à la sortie du premier lit est 876 K et à cette température la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction est K° = 9,54. Pour cela on utilise le code python fournit dans l'annexe page 10.

- 29.** Recopier et compléter les lignes 18 et 26 du code Python fourni en annexe page 9. On utilisera les notations introduites entre les lignes 8 et 14 du code.
- 30.** Parmi les figures représentées sur la figure 2, indiquer celle qui correspond à l'exécution du programme fourni dans l'Annexe dans le cas considéré ici. Justifier votre réponse.
- 31.** Donner la valeur du taux d'avancement à l'état final et en déduire les quantités de matière des différents gaz à la sortie du premier lit.

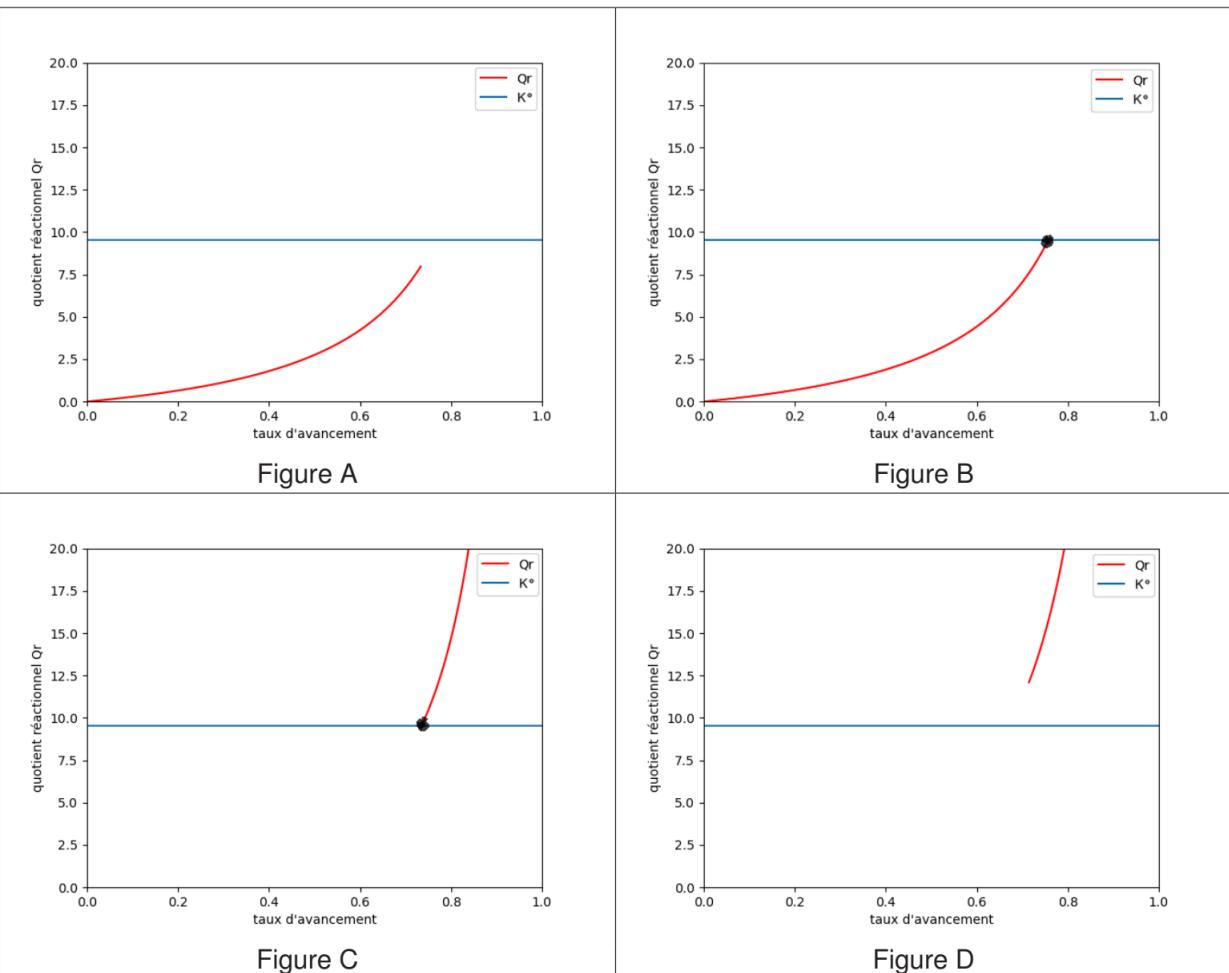


Figure 2 : Courbes représentant l'évolution du quotient réactionnel Q_r et de la constante d'équilibre K° en fonction du taux d'avancement. La ligne horizontale sur chacune des figures correspond à l'évolution de la constante d'équilibre K° en fonction du taux d'avancement.

Annexe

```
1 # Importer la fonction logarithme et le tracé de courbe
2 import math
3 import matplotlib.pyplot as plt
4
5 # Position du problème
6 # On cherche l'état final pour une transformation modélisée par
7 # la réaction d'équation S0_2(g) + 1/2 O_2(g) = S0_3(g)
8 n0= 1          # Quantité de matière de gaz à l'entrée n0 en mol
9 nS02_0=0.09*n0 # mol
10 nO2_0=0.12*n0 # mol
11 nS03_0=0       # mol
12 nN2=0.79*n0   # mol
13 P=1.2          # bar
14 K = 9.54
15
16 # Fonction quotient réactionnel en fonction de l'avancement noté x
17 def Qr(x):
18     return (??????????)
19
20 # Fonction taux d'avancement
21 def alpha(x):
22     return((nS03_0+x)/(nS02_0))
23
24 # Intervalle de définition de l'avancement
25 xi = 0          # avancement initial
26 ximax= min(???????) # avancement maximal
27 Q = Qr(xi)      # quotient réactionnel initial
28 dx = 1e-3
29 x=[]
30 y=[]
31
32 # Comparaison de K et Qr
33 if Q < K :
34     while Q < K and xi < ximax :
35         t=alpha(xi)
36         x.append(t)
37         y.append(Q)
38         xi=xi+dx
39         Q = Qr(xi)
40
41 elif Q > K :
42     while Q > K and xi >0 :
43         t=alpha(xi)
44         x.append(t)
45         y.append(Q)
46         xi=xi-dx
47         Q = Qr(xi)
48
49 else :
50     print("Le système est initialement à l'équilibre")
51
52 # Visualisation graphique
53 plt.plot(x,y,"r-", label="Qr")
54 plt.xlabel("taux d'avancement")
55 plt.ylabel("quotient réactionnel Qr")
56 plt.ylim(0,20)
57 plt.xlim(0,1)
58 plt.axhline(y=K, label="K")
59 plt.legend()
60 plt.show()
```

Problème n°4 : autour du phénol

I. Dosage acido-basique du phénol

Données :

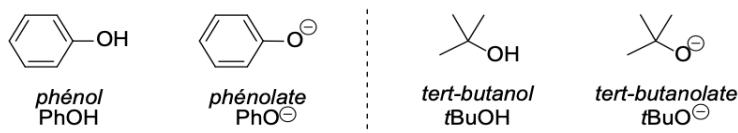
Masse molaire du phénol : $94,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse molaire du *tert*-butanol : $74,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

pK_a (phénol/phénolate) = 9,9 (à 298 K)

pK_a (*tert*-butanol/*tert*-butanolate) = 16,5 (à 298 K)

32. Proposer une explication pour interpréter la différence de valeur entre le pK_a du couple phénol/phénolate et celui du couple *tert*-butanol/*tert*-butanolate.



Un flacon contenant un mélange de *tert*-butanol et de phénol est retrouvé, dont on ne connaît pas la proportion de chacun des constituants. Le mélange est parfaitement soluble dans l'eau. Afin de déterminer la teneur en phénol du mélange, on dilue $m = 100 \text{ g}$ du mélange issu du flacon de sorte à obtenir une solution aqueuse de $V = 1,00 \text{ L}$. Un volume de $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution mère est dosé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) ; \text{HO}^-(\text{aq})$) à $C_{\text{soude}} = 0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

33. Écrire l'équation de la réaction de dosage et justifier par un calcul de constante thermodynamique d'équilibre que seul le phénol est dosé par la soude.

34. Déterminer la concentration en quantité de matière (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) de phénol de la solution mère à partir de la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{soude versée}})$ obtenue ci-après (figure 1) :

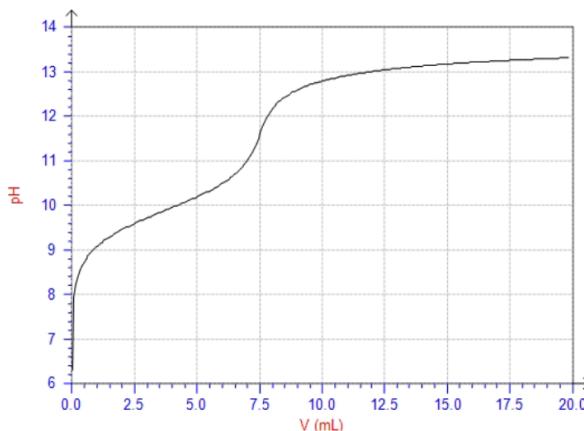
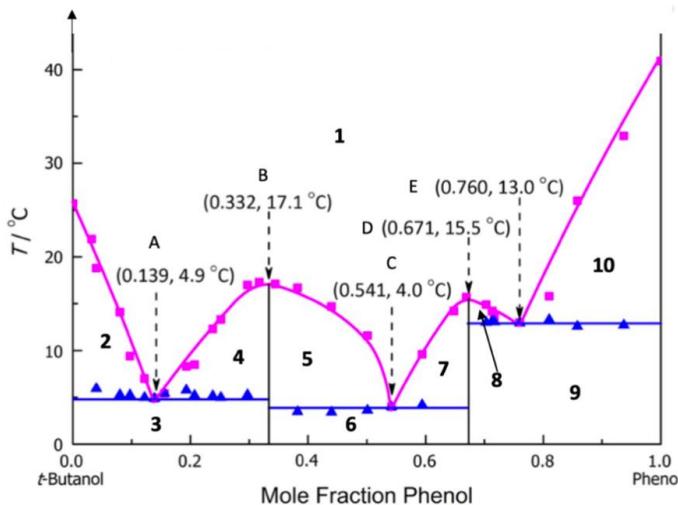


figure 1 : courbe de titrage de la solution contenant du phénol par une solution d'hydroxyde de sodium : $(\text{Na}^+(\text{aq}) ; \text{HO}^-(\text{aq}))$ à $C_{\text{soude}} = 0,500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

35. Calculer la masse de phénol contenue dans le mélange initial phénol/*tert*-butanol issu du flacon et en déduire la fraction massique de phénol noté w_p contenu dans ce flacon. Montrer alors que la fraction molaire correspondante en phénol vaut : $x_p = 0,31$.

II. Étude d'un diagramme binaire phénol/*tert*-butanol

Dans le but de séparer le phénol du *tert*-butanol dans le mélange précédent (pour lequel la fraction molaire en phénol est égale à $x_p = 0,31$), on consulte le diagramme de phase solide-liquide à la pression atmosphérique ci-après. Il est reporté en abscisse la fraction molaire en phénol (« *Mole Fraction Phenol* ») et en ordonnées la température T en °C. La fraction molaire en phénol sera notée x_p , et celle en *tert*-butanol x_t .



36. Donner le nom des points A, C et E.

37. Identifier les composés B et D en proposant une formule $(\text{phénol})_n(\text{tert-butanol})_m$ avec n et m entiers les plus petits.

Par la suite, ces composés sont appelés B et D en référence aux points du diagramme.

38. Identifier la nature des phases 1, 5, 6 et 7. Utiliser éventuellement les abréviations B et D.

Pour la suite, on considère un mélange de fraction molaire $x_p = 0,31$ et de quantité de matière totale $n_{tot} = 1,25 \text{ mol}$.

39. Donner la température à partir de laquelle le mélange initialement à 20°C commence à se solidifier. Indiquer le composé solide qui se forme.

40. a. Représenter l'allure de la courbe de refroidissement du mélange de 25°C à 5°C. Les températures caractéristiques apparaîtront sur la courbe. Préciser les phénomènes se produisant aux différents points particuliers de la courbe ainsi que la composition du mélange dans chacune des portions de courbe.

b. Justifier la présence d'un palier de température sur la courbe précédente en déterminant la variance du système.

41. Le mélange est refroidi jusqu'à une température de 10°C. Calculer la quantité de matière puis la masse de chaque espèce dans chacune des phases du système.

42. Indiquer s'il est possible de séparer le *tert*-butanol et le phénol du mélange par cristallisation fractionnée. Justifier.

Fin du sujet